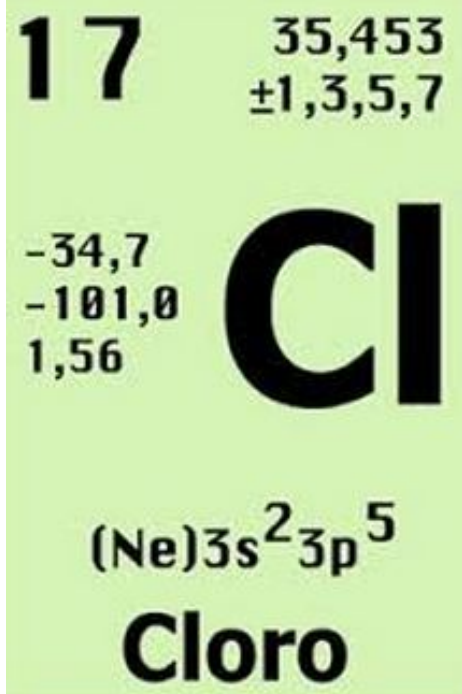


GUÍA OPERATIVA

ACTUACIONES CON CLORO PARA BOMBEROS



V1 - 2019

Autores © 2019

Miguel Albaladejo Pomares
Mario Núñez Sanz
Borja González Amarante
Carlos Castro Mera
Carlos Jesús Artero César

S.E.I. Ayuntamiento de Leganés.
S.C.I. Ayuntamiento de Albacete.
S.C.I.S. Ayuntamiento de Torrelavega.
S.P.E.I.S. Ayuntamiento de Narón.
C.E.I.S. Levante Almeriense.

Colaboradores:

José Antonio Marín Ayala
Enrique Martínez Pavón

Consorcio de Bomberos Región de Murcia.
Bomberos Ciudad de Madrid

Este trabajo es el resultado del GT11 en la que se han elaborado la Guía Operativa de intervenciones con cloro para bomberos y la Guía Operativa de intervenciones con amoniaco para bomberos.

Agradecimientos:

A Ercros S.A y Eurochlorpor sus opiniones, comentarios y aportaciones, así como a todos los grupos de trabajo del WS de Riesgos Tecnológicos,



PRÓLOGO

John Bardeen solía decir que “la ciencia es un esfuerzo de colaboración” y esta *Guía Operativa de actuaciones con cloro para bomberos*, es producto de ese esfuerzo desinteresado por parte del grupo GT 11, conformado por grandes profesionales y amigos como Miguel Albaladejo, Mario Núñez, Borja González, Carlos Castro y Carlos Jesús Artero, quienes consientes de los efectos potenciales del uso del cloro, han querido volcar sus conocimiento y años de experiencia en una guía que permita tener información especializada a la mano para los equipos de respuesta de bomberos en todo España y porque no, toda Iberoamérica.

Tras la lectura del último borrador, puedo afirmar con certeza y orgullo que el resultado ha sido exitoso y este es un material valioso, no solo para los bomberos, sino para cualquier profesional de la industria que desee adentrarse en un mejor conocimiento de las propiedades del cloro, su utilidad en la industria y la vida cotidiana, así como sus peligros y métodos de actuación frente a potenciales riesgos.

Al respecto, quiero felicitar a los miembros del GT 11 por acercar parte de la ciencia con un lenguaje empático y sencillo, contribuyendo a desterrar el mito soberbio de dificultad y complejidad que encierra la ciencia. Decía Einsein que “la mayoría de las ideas fundamentales de la ciencia son esencialmente sencillas y por regla general pueden ser expresadas en un lenguaje comprensible para todos”, enhorabuena, vuestra *Guía Operativa de actuaciones con cloro para bomberos* ha logrado este objetivo.

Finalmente, los invito a hacer una franca lectura de esta guía como reflejo de vuestra preocupación y deseos de actualización permanente para servir con pertinencia e idoneidad en los casos que así lo requieran. No hay nada más perjudicial que actuar en desconocimiento y como profesionales trabajando con y para personas, es esencial mantener nuestro espíritu activo y ávido de nuevo conocimiento.

Si está en tus manos esta guía, tras su lectura, recomiéndasela a alguien más, tal vez estés previniendo y/o brindando una herramienta valiosa que salvaguarde la integridad física de alguien más.

*HME José Zea Agüero
Presidente del Centro de
Información Química (CINQUI), Perú*

CONTENIDOS

	<u>Página.</u>
1. INTRODUCCIÓN	6
2. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL CLORO	10
3. OBTENCIÓN DE CLORO A NIVEL INDUSTRIAL	30
3.1. <i>Tecnología de mercurio</i>	33
3.2. <i>Tecnología de diafragma</i>	34
3.3. <i>Tecnología de membrana</i>	35
4. ALMACENAMIENTO	37
4.1. <i>Generalidades</i>	37
4.2. <i>Almacenamiento en depósitos móviles</i>	41
4.3. <i>Almacenamiento en depósitos semi-móviles</i>	42
4.4. <i>Almacenamiento en recipientes fijos</i>	44
4.5. <i>Materiales de construcción</i>	46
5. TRANSPORTE	50
5.1. <i>Transporte de cloro por tubería</i>	50
5.2. <i>Transporte por carretera</i>	51
5.3. <i>Transporte por ferrocarril</i>	54
6. SEÑALIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN	59
6.1. <i>Sistema Globalmente Armonizado</i>	59
6.2. <i>Identificación de botellas de gas para el transporte</i>	63
6.3. <i>Identificación de tuberías</i>	64
6.4. <i>Identificación y señalización durante el transporte por carretera y ferrocarril</i>	54
7. INSTALACIONES HABITUALES QUE USAN CLORO	67
8. DETECCIÓN Y MEDIDA DE CLORO	73
8.1. <i>Tubos colorimétricos</i>	78
8.2. <i>Detección de cloro mediante sensores electroquímicos</i>	80
8.3. <i>Detección de cloro por fotoionización (PID)</i>	82
9. GENERALIDADES SOBRE INTERVENCIONES CON CLORO Y DISPERSIÓN DE LA NUBE	89
10. TÉCNICAS DE INTERVENCIÓN	93
10.1. <i>Zonificación y distancias de seguridad</i>	93
10.2. <i>Protección personal</i>	95
10.3. <i>Técnicas de intervención con cloro</i>	99
10.3.1. <i>Actuaciones sobre el agente químico</i>	100
10.3.2. <i>Actuaciones sobre el continente</i>	109
10.4. <i>Descontaminación</i>	120
10.5. <i>Primeros auxilios</i>	123
11. BIBLIOGRAFÍA	125

1 INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

El cloro es uno de los elementos químicos más importantes para la sociedad debido a la variedad de utilidades que tiene, no solo en procesos industriales sino también en la vida cotidiana de los ciudadanos. Debido a su alta reactividad no se encuentra de manera aislada en la naturaleza, sino unido a otros elementos. Productos habituales de uso común como el sulfamán, lejía, tuberías de PVC, CD's, siliconas, chalecos antibalas, envases, etc., contienen cloro en su composición; pero también el cloro es utilizado en gran cantidad de procesos industriales para obtener productos que en su composición final no tienen cloro en su estructura, como es el caso de la obtención de gasolina, tratamiento de agua potable, control de plagas, etc.

El cloro se obtuvo por primera vez en el año 1774 por el químico sueco Carl Scheele mientras calentaba con ácido clorhídrico *pirolusita*, un mineral formado por dióxido de manganeso, obteniendo un gas verdoso soluble en agua que era capaz de reaccionar con los metales y blanquear el papel, aunque no pudo ser identificado como elemento químico hasta 30 años después. El nombre de "cloro" se le atribuye al científico inglés Humphrey Davy, y deriva de la palabra griega "Klorós" que significa verde, debido a su color característico. El primer líquido comercial a base de cloro fue el agua de Javelle, en Francia, empleado para blanquear la ropa. En Gran Bretaña, Humphry Davy, en 1810, demostró que el cloro era un elemento químico con propiedades blanqueantes, por lo que se comenzó a utilizar en la industria textil y papelera. Los primeros datos que se tienen del almacenaje de cloro en recipientes a presión son de 1890, en Alemania.

Fue en el año 1900 donde comienza la producción de cloro utilizando técnicas de electrolisis, de tal forma que en 1913 se empezó a producir cloro en Estados Unidos con fines de purificación y desinfección de aguas.

El cloro es uno de los elementos más comunes en la naturaleza: se han podido identificar más de 700¹ compuestos que existen de manera natural y que contienen este elemento y continúa con una tendencia creciente. Los océanos, los incendios forestales, los volcanes, las bacterias, los hongos, las plantas y los organismos marinos son las principales fuentes naturales de los productos organoclorados.

Pero es precisamente debido a su reactividad y propiedades fisicoquímicas que el cloro presenta ciertos peligros para la salud y el medio ambiente, pues es un gas irritante y corrosivo que a ciertas concentraciones puede provocar daños irreversibles e incluso la muerte. Es por esto que el cloro se produce, almacena y transporta bajo estrictas medidas de seguridad para minimizar cualquier tipo de accidente.

¹ EuroChlor 94/012011. Datos clave sobre el cloro.

A pesar de que el cloro hoy en día se le relaciona principalmente con su acción depuradora y desinfectante de aguas, no siempre se ha utilizado como un producto beneficioso para la industria, laboratorio o la vida cotidiana de las personas; y así, en 1915, el ejército alemán se aprovechó de las propiedades tóxicas del cloro y lo utilizó como arma de guerra en la batalla de Ypres (Bélgica), donde se utilizaron unas 150



toneladas de cloro en 6000 cilindros de gas y que produjeron 800 soldados muertos y cerca de 3000 incapacitados. El químico alemán Fritz Haber fue el padre de esta forma de *guerra química* en el campo de batalla, el mismo que sintetizó el amoníaco a partir del nitrógeno del aire y que le hizo acreedor del Nobel de química en 1918. Recientemente el cloro también ha sido utilizado como un

agente de guerra para causar destrucción en la ciudad siria de Al Latamina en 2017.

Se puede decir que en la actualidad existe una gran dependencia del cloro a nivel mundial y a su vez un gran debate desde el punto medioambiental a partir de que en 1962 se publicara el libro "*primavera silenciosa*" y en el que se advertía de la amenaza y de las devastadoras consecuencias ecológicas por el uso masivo de hidrocarburos policlorados persistentes e insecticidas como el DDT, Dieldrin o similares.

En estos últimos años el uso del cloro se ha extendido mucho, pero el control de las botellas (cilindros) usados ha escapado en muchos casos a las regulaciones legislativas siendo habitual encontrarlos en chatarrerías, lugares enterrados, etc., convirtiéndose entonces en un problema que hay que tratar y que, por lo general, toca de lleno, al menos en primera instancia, a los servicios de bomberos.

La situación en España, tras la aprobación de la normativa que prohíbe el uso de tecnología de mercurio es la siguiente: de las nueve plantas de producción de cloro que había en 2017, han cerrado cuatro, debido a las nuevas medidas legislativas sobre impacto ambiental que ha impuesto la Unión Europea sobre aquellas industrias de producción de cloro que utilizan la tecnología de mercurio; a éstas, la Unión Europea les obliga a cambiar la tecnología por una más limpia, como puede ser la de membrana.

Las cuatro plantas que en la actualidad sí han llevado a cabo la transformación en sus procesos de producción a tecnologías más limpias son las de *Química del Cinca* en Monzón, *Ercros* en Sabiñánigo, *Electroquímica de Hernani* en la localidad guipuzcoana y la fábrica de *Ercros* en Vilaseca. En la mayoría de ellas se han llevado a cabo, además, ampliaciones de capacidad:

Situación de las 5 plantas de producción de cloro en España en 2018



El cloro interviene en el proceso de fabricación del 60% de los productos de química básica, que supone un valor para la economía española de más de 26000 millones de euros anuales. El cloro también es usado como materia prima en otros importantes sectores: en la formulación del 96% de los productos fitosanitarios, en el 85% de los productos farmacéuticos, en el 40% de los plásticos y en el 25% de los equipos médicos. El 98% del agua potable en el mundo occidental se desinfecta con cloro.

La industria del cloro tiene un gran peso en la economía española. Las plantas de producción de cloro y sus derivados proporcionan empleo directo a unas 500 personas, en tanto que los puestos de trabajo generados por la actividad económica de la industria química española relacionada con el cloro se elevan a 160.000. La capacidad total de producción de cloro en las cinco plantas que actualmente funcionan en España es de 295.000 toneladas anuales.

La capacidad total de los países de la Unión Europea se sitúa en 11 millones de toneladas. Alemania, con un 43% de la capacidad conjunta, es el mayor productor; seguida de Francia, con un 12%; Bélgica, con algo más del 8%; Holanda, con casi el 7%, Reino Unido con el 4% y España, con cerca del 2,5%.

2 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DEL CLORO



2. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL CLORO

El cloro es un elemento que se encuentra ubicado en el grupo VIIA de tabla periódica, en su parte derecha y perteneciendo a la familia de los halógenos (del griego *halos*, sal + *gennao*, formar o engendrar; literalmente formadores de sales), donde se encuentra junto a otros elementos como el Flúor, Bromo o Iodo. El hecho de encontrarse en la familia de los halógenos implica que va a haber una cierta similitud entre todos ellos. La configuración electrónica va a condicionar muchas de sus propiedades, comportamiento y reactividad, disminuyendo esta última conforme se desciende por la columna dentro del grupo.

Tabla Periódica de los Elementos

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A										
1 H 1.00794 Hidrógeno	2 He 4.002602 Helio																
3 Li 6.941 Litio	4 Be 9.012182 Berilio	5 B 10.811 Boro	6 C 12.0107 Carbono	7 N 14.0067 Nitrógeno	8 O 15.999 Oxígeno	9 F 18.9984032 Flúor	10 Ne 20.1797 Neón										
11 Na 22.989769 Sodio	12 Mg 24.3050 Magnesio	13 Al 26.9815386 Aluminio	14 Si 28.0855 Silicio	15 P 30.973762 Fósforo	16 S 32.065 Azufre	17 Cl 35.453 Cloro	18 Ar 39.948 Argón										
19 K 39.0983 Potasio	20 Ca 40.078 Calcio	21 Sc 44.955912 Escandio	22 Ti 47.867 Titanio	23 V 50.9415 Vanadio	24 Cr 51.9961 Cromo	25 Mn 54.938045 Manganeso	26 Fe 55.845 Hierro	27 Co 58.933195 Cobalto	28 Ni 58.6934 Níquel	29 Cu 63.546 Cobre	30 Zn 65.38 Zinc	31 Ga 69.723 Galio	32 Ge 72.64 Germanio	33 As 74.92160 Arsénico	34 Se 78.96 Selenio	35 Br 79.904 Bromo	36 Kr 83.798 Kriptón
37 Rb 85.4678 Rubidio	38 Sr 87.62 Estroncio	39 Y 88.90585 Itrio	40 Zr 91.224 Zirconio	41 Nb 92.90638 Niobio	42 Mo 95.96 Molibdeno	43 Tc 98 Tecnecio	44 Ru 101.07 Rutenio	45 Rh 102.90550 Rodio	46 Pd 106.42 Paladio	47 Ag 107.8682 Plata	48 Cd 112.411 Cadmio	49 In 114.818 Indio	50 Sn 118.710 Estado	51 Sb 121.760 Antimonio	52 Te 127.60 Telurio	53 I 126.90447 Yodo	54 Xe 131.293 Xenón
55 Cs 132.9054519 Cesio	56 Ba 137.327 Bario	57-71 Lantánidos	72 Hf 178.49 Hafnio	73 Ta 180.94788 Tantalio	74 W 183.84 Wolframio	75 Re 186.207 Renio	76 Os 190.23 Osmio	77 Ir 192.217 Iridio	78 Pt 195.084 Platino	79 Au 196.966569 Oro	80 Hg 200.59 Mercurio	81 Tl 204.3863 Talio	82 Pb 207.2 Plomo	83 Bi 208.98040 Bismuto	84 Po [209] Polonio	85 At [210] Astatino	86 Rn [222] Radón
87 Fr [223] Francio	88 Ra [226] Radio	89-103 Actínidos	104 Rf [261] Rutherfordio	105 Db [261] Dubnio	106 Sg [263] Seaborgio	107 Bh [264] Bohrio	108 Hs [265] Hassio	109 Mt [266] Meitnerio	110 Ds [271] Darmstadtio	111 Rg [272] Roentgenio	112 Cn [285] Copernicio	113 Nh [284] Nihonio	114 Fl [289] Flerovio	115 Uup [288] Ununpentio	116 Lv [293] Livermorio	117 Uus [294] Ununseptio	118 Uuo [294] Ununoctio
Lantánidos	57 La 138.90547 Lantano	58 Ce 140.116 Cerio	59 Pr 140.90765 Praseodimio	60 Nd 144.242 Neodimio	61 Pm [145] Prometio	62 Sm 151.96 Samario	63 Eu 151.964 Europio	64 Gd 157.25 Gadolinio	65 Tb 158.92535 Terbio	66 Dy 162.500 Disprosio	67 Ho 164.93032 Holmio	68 Er 167.259 Erbio	69 Tm 168.93421 Tulio	70 Yb 173.054 Iterbio	71 Lu 174.9668 Lutecio		
Actínidos	89 Ac [227] Actinio	90 Th 232.03806 Torio	91 Pa 231.03688 Protactinio	92 U 238.02891 Uranio	93 Np [237] Neptunio	94 Pu [244] Plutonio	95 Am [243] Americio	96 Cm [247] Curcio	97 Bk [247] Berkelio	98 Cf [251] Californio	99 Es [252] Einstenio	100 Fm [257] Fermio	101 Md [258] Mendelevio	102 No [259] Nobelio	103 Lr [262] Lawrencio		
	Alcalino	Alcalinotérreo	Metales del bloque p	Halógeno	Gas noble												
	No metal	Metal de transición	Metaloides	Lantánidos	Actínidos												

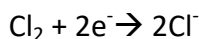
Como a todos los átomos de esta familia, al cloro le falta un electrón en su estructura para conseguir la configuración de gas noble y conseguir así completar su última capa de valencia y gozar de una mayor estabilidad, presentando por tanto la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Este tipo de configuración hace que el cloro sea un elemento muy electronegativo, pudiendo captar fácilmente un electrón para completar ese último nivel electrónico. De esta manera, el cloro formará enlaces iónicos y por lo tanto moléculas polares cuando se enlaza con átomos de signo contrario que son capaces de cederle ese electrón que le falta (NaCl, CaCl₂, etc.); sin embargo, el cloro en su estado natural se encuentra como una molécula diatómica formada a través de un tipo de enlace denominado covalente. En este caso los átomos de cloro no ceden ni aceptan electrones de su última capa de valencia para formar el enlace, sino que los comparten; de este modo, cada átomo de cloro queda rodeado de



ocho electrones (suyos y compartidos), con lo que adquiere la misma configuración electrónica de gas noble que el Argón.

Así, el cloro se presenta en la naturaleza como molécula diatómica (Cl₂), que, al ser homonuclear, no tiene polaridad eléctrica pues los dobletes electrónicos que constituyen el enlace están a la misma distancia de un átomo de cloro que del otro y por tanto la distribución de cargas es simétrica; se dice entonces que el Cl₂ presenta un enlace homopolar y es una molécula apolar. Posee un peso atómico de 35,453 u², un número atómico de 17, que representa el número de protones que contiene el núcleo de un átomo de cloro, siendo el peso molecular de 70,906 u³. Existen diferentes isótopos de cloro con masas de entre 32 y 40 u, pero los dos estables son 35-Cl y 37-Cl que se encuentran presentes en la naturaleza mientras que los demás son radiactivos.

El Cl₂, al igual que el resto de los elementos de su grupo, son excelentes agentes oxidantes; esto le proporciona al cloro una gran predisposición a las reacciones de oxidación-reducción.



A temperatura y presión atmosférica se encuentra en estado gaseoso; sin embargo, si se varían las condiciones de presión y/o temperatura puede llegar a licuar a -34,05°C⁴ e incluso a solidificar a -100,98°C a presión atmosférica, o licuarse también incrementando la presión, por ejemplo, a 6,8 bar a 20°C. El cloro líquido tiene un color ámbar claro, mientras que el cloro gas tiene un color más amarillento a baja concentración, tornándose en un amarillo verdoso cuando la concentración de cloro es alta. En función de la concentración, el cloro puede no ser visible si está por debajo de 25 ppm⁵; este hecho es relevante pues concentraciones que no hacen visible el cloro pueden ser superiores a índices de exposición laboral, y si bien pudiera ser detectado por el olfato, pues el U.O.⁶ se encuentra entre 0,02 y 0,2 ppm según NIOSH 1978, el uso de equipos de protección respiratoria de aire comprimido hace inviable la detección de cloro por este sentido. Se debe recordar que este umbral olfativo es un valor para el cual el 50% de la población expuesta sometidas al estudio perciben su olor, por lo que es únicamente un valor referencial.

Debido al peso molecular que presenta el cloro y a sus valores de densidad o gravedad específica, los vapores de cloro son aproximadamente 2,5 veces más pesados que el aire, por lo que tenderá a ocupar zonas bajas en caso de fuga o escape de gas. Por otro lado, la densidad o gravedad específica del cloro en forma líquida hace que este sea aproximadamente 1,5 veces más pesado que el agua por lo que se hundirá si se produce un vertido sobre una superficie acuosa. Estos datos hay que tomarlos con precaución pues varían de forma considerable con la temperatura.

² u. Unidad de masa atómica (IUPAC)

³ E. Wickers, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952)

⁴ W.F. Giaouque and T.M. Powell, J. Am. Chem. Soc. 61, 1970 (1939)

⁵ Chlorine Institute

⁶ U.O. – Umbral Olfativo

El cloro, al ser gas a temperatura ambiente, posee una gran fluidez, compresibilidad y tendencia a expandirse, siendo las fuerzas de cohesión entre sus moléculas prácticamente nulas. El estado de una masa gaseosa de cloro depende de tres variables principalmente: presión, volumen y temperatura, que no son independientes entre sí, sino que cada una de ellas es siempre función de las otras dos. El estudio experimental de los gases condujo a una serie de leyes que relacionan dichas tres variables, leyes que solo cumplen los denominados gases ideales o perfectos cuando:

- El volumen de sus partículas es nulo⁷.
- No existen fuerzas atractivas entre ellas.

Es evidente que el cloro no satisface estas dos condiciones, pero su comportamiento se aproxima al de los gases ideales o perfectos si la presión es muy baja y la temperatura alta (condiciones muy alejadas de la licuación), pudiendo hablar en este caso de leyes límite⁸.

Ley de Boyle- Mariotte: En todo proceso a temperatura constante (isotérmico) y en el que no hay intercambio de energía con el exterior (adiabático), el producto de la presión que ejerce una determinada masa gaseosa por el volumen que ocupa es constante.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$

Ley de Charles Gay-Lussac: En todo proceso a presión constante (isobárico), la variación del volumen de una determinada masa gaseosa con la temperatura es directamente proporcional al incremento de ésta y al volumen inicial del gas.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Ecuación de estado de los gases ideales o perfectos: Para n moles⁹ de un gas ideal, inicialmente en condiciones normales ($P_0 = 1 \text{ atm}$; $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$)

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

donde R , representa la constante de los gases perfectos y cuyo valor es:

$$R = 0,0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 62,4 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 8,3114 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 1,9872 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

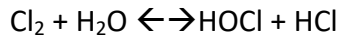
En general el cloro no presenta una buena solubilidad en agua ya que esta se ve influenciada por la formación de iones Cl^- , HClO y a relativamente bajas temperaturas (inferiores a $28,3^\circ\text{C}$) y presiones próximas a la atmosférica, la aparición de un hidrato ($\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) que precipita.

⁷ M.R.Fernández & J.F.Fidalgo. Química General

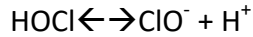
⁸ J.Catalá. Física General 1976.

⁹ Mol: Unidad de sustancia en el Sistema Internacional de medida equivalente a $6,02214076 \times 10^{23}$ unidades elementales, según IUPAC.

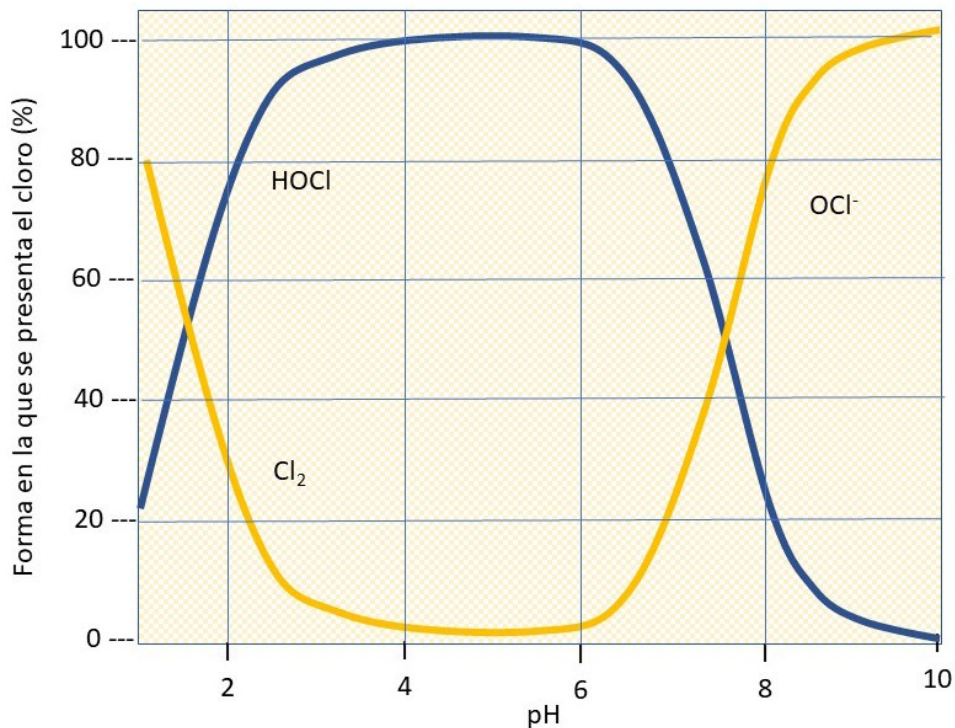
La reacción de hidrólisis del cloro disuelto en agua es:



El ácido hipocloroso formado también se hidroliza.



Como resultado de esta disolución de cloro en agua y la formación de subproductos en este proceso, se puede obtener en función del valor de pH de la disolución la concentración existente de cada uno de ellos; así, a pH entre 3 y 5 la concentración de HOCl en la disolución es muy elevada y la de Cl₂ prácticamente nula. La concentración de Cl₂ en la disolución aumenta a valores de pH < 3, y se incrementa a medida que el pH disminuye.

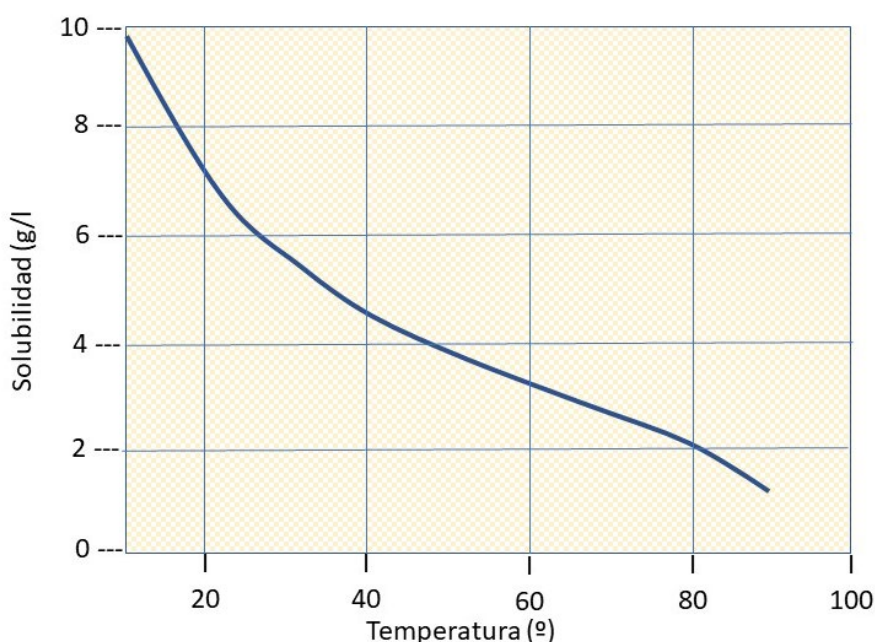


Compuestos resultantes de la formación de cloro en agua
Eurochlor GEST 91 178

Para rangos de temperatura entre 10 y 40°C, la solubilidad en agua varía entre 10 g/l y 4,3 g/l aproximadamente. Esto explica por qué cuando se aplica agua al cloro o se vierte cloro en un recipiente de agua, se observa cómo se escapa parte del cloro gas a la atmósfera que no ha llegado a disolverse y reaccionar con la propia agua dando lugar a ácido clorhídrico (HCl) e hipocloroso (HClO); esta disolución es exotérmica

(desprende calor), generando 6,75 Kcal/mol a 20°C. Por ser poco soluble, su toxicidad va a afectar principalmente a nivel pulmonar, a diferencia del amoníaco que es muy soluble y afecta principalmente a las vías respiratorias altas; de la misma manera, esta baja solubilidad va a tener gran influencia en las técnicas de abatimiento de nubes y en la descontaminación por dilución.

Conocer la solubilidad del cloro es importante para poder entender los conceptos de descontaminación y si es viable o no el uso de agua, o su uso con otros aditivos. El cloro es una molécula diatómica apolar formada por un enlace covalente entre los átomos de cloro, por lo que su solubilidad en una sustancia polar como es el agua es escasa, siendo mayor a medida que disminuya la temperatura.



Solubilidad de cloro en agua a presión constante de 1 atm
Eurochlor GEST 91 178

Algunas veces se habla de cloro húmedo o cloro seco. El cloro seco es aquel cloro líquido o gas que no contiene más de 100 ppm de agua. Sin embargo, el cloro húmedo es aquel que contiene más de esta cantidad¹⁰.

Los valores críticos del cloro (T_c , 144°C y P_c , 76,1 atm)¹¹ nos indican las posibles formas de almacenamiento y transporte de este producto; así, teniendo en cuenta que la temperatura crítica del cloro está en torno a los 144°C, es fácil que se licue a una presión de aproximadamente 6-7 atm a 20°C de temperatura para su transporte o almacenamiento. Este hecho es importante porque en caso de que se produzca una fuga de cloro líquido, este se va a vaporizar y convertirse en gas de manera inmediata

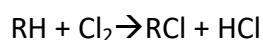
¹⁰ The chlorine manual of The Chlorine Institute, Inc.

¹¹ M. Pellaton, J. Chim. Phys. 13, 426 (1915), F.B. Rossini et al., U.S. Circular 500, National Bureau of Standards, 1952

a razón de una expansión volumétrica de 1/450, con las implicaciones operativas que eso tiene.

A pesar de no ser un elemento inflamable ni explosivo, sí puede formar mezclas explosivas con otros compuestos orgánicos e inorgánicos como el hidrógeno, amoníaco, metano y cloruro de metilo¹², siendo los límites de inflamabilidad de estos compuestos comparables con aquellos que tienen en presencia de oxígeno, y las temperaturas de autoignición de estos compuestos orgánicos se encuentran en torno a 200°C más bajas que los mismos valores en presencia de aire.

Está considerado como un agente altamente oxidante, pudiendo llegar a oxidar el acero y de mantener la combustión de otros gases y vapores inflamables. Reacciona con casi todos los compuestos que contienen hidrógeno y/o nitrógeno mediante una reacción sencilla que produce cloruro de hidrógeno y en algunos casos lo hace de manera explosiva, siendo esto más probable en el caso de que tanto el cloro como el combustible se encuentren en fase líquida a que lo hagan en fase gas.



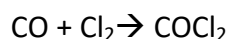
Algunos compuestos orgánicos que pueden reaccionar de manera explosiva con el cloro son:

- Alcoholes
- Ésteres
- Aceites
- Disolventes

Aunque el cloro reacciona con muchos otros compuestos, vamos a mencionar tres reacciones que por el producto o productos que forman se consideran de especial relevancia.

Formación de Fosgeno (COCl₂)

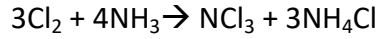
El cloro es un precursor en la formación de fosgeno. La reacción entre el monóxido de carbono y el cloro es un proceso muy exotérmico ($\Delta H = -107,6 \text{ kJ/mol}$); por esto, el gas que se forma se enfría y procesa rápidamente o se licúa por enfriamiento a 7,56°C y 101.3KPa. El fosgeno es altamente tóxico (IPVS=2 ppm).



¹² GEST 06 317 EuroChlor

Formación de Tricloruro de nitrógeno (NCl₃)

El amoníaco y algunos otros compuestos que contengan nitrógeno, al mezclarse con el cloro pueden dar lugar a la formación de tricloruro de nitrógeno (NCl₃), un compuesto explosivo inestable que detona fácilmente tanto en fase líquida como en fase gas.

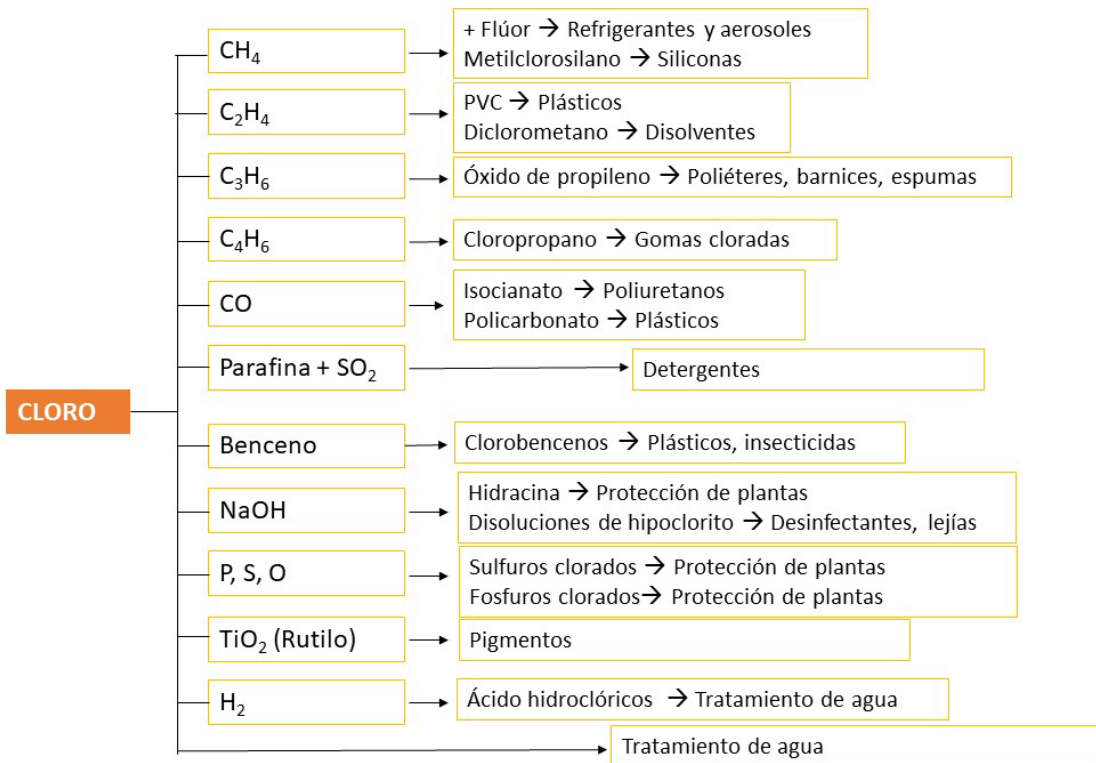


Formación de dioxinas

Dioxina es el nombre común que se le da al grupo de moléculas formadas por dos anillos de clorobenceno unidos por uno o dos átomos de oxígeno, donde el número de átomos de cloro varía entre 1 y 8. La diferente combinación entre el número de átomos de cloro y su posición en la molécula genera un gran número de isómeros¹³ diferentes, cuya toxicidad varía de unos a otros. De todos ellos, el más tóxico es el 2,3,7,8-tetra CDD¹⁴, también conocido como “veneno Seveso” y el 2,3,7,8-tetra CDF¹⁵.

Estas dioxinas no se comercializan como un producto final, sino que son el resultado de pasos intermedios en determinados procesos químicos; su formación se ve favorecida a temperaturas altas, aunque por encima de 850°C se empiezan a descomponer.

En el siguiente gráfico se muestran algunas reacciones importantes del cloro con



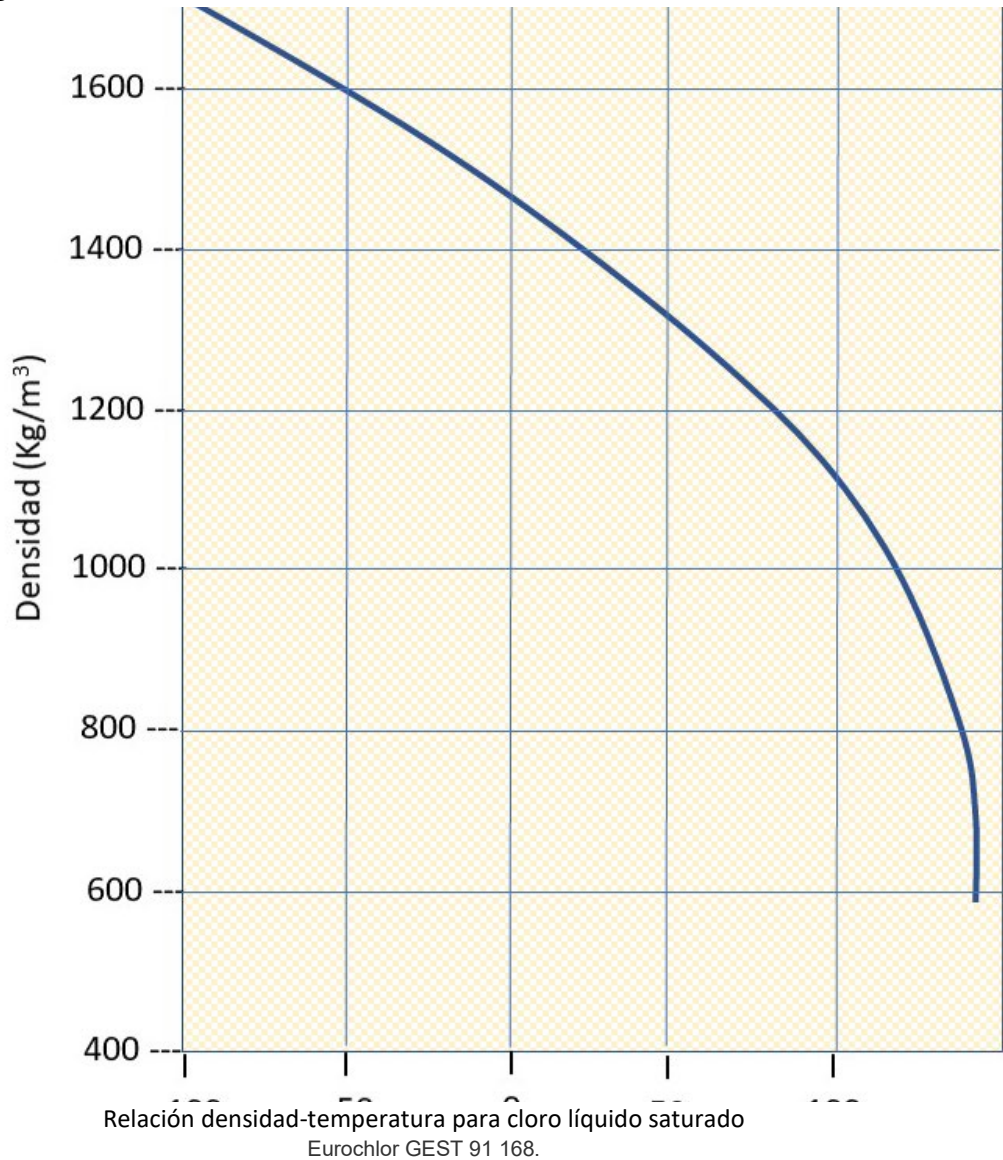
química y que, por lo tanto, acusar distintas propiedades

¹⁴ CDD = Dibenzo-p-dioxinas cloradas

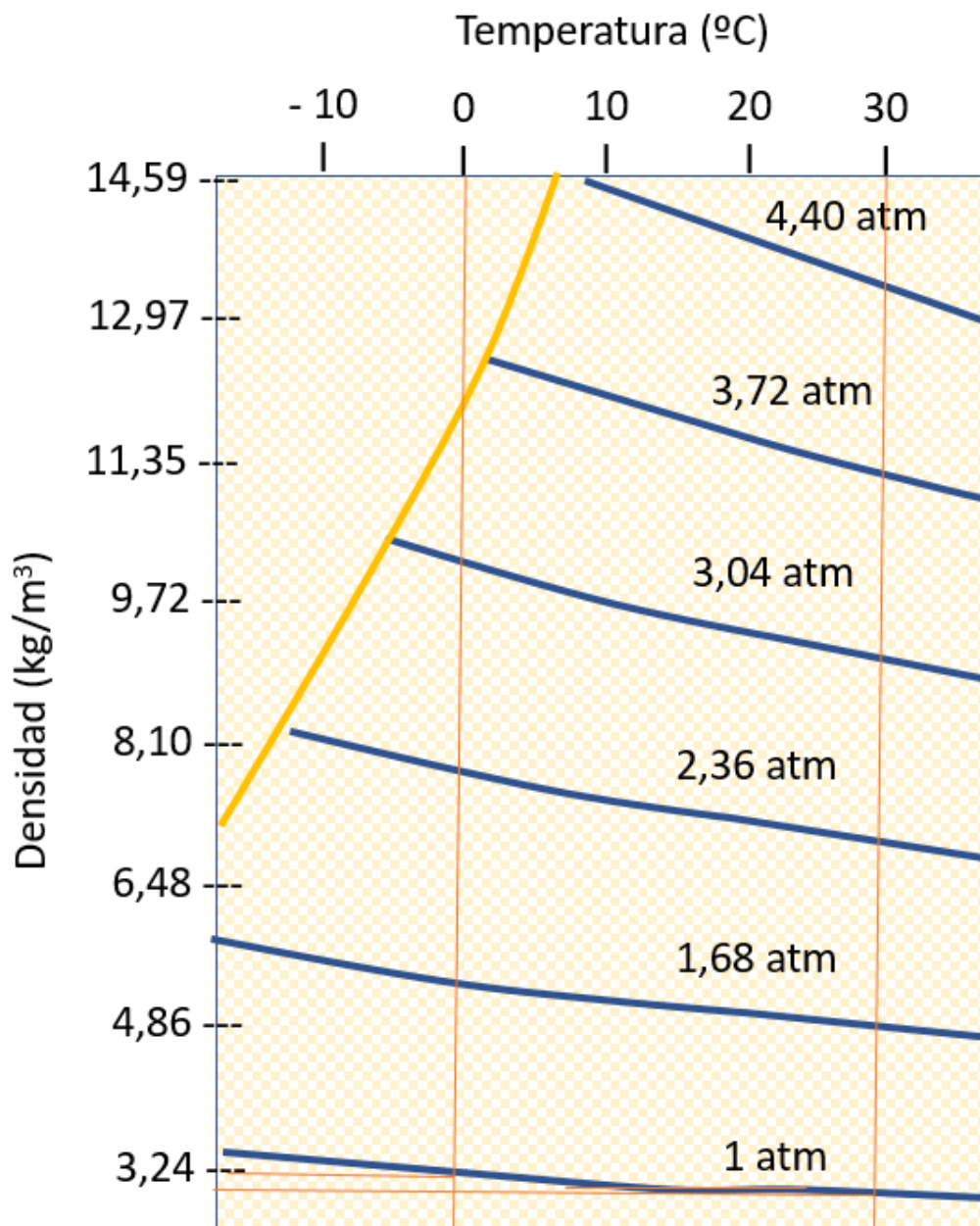
¹⁵ CDF = Dibenzofuranos clorados

determinadas sustancias, y el uso del producto final de las mismas.

La densidad del cloro líquido, a presión atmosférica, varía con la temperatura. En la siguiente gráfica se puede observar la variación de la densidad del cloro líquido en función de la temperatura, de forma que a menor temperatura mayor es la densidad. Si se toma como ejemplo el rango comprendido entre 10 y 30°C, la densidad varía en ese rango entre 1.425 Kg/m³ y 1.356 Kg/m³, lo que implica una densidad relativa respecto del agua de 1,42 -1,35.



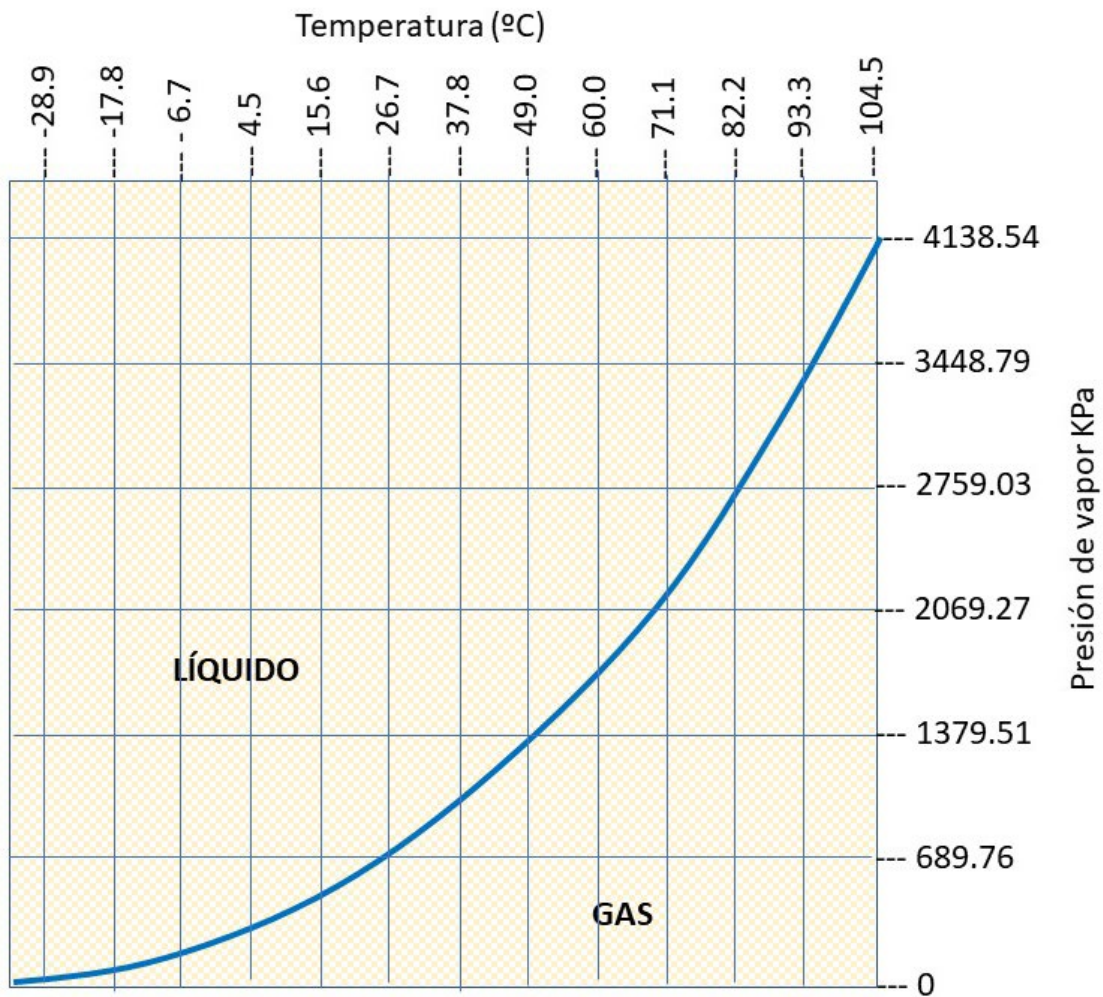
Del mismo modo, la densidad del cloro gas, a una determinada presión, oscila igualmente con la temperatura; y si tomamos, por ejemplo, la temperatura de 0°C a presión atmosférica la densidad es de 3,12kg/m³, disminuyendo a medida que aumenta la temperatura; en cualquier caso, muy por encima de la densidad del aire.



Densidad de cloro gas

A.S. Ross and O. Maas, Canadian Journal of Research 18, Section B, 55-65 (1940).

Como ya se ha mencionado, el cloro a temperatura ambiente es un gas, pues su presión de vapor a temperatura ambiente es superior a 760 mmHg. Así, por ejemplo, en el rango de temperaturas entre 0 y 40°C, la presión de vapor del cloro se encuentra entre 2,7 bar y 10,5 bar; estos datos aparentemente no dicen mucho, pues en ambos casos el cloro se encuentra en fase gas, pero a medida que aumenta la temperatura la nube de cloro avanzará más rápido, su densidad será menor y por lo tanto se favorecerá su dispersión a medida que se desplaza.



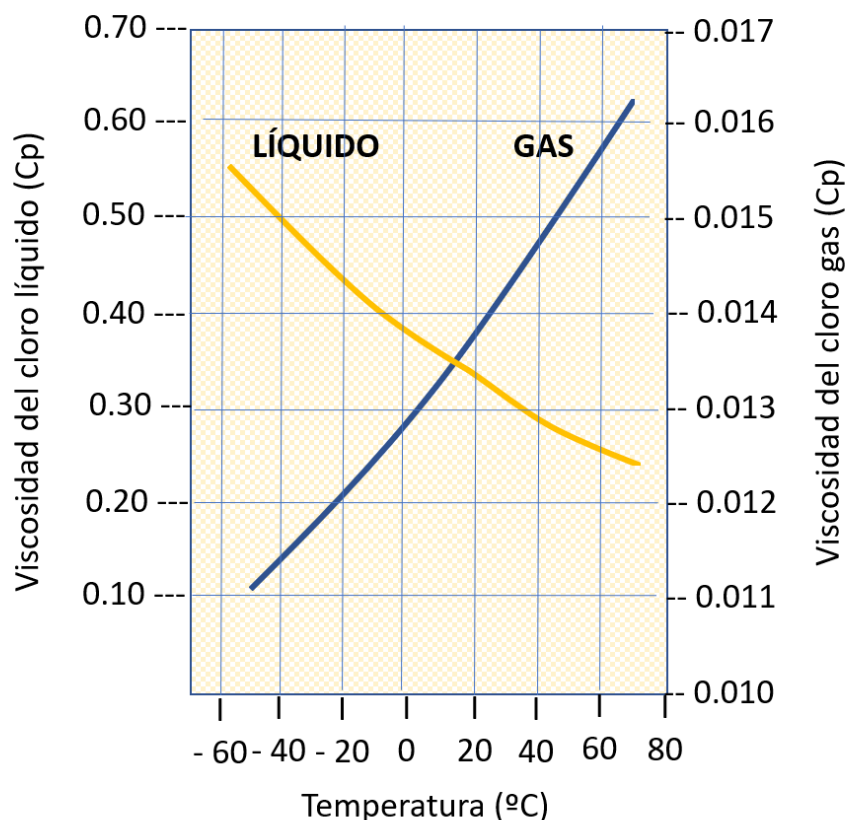
Curva presión de vapor para el cloro líquido
Seven Trent Services - Chlorine and itsproperties.

En el caso que se produzca una fuga de cloro líquido, este se evaporará de manera rápida a la atmósfera, enfriando al propio cloro líquido, hasta alcanzar el equilibrio liquido/vapor. Por ello, una parte importante del cloro líquido producto de la fuga permanece en ese estado, es decir, no todo el cloro líquido fugado pasa a ser cloro gas.

La temperatura de ebullición del cloro es de -34°C . Al transportarse licuado a temperatura ambiente se comporta como un líquido sobrecalentado¹⁶ (concretamente 54°C por encima de su temperatura de ebullición). Esta circunstancia hace que cumpla con uno de los requisitos para que pueda dar lugar a una explosión BLEVE. Para que se produzca este fenómeno se requiere que la rotura del recipiente conduzca a la evaporación masiva de gran parte del líquido. Para ello, se precisan unas condiciones de presión y temperatura que, en el caso del cloro, se dan a partir de 22,7 bares y $71,6^{\circ}\text{C}$. Estos valores extremos pueden generarse cuando el recipiente se ve sometido directamente a la acción del fuego o a las altas temperaturas.

¹⁶ Líquido sobrecalentado: es un gas que está en estado líquido a una temperatura muy superior a la de ebullición.

La viscosidad del cloro gas a 15,6°C es de 0,0132 Cp., muy próxima a la del aire a esa misma temperatura; sin embargo, el cloro líquido presenta un valor de viscosidad de 0,3538 Cp., valor este muy inferior a la del agua a esa misma temperatura, lo que indica que tendrá un fácil desplazamiento a medida que se produce el intercambio de calor con la atmósfera y su consecuente evaporación.

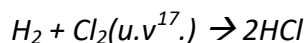


Viscosidad del cloro

Reprinted from J.S. Sconce, *Chlorine: Its Manufacture, Properties and Uses*, N.Y., Reinhold Publishing Corp., 1962, p. 35. Data for graph from E.W.R. Steacie and F.M.G. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 47, 756 (1925); R. Wobser and F. Muller, *Kolloid-Beihefte* 52, 162 (1941).

La cantidad de energía que necesita el átomo de cloro para pasar un electrón de uno de sus orbitales de un nivel de energía a otro superior se cuantifica con el valor del potencial de ionización; incluso, si la cantidad de energía es suficiente, puede llegar a desligarse por completo del núcleo. Este dato hay que tenerlo en cuenta en el caso que se utilice un detector de ionización para monitorizar una atmósfera de cloro, pues estos equipos usan dispositivos que si no se encuentran en el rango del potencial de ionización del cloro no podrán detectarlo. Al estar los electrones del cloro en un orbital electrónico tipo p, la energía que va a requerir es relativamente grande (1.2976 eV). Normalmente las energías de ionización se expresan en KJ/mol, Kcal/mol o en eV.

El cloro es de las pocas sustancias comburentes que puede dar lugar a una reacción fotoquímica. Es esta una reacción química donde la fuente de ignición que la desencadena es un fotón de luz (γ). Cuando se ponen en contacto un volumen de hidrógeno (H_2) y otro de cloro (Cl_2) en un recipiente a oscuras, a temperatura ambiente, no ocurre nada. Sin embargo, en presencia de luz natural o artificial, de al menos 470 nm, o a temperaturas superiores a 250°C, se produce una mezcla explosiva, formando cloruro de hidrógeno (HCl).



A continuación, se muestra una tabla con las principales propiedades físico-químicas del cloro¹⁸:

PROPIEDAD	CONDICIONES	VALOR
Punto de ebullición	101.325 kPa (1 atm)	-33.97°C
Densidad crítica		573.0 kg/m ³
Presión crítica		7977 kPa
Temperatura crítica		143.75°C
Volumen crítico		0.001745 m ³ /kg
Densidad		Ver gráfico específico
Densidad Cl ₂ gas	0°C, 101.325 kPa (1 atm)	3.213 kg/m ³
Densidad Cl ₂ gas saturado	0°C, 368.9 kPa	12.23 kg/m ³
Densidad Cl ₂ líquido saturado	0°C, 101.325 kPa (1 atm)	1467 kg/m ³
	15.6°C, 597.0 kPa	1422 kg/m ³
Calor latente de vaporización	En condiciones normales de punto de ebullición	288.1 kJ/kg
Relación de volumen líquido-gas	0°C, 101.325 kPa(1 atm)	1:456
Punto de fusión	101.325 kPa (1 atm)	-100.98°C
Solubilidad en agua	15.6°C,101.325 kPa (1 atm)	8.30 kg/m ³
Densidad relativa del Cl ₂ Gas	0°C, 101.325 kPa (1 atm)	2.485
Densidad relativa del Cl ₂ Líquido	0°C	1.467
Calor específico del Gas saturado a presión constante	0°C	0.521 kJ/kg K
	25°C	0.564 kJ/kg K
Calor específico del Gas	0°C	0.372 kJ/kg K

¹⁷Ultravioleta

¹⁸Chlorine Basics (Pamphlet 1). The Chlorine Institute

saturado a volumen constante	25°C	0.3895 kJ/kg K
Calor específico del líquido saturado	0°C 25°C	0.948 kJ/kg K 0.975 kJ/kg K
Ratio de calor específico del gas a presión constante/ Ratio de calor específico del gas a volumen constante	0°C 25°C	1.400 1.448
Volumen específico del gas	0°C, 101.325 kPa (1 atm)	0.3113 m ³ /kg
Volumen específico del gas saturado	0°C	0.08179 m ³ /kg
Volumen específico del líquido saturado	0°C	0.0006818 m ³ /kg
Presión de vapor	0°C 25°C	368.9 kPa 778.8 kPa
Viscosidad del gas saturado	0°C 15.6°C	0.0125 cP (0.0125 mPa s) 0.0132 cP (0.0132 mPa s)
Viscosidad del líquido	0°C 15.6°C	0.3863 cP (0.3863 mPa s) 0.3538 cP (0.3538 mPa s)
Energía de ionización		12.9676 eV

Es un gas irritante, pues presenta elevada reactividad con los tejidos biológicos, produciendo lesiones importantes en la mucosa respiratoria. La localización del daño dependerá de la exposición y del grado de hidrosolubilidad, teniendo en cuenta que cuanto mayor sea este valor antes se producirá la absorción del compuesto, por lo que afectará sobre todo al tracto respiratorio superior.

La ruta de exposición más importante frente a la exposición al cloro es la inhalación, pudiendo llegar a ser mortal¹⁹ tras 5 minutos de exposición a una concentración de 500 ppm²⁰. Sin embargo, los efectos que produce la exposición a cloro no dependen solo de la cantidad y la vía de entrada al organismo, sino también de otros factores como la velocidad de absorción, la constitución física, la edad, el sexo, el peso y el estado de salud de la persona expuesta²¹. La evolución de la intoxicación puede ser muy diferente en función de la cantidad que penetra en el organismo; así, podemos encontrar tres tipos de intoxicación:

¹⁹ Cloro GPS Ercros

²⁰NTIS 1996

²¹Lauweyrs 1994

- Intoxicación aguda: cuando la aparición del cuadro patológico es rápida tras la absorción o puesta en contacto con el organismo. La evolución puede llevar a la muerte o a la recuperación total o parcial del individuo.
- Intoxicación crónica: produce el deterioro progresivo del estado de salud con lenta evolución, pudiendo llegar a ser irreversible.
- Intoxicación subaguda: situación intermedia entre la intoxicación aguda y la crónica.

Según el mecanismo de actuación y el efecto que produce, al cloro se le considera un neumotóxico y, en menor medida, un dermatóxico. Según la clasificación realizada por Klaasen es un gas extremadamente tóxico, pues su CL50²² es inferior a 10 ppm.

En la siguiente tabla se muestra, para diferentes tóxicos, el grado de hidrosolubilidad y la localización de los efectos que producen²³:

LOCALIZACIÓN DEL DAÑO	HIDROSOLUBILIDAD	SUSTANCIA
Tracto respiratorio superior	Alta	Amoniaco, sulfuros
Tracto respiratorio medio	Moderada	Cloro
Tracto respiratorio inferior	Baja	Fosgeno, vapores nitrosos

Los efectos y manifestaciones clínicas de sustancias irritantes como el cloro pueden observarse en el siguiente cuadro:

EFEECTO	MANIFESTACIÓN CLÍNICA
Reducción del aclaramiento bacteriano y transporte mucociliar	Neumonía
Corrosión y edema de la mucosa	Estado de colapso y falta de aire en una zona o todo el pulmón, edema de glotis
Aumento de la permeabilidad alveolocapilar (para gases con moderada/leve acción irritante)	Edema agudo pulmonar no cardiogénico

²² CL50 – Concentración Letal 50

²³ GT Zonas de planificación para accidentes graves de tipo Tóxico. DGPCyE

A continuación, se muestra una tabla con los principales valores toxicológicos del cloro²⁴:

LÍMITE	DURACIÓN	VALOR	REFERENCIA
Límite indicativo de exposición laboral (IOEL)	15 min	1,5 mg/m ³ (0,5 ppm v/v)	Directiva 2006/15/EC
Índice inmediatamente Peligroso para la Vida y la Salud (IPVS – IDLH)	30 min	90 mg/m ³ (30 ppm v/v) 10 ppm	NIOSH 1998 Tissot & Pichard, 2000; Sexton & Pronchik, 1998; SHD, 2002; Lauwerys, 2003; The Chlorine Institute, 1999
Dosis letal mínima	-	873 ppm	RETECS
Dosis mínima de toxicidad	-	15 ppm	PATTY 1981
Exposición de emergencia (umbral de letalidad y efectos irreversibles)	30 min	90 ppm v/v	Euro Chlor Proposal 1991
	30 min	60 ppm v/v	Ecetoc 1991
Umbral olfativo		0.02-0,2 ppm	NIOSH 1978
Valor umbral límite – TWA	8 h día/40 h semana	0,5 ppm	ACGIH
Valor techo –VLA -EC	15 min	0,5 ppm	INSHT

El factor de conversión del cloro de mg/m³ a ppm, a 20°C y 1 atm de presión, es de 2,95 mg/m³ = 1 ppm²⁵. Este dato hay que tenerlo en cuenta a la hora de realizar los cálculos, pues la fórmula general de conversión está indicada para 25°C y 1 atmósfera:

$$\text{Valor en mg/m}^3 = \frac{(\text{Peso Molecular de la Sustancia}) \times (\text{Valor en ppm})}{24,45}$$

$$\text{Valor en ppm} = \frac{24,45 \times (\text{Valor en mg/m}^3)}{\text{Peso Molecular de la sustancia}}$$

El valor de 24,45 corresponde al volumen (litros) de un mol de un gas o vapor a 1 atmósfera de presión y a 25°C. Si se quiere obtener el valor real de conversión a cualquier temperatura habría que operar sobre la fórmula anterior para 1 mol de cualquier gas:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T, \text{ donde } n = 1$$

²⁴Chlorine Basics (Pamphlet 1). The Chlorine Institute

²⁵ INSHT DLEP25

$$V = \frac{(R.T)}{P}, \text{ donde}$$

R es la constante ideal de los gases, $62,4 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

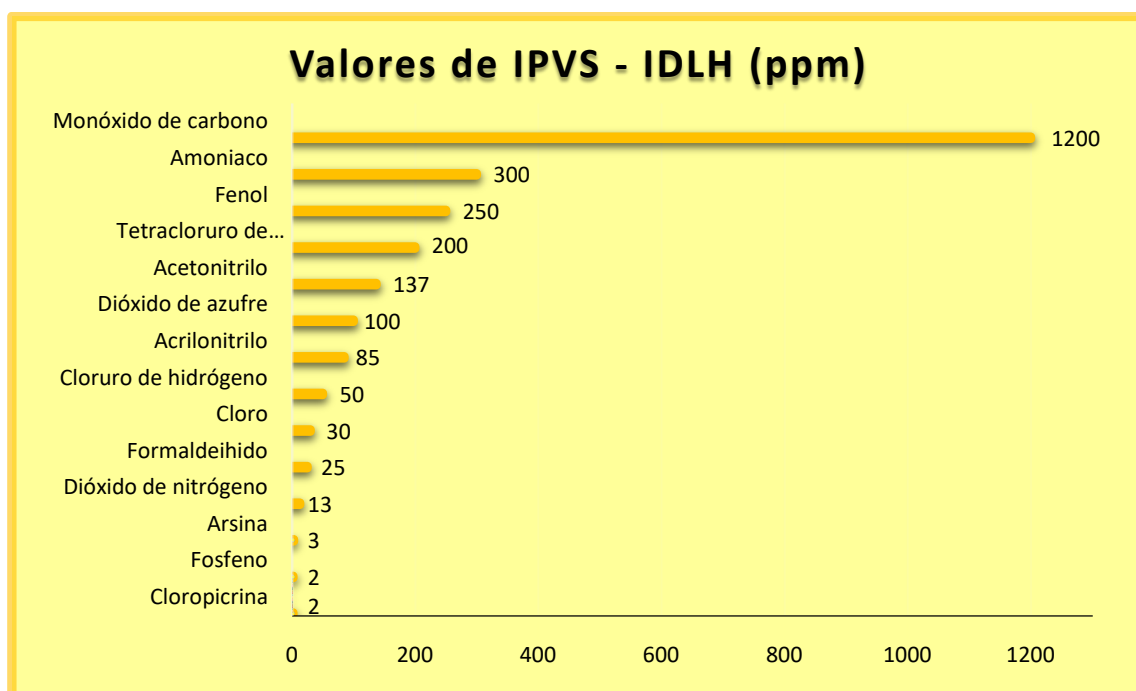
T es la temperatura en grados K

P es la presión en mmHg

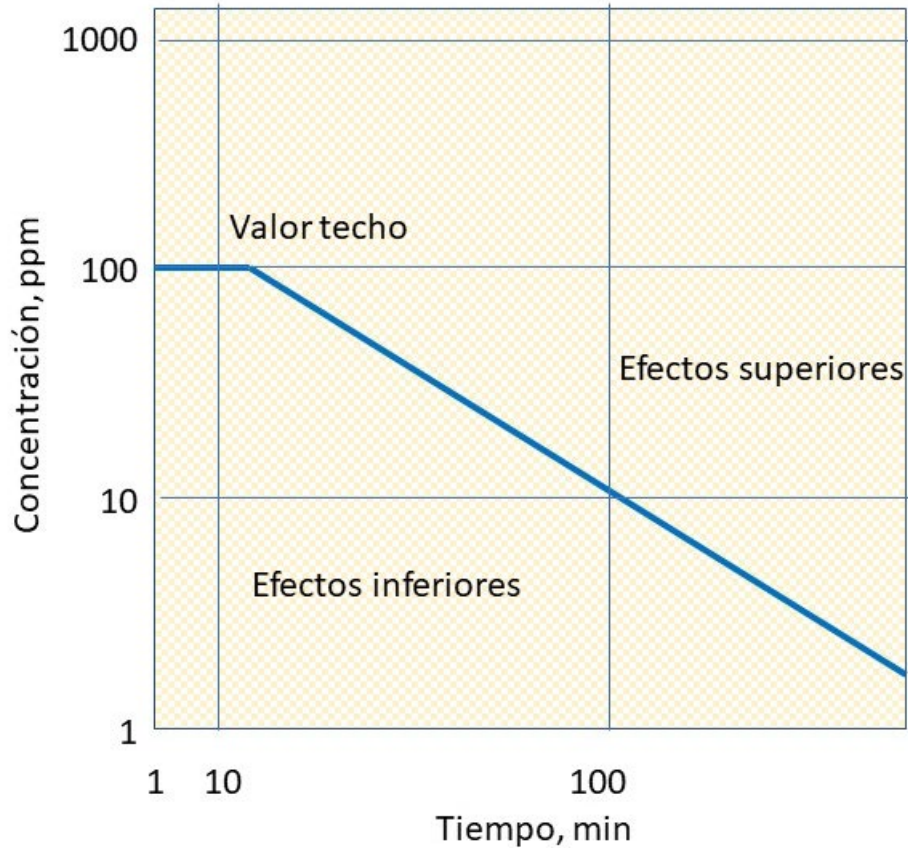
$$\text{Valor en mg/m}^3 = \frac{(\text{Valor de Presión}) \times (\text{Peso Molecular}) \times (\text{Valor en ppm})}{62,4 \times (\text{Valor de Temperatura en } ^\circ\text{C} + 273,15)}$$

$$\begin{aligned} &\text{Valor en ppm} \\ &= \frac{62,4 \times (\text{Valor de Temperatura en } ^\circ\text{C} + 273,15) \times (\text{Valor en mg/m}^3)}{(\text{Peso Molecular de la sustancia}) \times (\text{Valor de Presión})} \end{aligned}$$

Si se compara la toxicidad respecto a otros agentes químicos conocidos en base a su valor de IPVS o IDLH, se podría decir que el cloro es 10 veces más tóxico que el amoníaco y casi 10 veces menos que el fosgeno.



Se muestra a continuación una gráfica que representa la variación de la concentración de cloro (ppm) respecto al tiempo (min) según la ley de Haber [Gephart y Moses

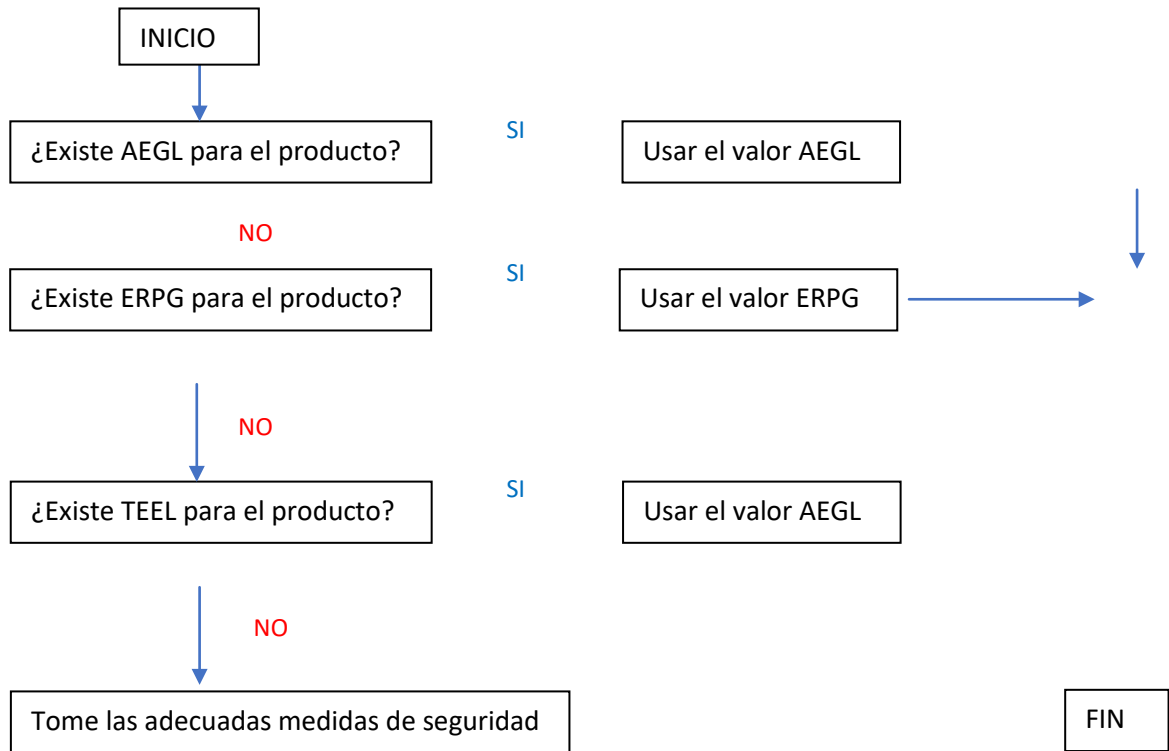


(1997)]

Otros valores toxicológicos de importancia y que son utilizados para establecer diferentes zonas de planificación en accidentes químicos donde se produce una fuga de sustancia tóxica son los AEGL (AcuteExposureGuidelineLevels), ERPG (Emergency Response PlanningGuidelines) y TEEL (Temporary Emergency ExposureLimits).

AEGL 1					AEGL 2					AEGL 3				
10 min	30 min	1 h	4 h	8h	10 min	30 min	1 h	4 h	8h	10 min	30 min	1 h	4 h	8h
0,5 ppm					2,8 ppm					50 ppm				
					2					28				
					1					20				
					0.7					10				
					ppm					ppm				
					ppm					ppm				
Concentración a/o por encima de la cual se predice que la población general, incluyendo individuos susceptibles, pero excluyendo los hipersusceptibles, puede experimentar una incomodidad notable. Concentraciones por debajo del AEGL 1 representan niveles de exposición que producen ligero olor, sabor u otra irritación sensorial leve.					Concentración a/o por encima de la cual se predice que la población general, incluyendo individuos susceptibles, pero excluyendo los hipersusceptibles, puede experimentar efectos a largo plazo serios o irreversibles o ver impedida su capacidad para escapar. Concentraciones por debajo del AEGL 2, pero por encima del AEGL 1, representan niveles de exposición que pueden causar notable malestar.					Es la concentración a/o por encima de la cual se predice que la población general, incluyendo individuos susceptibles, pero excluyendo los hipersusceptibles, podría experimentar efectos amenazantes para la vida o la muerte. Concentraciones por debajo de AEGL 3, pero por encima de AEGL 2, representan niveles de exposición que pueden causar efectos a largo plazo, serios o irreversibles o impedir la capacidad de escapar.				
ERPG 1					ERPG 2					ERPG 3				
1 ppm (1 h)					3 ppm (1 h)					20 ppm (1 h)				
Es la máxima concentración en aire por debajo de la cual se cree que casi todos los individuos pueden estar expuestos hasta una hora experimentando solo efectos adversos ligeros y transitorios o percibiendo un olor claramente definido.					Es la máxima concentración en aire por debajo de la cual se cree que casi todos los individuos pueden estar expuestos hasta una hora sin experimentar o desarrollar efectos serios o irreversibles o síntomas que pudieran impedir la posibilidad de llevar a cabo acciones de protección.					Es la máxima concentración en aire por debajo de la cual se cree que casi todos los individuos pueden estar expuestos hasta una hora sin experimentar o desarrollar efectos que amenacen su vida. No obstante, pueden sufrir efectos serios o irreversibles y síntomas que impidan la posibilidad de llevar a cabo acciones de protección.				
TEEL 1					TEEL 2					TEEL 3				
1,45 mg/m ³					6 mg/m ³					58 mg/m ³				
Máxima concentración en aire por debajo de la cual se cree que casi todos los individuos experimentarían efectos ligeros y transitorios sobre la salud o percibirían un olor claramente definido.					Máxima concentración en aire por debajo de la cual se cree que casi todos los individuos podrían estar expuestos sin experimentar o desarrollar efectos sobre la salud serios o irreversibles, o síntomas que pudieran impedir la posibilidad de llevar a cabo acciones de protección.					Máxima concentración en aire por debajo de la cual se cree que casi todos los individuos podrían estar expuestos sin experimentar o desarrollar efectos amenazantes para la vida. No obstante, pueden sufrir efectos serios o irreversibles y síntomas que impidan la posibilidad de llevar a cabo acciones de protección.				

En el caso que una sustancia disponga de valores AEGL, ERPG o TEEL, existe un criterio para saber cuál se debe tomar como referencia:



A modo de resumen, los valores de concentración de una exposición aguda de cloro a través del tracto respiratorio para los que se producen efectos en las personas son:

Concentración (ppm)	Efecto
0,02 – 0,2	Detección por el olfato
1 - 3	Leve irritación de membrana tolerable durante 1 hora
5 – 15	Irritación moderada
30	Inmediato dolor de pecho, disnea, tos
40 – 60	Neumonitis y edema pulmonar
430	Muerte en 30 minutos
1000	Muerte en minutos

3 OBTENCIÓN DE CLORO A NIVEL INDUSTRIAL



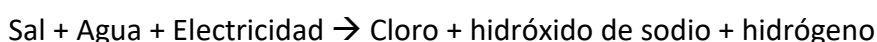
3. OBTENCIÓN DE CLORO A NIVEL INDUSTRIAL

El cloro se obtiene como un producto de la industria cloro-álcali, donde mediante una serie de procesos electrolíticos se puede obtener también hidróxido sódico o hidróxido de potasio, e hidrógeno. En el origen, la producción de cloro era muy pequeña y este era usado principalmente como lejía; sin embargo, a partir de los años 1940's, la producción de cloro ha crecido enormemente fomentada por la aparición de plásticos, como el PVC, los isocianatos y los policarbonatos.

Pero el cloro no se obtiene únicamente por métodos electroquímicos, también se puede obtener vía síntesis a través de la oxidación catalítica de ácido clorhídrico con oxígeno, mediante el denominado proceso Deacon.

El mayor productor mundial de cloro es China, que genera casi la mitad del cloro obtenido a nivel mundial, seguido de EE. UU. y posteriormente de Europa en su conjunto. En España, en la actualidad, existen cinco plantas en funcionamiento con una producción aproximada de 296.000 Tm/año²⁶. La capacidad total de producción en la Unión Europea se sitúa en 11 millones de Tm/año, siendo Alemania el mayor productor, seguida de Francia, Bélgica, Holanda, Reino Unido, Polonia, Noruega y España.

La vía general de obtención de cloro consiste principalmente en un proceso de electrolisis, al hacer pasar una corriente eléctrica a través de una disolución de salmuera (sal común disuelta en agua). De manera general, en el ánodo los iones Cl⁻ ceden un electrón y se transforman en cloro Cl₂ y en el cátodo los protones captan un electrón y pasan a ser hidrógeno molecular H₂. El Na⁺ queda disuelto en el agua junto con los OH⁻ los cuales se unen para formar NaOH.



Como se puede comprobar, en este proceso, además del cloro gas, se obtienen como co-producto hidróxido sódico o hidróxido potásico, así como hidrógeno como producto secundario. Hay que tener en cuenta que en la reacción se generan dos gases, cloro e hidrógeno, y que la tecnología a emplear debe permitir que no se mezclen y se eviten así posibles explosiones.

El Cl₂ que se obtiene es caliente y húmedo; se debe acondicionar, secar y comprimir para su comercialización en forma líquida; en el caso de uso interno se determinará la manera correcta de transporte.

²⁶Datos de Eurochlor



Fábrica de cloro de Palos de La Frontera (Huelva).www.Eleconomista.es

En función del proceso industrial empleado, existen dos tipos de electrolisis a utilizar: Celdas de diafragma²⁷²⁸ y de membrana²⁹, aunque las primeras están prohibidas desde diciembre de 2017; ambas parten de NaCl como materia prima que experimenta el proceso de electrólisis, aunque se diferencian en el resto del proceso.

Hasta finales del siglo XX la técnica de la celda de mercurio era la predominante en Europa, mientras que la de membrana era preferentemente usada en Japón y la de diafragma en EE. UU.; sin embargo, el impacto ambiental del mercurio ha hecho que la tecnología haya sido sustituida poco a poco, hasta llegar a diciembre de 2017, fecha en la que ha sido prohibida en Europa.

El cloro es complicado almacenarlo y transportarlo de manera económica, por lo que habitualmente se produce cerca de los consumidores habituales de este producto; pero si esto no es posible habrá que transportarlo por carretera, ferrocarril, o tuberías cuando la distancia normalmente es inferior a 10 Km.

El principio básico en la electrolisis de una solución de NaCl es el siguiente:



- En el ánodo, los iones de cloro se oxidan para formar Cl₂

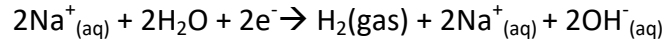


²⁷ Griesheim cell, 1885

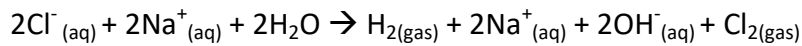
²⁸ Castner-Kellner cell, 1892

²⁹ 1970

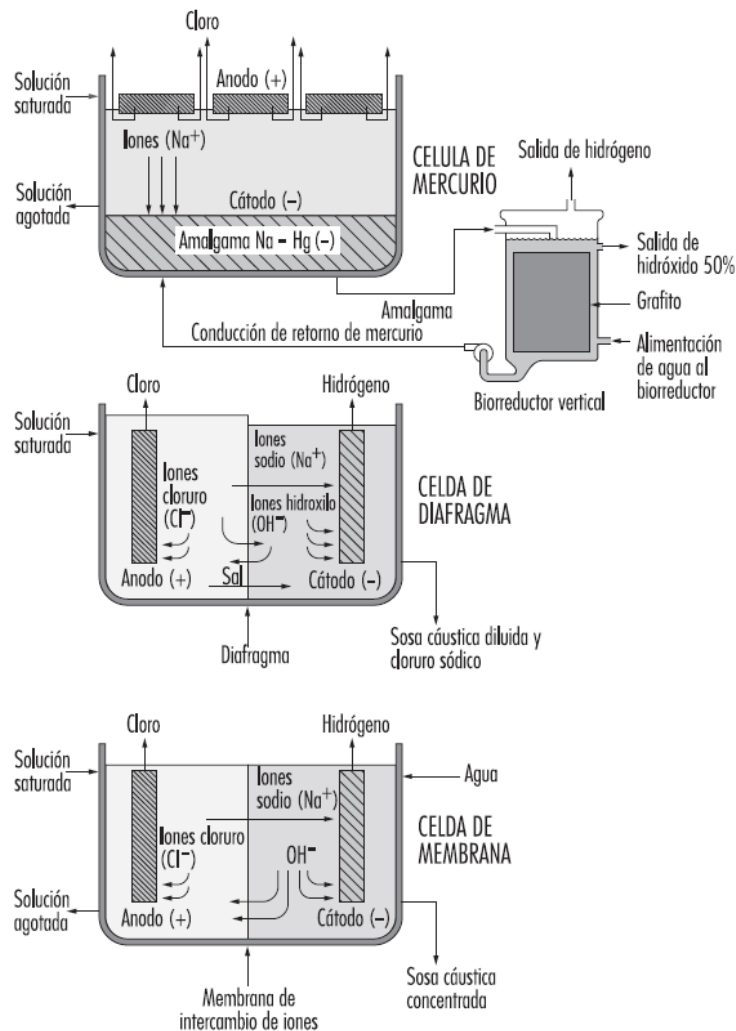
- En el cátodo, dependiendo del proceso utilizado en la obtención de cloro, se obtiene hidrógeno e iones de Na^+ .



La reacción global del proceso es la siguiente:



La reacción se produce en una relación establecida y así, junto a 1 t de cloro generado, se produce también entre 1.070-1.128 Kg de NaOH y aproximadamente 28 Kg de hidrógeno.



Tecnología de mercurio:

A pesar de estar prohibida desde el 11 de diciembre de 2017, la mencionamos por el uso que tuvo durante muchos años. En este proceso, el sodio forma una amalgama (una "mezcla" de dos metales) con el mercurio en el cátodo; posteriormente la amalgama reacciona con el agua en un reactor separado donde se produce hidrógeno (gas) y una solución de sosa cáustica al 50%.

Como la salmuera generalmente se recircula, es necesario disponer de una cierta cantidad de sal sólida para mantener la saturación del agua salada. La salmuera se "desclora" primero y luego se purifica mediante un proceso de filtración por precipitación. Los productos son extremadamente puros.

Con este proceso se consiguen unos productos muy puros, pero por el hecho de utilizar mercurio requiere de unos controles y unas medidas de seguridad específicas para la protección de los trabajadores y del medio ambiente. En todas las empresas que utilizan esta tecnología las emisiones de mercurio son controladas rigurosamente, en cumplimiento de la normativa ambiental más exigente.

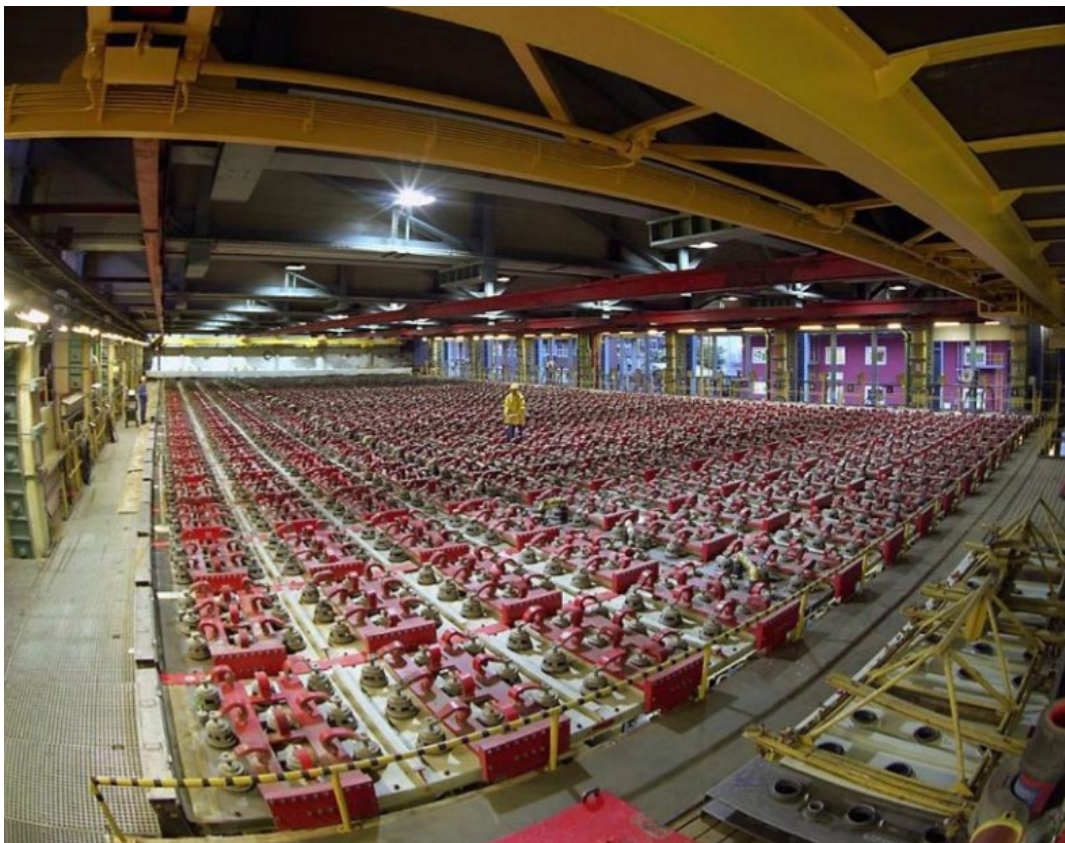


Imagen de una sala de celdas de mercurio
Fuente: BASF 2010

El problema que presenta este método es que el mercurio es un contaminante que en la industria cloro-álcali afecta a las celdas de mercurio; tiene una alta movilidad y liberado en el medio ambiente puede transformarse en compuesto orgánicos más

tóxicos, especialmente el metilmercurio. Estos compuestos se pueden acumular en animales y seres humanos y provocar daños en el sistema nervioso.

Tecnología de diafragma

Fue la primera técnica de producción de cloro y sosa cáustica utilizada a escala industrial a partir de una solución de salmuera. La introducción del diafragma en el proceso de electrolisis surgió de la necesidad de realizar la separación física del cloro producido en el cátodo, respecto del hidrógeno y la sosa cáustica que se producen en el ánodo, además de dividir los compartimentos del ánodo y el cátodo. Esta doble función del diafragma se ve complementada por la posibilidad de establecer una diferencia de nivel entre el líquido catódico y el anódico, no solo para compensar la diferencia de densidades entre los dos medios, sino también para poder imponer a la celda un flujo continuo de salmuera a través del diafragma.



Dispositivo de celdas de diafragma

Fuente: Bommaraju et al 2007. Occidental Chemical Corporation 2007

Un problema que presenta este método es que el diafragma empleado está hecho de crisolita, un tipo de asbestos denominado “asbesto blanco” y que está compuesto de fibras de amianto mezclados con otros polímeros como el PTFE³⁰. En la actualidad, este tipo de diafragmas están siendo reemplazados por otros que no contengan asbestos y que emplean una tecnología similar.

³⁰ PTFE: Politetrafluoroetileno

El cloro obtenido por este método contiene bajas concentraciones de oxígeno formado por la descomposición del agua, donde también se obtiene ácido hipocloroso como consecuencia de la reacción del cloro con el agua.

Tecnología de membrana

En los años 70, el desarrollo de las membranas de intercambio iónico permitió una nueva tecnología de obtención de cloro. Actualmente, el 100% de las nuevas plantas de producción de cloro utilizan esta tecnología.

En este proceso, el cátodo y el ánodo están separados por una membrana de intercambio iónico de permeabilidad selectiva, normalmente de polímeros perfluorados. La solución de salmuera circula por el compartimento anódico, donde los iones de cloro son oxidados a cloro gas. Los iones de sodio migran a través de la membrana hasta el cátodo; la presencia de agua desmineralizada en el compartimento catódico produce la liberación de hidrógeno e iones hidróxido. El sodio y los iones hidróxido se combinan para formar sosa cáustica con una concentración aproximada del 32-35%.

La tecnología de membrana tiene la ventaja de generar una solución pura de sosa cáustica, usar menor energía que el resto de las tecnologías y no emplear materiales tóxicos como el mercurio o el asbesto.

Independientemente de la tecnología que se emplee, el cloro obtenido está saturado de agua y puede contener salmuera, algunos gases inertes, CO, algo de oxígeno e hidrógeno e incluso algunas trazas de hidrocarburos clorados. Debido a esto el cloro, antes de ser apto para su uso, debe ser enfriado, filtrado, secado, comprimido y, en su caso, usado y vaporizado.



Dispositivo de celdas de membrana – monopolar (izda) – bipolar (dcha)
Fuente: Solvay 2010 (izda), Vinnoli 2011 (cha)

4 ALMACENAMIENTO



4. ALMACENAMIENTO DE CLORO

4.1. Generalidades

El cloro se almacena en forma líquida a temperatura ambiente o temperaturas inferiores a esta; en ambos casos, la presión de almacenamiento se corresponde con la presión de vapor del cloro líquido a la temperatura en la que se encuentra almacenado.

El almacenamiento de cloro se encuentra regulado en la ITC MIE APQ-3 “Almacenamiento de cloro” recogida en el RD 656/2017 de 23 de junio, y que establece las prescripciones técnicas que deberán cumplir las instalaciones donde se almacene, cargue o descargue cloro líquido.

Según esta ITC, el cloro se podrá almacenar de los siguientes modos:

- Recipientes móviles, siempre para cantidades inferiores a 1250 kg, volumen máximo hasta 1 m³
- Recipientes semi-móviles, capacidad superior a 1 m³
- Recipientes fijos, obligatorio para almacenamientos de más de 60.000kg.

En función de la presión de almacenamiento del cloro, podemos hablar de:

- Almacenamiento de cloro a baja presión, no superior a 1,5 bar.
- Almacenamiento de cloro a presión, superior a 1,5 bar.

Dependiendo de la cantidad de producto a almacenar, así podrán ser los tipos de depósitos a utilizar:

- Para cantidades inferiores a 1.250 kg se utilizarán recipientes móviles (botellas y bidones a presión).
- Para cantidades comprendidas entre 1.250 y 60.000 kg se utilizarán recipientes fijos, o semi-móviles.
- Para cantidades superiores a 60.000 kg se utilizarán recipientes fijos.

4.1.1. Botellas.

Se puede definir³¹ la botella como un recipiente a presión transportable con capacidad inferior a 150 litros. Las regulaciones internacionales de transporte estipulan que la ratio máxima de llenado de los recipientes sea de 1.25; es decir, 1,25 Kg de cloro por litro de capacidad de agua. Esto se hace para evitar el sobrellenado y la posible



³¹ ITE-EP-6

rotura del recipiente en caso de que se alcancen valores altos de temperatura.

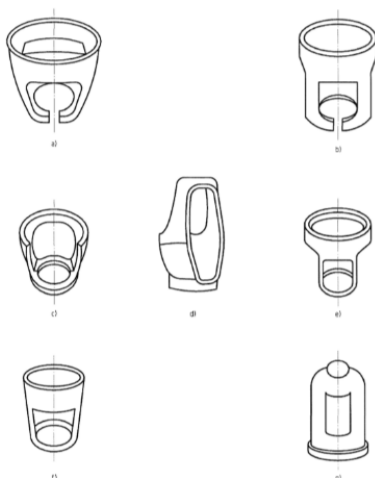
Están construidas en acero o acero al carbono,debiendo tener un espesor mínimo para soportar los daños mecánicos y la presión interna. Teniendo en cuenta los posibles daños por corrosión se recomienda que el espesor mínimo sea de 3 mm,con dimensiones, según modelos, variables entre undiámetro comprendido de 25 a 30 cm, una altura de 1,2 a 1,5 m y una tara de 30 a 60Kg.

Cualquier botella que se tenga que utilizar en la Unión Europea debe ser construida conforme a los estándares TPED (Transportable Pressure Equipment Directive).

La temperatura mínima de diseño de estas botellas es de -50°C ³², una presión de prueba de al menos 22 bares y con una revisión periódica de 5 años. Según ADR, los envases a presión destinados a transportar materia con un CL_{50} igual o menor a $200\text{ml}/\text{m}^3$ no dispondrán de dispositivos de alivio de presión; en el caso del Cloro, dado que su CL_{50} es de $293\text{ ml}/\text{m}^3$ quedará a decisión del expedidor y/o fabricante del recipiente si le coloca válvula de sobrepresión o no³³.

Disponen de una válvula roscada en la parte superior fabricada en latón, acero o acero inoxidable; y aunque no es común que estas botellas dispongan de tubo buzo, en el caso de que lo tengan debe estar claramente marcado para evitar confusiones y que se descargue cloro líquido. *Eurochlor* no recomienda la instalación de tapones fusibles sobre la válvula, aunque pueden disponer de ellos;de ser así,iría colocado sobre la propia válvula y fundiría sobre los $70\text{-}75^{\circ}\text{C}$ en caso de que la botella se hubiera recalentado por cualquier motivo.

Para proteger las válvulas y que estas no se vean dañadas por un posible impacto mecánico, suelen disponer de un cobertor o caperuza de protección conforme a la norma EN962 y que es obligatorio durante el proceso de transporte. El que disponga un tipo de protector u otro es una opción a criterio de cada fabricante.



Válvula de cloro con fusible (izda.) y sin fusible (dcha.)
Fuente: ICS Industries

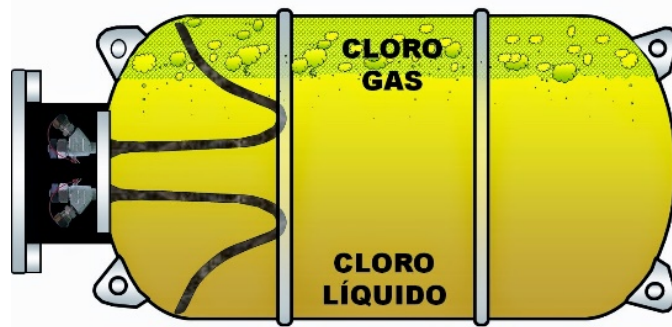
³² EN13322 y EN14208

³³ ADR 2017

El acoplamiento de botellas será por medio de conexiones tipo “J”³⁴, para corrosivos y tóxicos, con características W 25,4-8 hilos/pulgada, girando a derechas. Todas las botellas deberán ir marcadas y señalizadas conforme a la normativa vigente (CLP) que se verá más adelante.

4.1.2. Bidones a presión

Se puede definir³⁵bidón a presión como como un recipiente a presión transportable, soldado, con capacidad superior a 150 litros y menor de 1000 litros. El material de construcción y la ratio de llenado de los depósitos es el mismo que en el caso de las



botellas.

Son recipientes horizontales, con sus extremos convexos o cóncavos, aunque los primeros ya no están permitidos por el ADR. Disponen de dos válvulas idénticas roscadas o atornilladas situadas sobre uno de sus lados y protegidas por un cobertor. Sobre ambas válvulas existe, normalmente, una marca horizontal que sirve de ayuda para almacenar los bidones a presión de manera adecuada, de forma que la válvula que se queda en la parte superior proporciona cloro gas, mientras que la que se encuentra en la parte inferior proporciona cloro líquido. A diferencia de las botellas, estas válvulas sí disponen de tubo buzo; normalmente está soldado al cuerpo de cada válvula, aunque también la norma permite que vaya roscado.

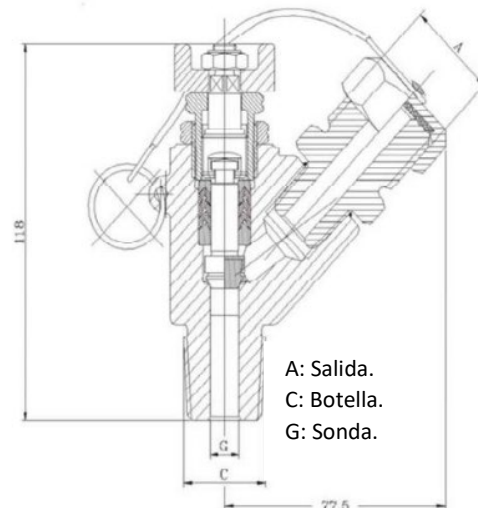


Válvulas y tubos buzo interiores del bidón a presión de cloro
Fuente.: M.Albaladejo

técnicas complementarias (ITC-EP-6)

³⁵ ITE-EP-6

La salida de gases para bidones a presión de cloro será por acoplamiento tipo “T”³⁶, con características W 31,75 x 7 hilos/pulgada (derechas).



El espesor de las paredes de estos recipientes no debe ser inferior a 6 mm, mayor que en el caso de las botellas, siendo su presión de prueba y mínima temperatura de diseño la misma. Pueden disponer de fusibles de protección, aunque *Eurochlor* no los recomienda y en el caso de que se transporte por vía marítima o el transporte se realice fuera de Europa, es posible que estas estén selladas cuando circulan por territorio europeo.

Para que puedan ser desplazados de un sitio a otro, deben disponer de unas bandas de rodadura alrededor de su cuerpo y dispositivos en sus extremos para su elevación.

Todas las botellas deberán ir marcadas y señalizadas conforme a la normativa vigente (CLP) que se verá más adelante.

³⁶Real Decreto 2060/2008, de 12 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento de equipos a presión y sus instrucciones técnicas complementarias (ITC-EP6)

En función del fabricante, podemos encontrar diferentes modelos de bidones a presión:



4.2 Almacenamiento en depósitos móviles

Estos depósitos se refieren a aquellos destinados al transporte y cuya capacidad unitaria máxima es de 1 m³ (1.250kg).

Si el edificio donde se almacenen careciera de vigilancia permanente, el almacenamiento se hará en edificio cerrado, el cual habrá de reunir las siguientes condiciones:

- Sistemas de detección, alarma e indicación externa de cloro.
- Número de detectores estará adecuado a las características del edificio.
- Ventilación ligada a un sistema de absorción de cloro.
- Se dispondrá de un equipo o juego de herramientas para la contención de posibles fugas.

En ningún caso se permitirá almacenar cloro por debajo del nivel del suelo, así como que no se exigirá la unidad de absorción de cloro cuando la cantidad total almacenada no sobrepase los 500 kg; en este caso solo se dispondrá de una ventilación adecuada.

En almacenamientos al aire libre, la distancia del área de almacenamiento de cloro en recipientes móviles a instalaciones con productos inflamables, comburentes o explosivos será de 15m como mínimo, pudiéndose reducir a 10m si se dispone de elementos de protección adecuados o si la capacidad total del almacenamiento es menor a 1000 kg. La distancia a los límites de la propiedad y vías públicas será de al

menos 20m, pudiéndose reducirse a la mitad con las mismas condiciones antes mencionadas.



Almacenamiento de depósitos móviles en edificio abierto
Fuente: www.lanuevapreencionderiesgoslaborales.blogspot.com

En almacenamientos cerrados, la distancia de recipientes móviles a instalaciones de inflamables, comburentes, etc., será de 15m pudiéndose reducir a 8 m en almacenamientos de menos de 1000 kg o cuando estén contruidos con una EI 120 y no tengan aberturas hacia la zona de inflamables. La distancia a los límites de la propiedad y vías públicas será de 10 m, pudiéndose reducir a 5 m cuando se disponga de los medios de protección adecuados.

En este tipo de almacenamientos encontraremos principalmente bidones a presión, aunque también podremos encontrar botellas.

4.3 Almacenamiento en depósitos semimóviles

Almacenamientos destinados al transporte con capacidad unitaria superior a 1 m³ (1250 kg). Si el almacenamiento carece de vigilancia permanente se hará en edificio cerrado, que habrá de reunir las siguientes condiciones:

- Sistemas de detección, alarma e indicación externa de cloro.
- Número de detectores estará adecuado a las características del edificio.
- Ventilación ligada a un sistema de absorción de cloro.
- Se dispondrá de un equipo o juego de herramientas para la contención de posibles fugas.

Los almacenamientos vigilados permanentemente podrán estar ubicados tanto en el exterior como en edificio cerrado. En ambos casos se dispondrá de un juego de herramientas para contención de fugas y una instalación de absorción.

Solamente se podrán usar recipientes semimóviles como almacenamiento si se cumple las siguientes exigencias:

- Indicador, en todo momento, de carga con alarma de carga máxima y mínima.
- Tendrá la posibilidad de vaciar rápidamente el volumen de cloro contenido en el recipiente de mayor capacidad, sin alterar las condiciones ambientales del entorno. Para ello se dispondrá de una capacidad de reserva suficiente en recipientes fijos, semi-móviles o móviles, o bien de una instalación de absorción de capacidad adecuada.

En almacenamientos exteriores deberán tener cerramiento/vallado exterior, estar ubicados los recipientes en terreno llano y alejados del tráfico, accesible desde al menos dos direcciones y bien iluminado.

Para evitar el movimiento involuntario del recipiente y de forma que se eviten posibles accidentes, se colocarán calzos de fijación sobre los mismos, no permitiéndose en ningún caso el almacenamiento por debajo del nivel del suelo, ni a nivel del suelo cuando haya locales de trabajo en niveles inferiores.

El área de almacenamiento distará, al menos, 20 m de los límites de la propiedad y de las vías de comunicación públicas. Esta distancia podrá ser reducida hasta 10 m cuando el almacenamiento disponga de sistemas de contención de probada eficacia en su contorno exterior.

La separación entre dos recipientes contiguos deberá ser la suficiente para garantizar un buen acceso a los mismos, con un mínimo de 1 metro, y no pudiendo encontrarse en el mismo cubeto que los recipientes de líquidos inflamables y combustibles. La distancia entre los recipientes de cloro y el borde más próximo del cubeto que contiene los recipientes de inflamables y combustibles no podrá ser inferior a 20 metros, aunque esta distancia podrá ser reducida hasta la mitad si se adoptan medidas de protección adecuadas (por ejemplo, pantallas para fuego o cortinas de agua).

Los bidones a presión se almacenarán tumbados sobre uno de sus lados y sobre unas bancadas especiales, por lo que no debe hacerse rodar debido a la posición que ocupan sus válvulas.



Fuente: www.sheers.co.uk

4.4 Almacenamiento en recipientes fijos

Los recipientes pueden ser almacenados tanto a la intemperie como en lugares cerrados con suficiente ventilación y al menos dos puntos de acceso colocados en lados opuestos, pero nunca enterrados. En el caso de almacenamiento en edificio cerrado se dispondrá de un sistema adecuado de detección de cloro con alarma e indicación externa y, en el caso que se encuentren en el exterior, los depósitos deberán estar protegidos de la radiación solar mediante pintura especial de tonalidad clara, cubierta de protección o forro un envoltorio sobre el depósito.

Deberán disponer de un cubeto de almacenamiento, donde no podrá existir ninguna tubería distinta a las propias de la instalación de cloro; este cubeto tendrá una capacidad igual o mayor que dos tercios de la del recipiente de mayor volumen en él contenido, siendo la altura de las paredes del cubeto superior a 1 metro.

Respecto a las distancias de seguridad, los depósitos deberán estar al menos a 20 m del límite de la propiedad, aunque esta distancia se puede reducir a la mitad si se toman las medidas adecuadas de contención.

Los recipientes de cloro líquido no podrán encontrarse en el mismo cubeto que los recipientes de líquidos inflamables y combustibles. La distancia entre los recipientes de

cloro y el borde más próximo del cubeto que contiene los recipientes de inflamables y combustibles no podrá ser inferior a 20 metros.

Todos los recipientes deben ir provistos de:

- Un indicador de la cantidad de cloro contenida, en todo momento, en el recipiente.
- Un indicador de presión con alarma de máxima.
- Una alarma de carga máxima admisible, ajustada de forma que el cloro contenido en el recipiente no sobrepase nunca los 1.250 kg/m^3 .
- Como mínimo, una válvula de seguridad de resorte, conectada al recipiente, tarada a una presión igual o inferior a la de cálculo y de dimensiones tales que, en las condiciones más desfavorables de proceso, la presión en el interior no pueda aumentar más de un 10% de la presión de cálculo.

Además, toda instalación de almacenamiento tendrá la posibilidad de vaciar rápidamente el volumen de cloro contenido en el recipiente de mayor capacidad, sin alterar las condiciones ambientales del entorno. Para ello se dispondrá de una capacidad de reserva suficiente en recipientes fijos, semi-móviles o móviles, o bien de una instalación de absorción de capacidad adecuada.

4.5. Instalaciones de absorción del cloro.

Tienen por objeto neutralizar los gases del cloro que se puedan escapar de forma involuntaria, tanto en las operaciones de trasiego como por fugas accidentales. La cantidad de agente neutralizante, hidróxido sódico y sulfito sódico entre otros, deberá ser suficiente para tratar todo el volumen de cloro contenido en el recipiente de mayor capacidad de la instalación.

En la salida a la atmósfera del dispositivo de absorción se colocará un detector de cloro para comprobar que esta es efectiva, así como para activar los planes de emergencia necesarios en caso de mal funcionamiento y la no neutralización del cloro.

En almacenamientos en edificios se deberán realizar diez renovaciones de aire por hora, debiendo ser capaz de la instalación de absorción de tratar todo ese caudal de gas estimando una concentración de cloro en el mismo del 10%.



Unidad de absorción de cloro de planta de producción
Fuente: Arkena 2011

4.6 Materiales de construcción de recipientes

Los materiales de construcción se han de elegir en función de las condiciones del cloro y del lugar del almacenamiento, se ha de considerar:

- Cloro seco o húmedo.
- Fase gas o líquido.
- Temperatura almacenamiento.
- Presión de almacenamiento.

El acero al carbono es el material más común para el manejo del cloro líquido o el cloro gas seco. Para estos casos, la plancha elegida para la construcción de los tanques deberá ser de acero de grano fino con un buen comportamiento a la soldadura y que demuestre una resistencia satisfactoria al impacto a -40°C .

Todos los componentes de acero deberían ser minuciosamente desengrasados, limpiados y secados para eliminar óxido, aceite, hidrocarburos, humedad, etc., antes de entrar en contacto con el cloro.

La presión de diseño de los tanques deberá ser elegida después de tomar en consideración todas las circunstancias que se producirán durante el almacenaje. El principal factor para tener en cuenta será la presión de vapor del Cloro y la máxima temperatura a la que se encontrará el almacenaje. La temperatura mínima de diseño será de -40°C .

Como no podría ser de otra manera, todas las tuberías, tuercas y tornillos de los accesorios del tanque deberán ser de la misma calidad que el material del propio tanque.

En caso de ser necesario aislar el tanque, los materiales que se deben emplear deberán ser:

- Inertes al cloro.
- Ignífugos o, al menos, auto extingüibles.

Entre los materiales más comúnmente empleados para el aislamiento de los tanques de cloro encontramos³⁷:

- Lana mineral.
- Espuma de poliuretano.
- Fibra de vidrio.

En contacto con cloro seco, el acero al carbono forma una capa de Cloruro de Hierro que protege el acero impidiendo que el cloro siga atacándolo. Para prevenir la destrucción de esta capa, la velocidad del cloro líquido circulando por las tuberías se deberá limitar a 2m/s como máximo; en el caso de tuberías por donde circule cloro gas, la experiencia ha mostrado que un máximo de 20 m/s es aceptable³⁸.

El titanio se utiliza en tuberías, máquinas, válvulas, etc., que entren en contacto con cloro húmedo, pero no deberá ser usado en cloro seco debido al riesgo de fuego.

El tántalo o tantalio es el único metal que puede ser usado sin restricción tanto con cloro húmedo como seco; pero por contra tiene un limitado comportamiento mecánico, lo cual debe ser tenido en cuenta por el riesgo de deformaciones del tanque. Debido a su alto precio se usa solo en equipamientos especiales, como discos de ruptura.

El aluminio, estaño y zinc, así como las aleaciones de cualquiera de ellos, no se deben usar con Cloro, ya que tienen un pobre comportamiento mecánico, un alto grado de corrosión y un riesgo importante de fuego.

Existe una amplia gama de materiales que se puede utilizar para trabajar con cloro, si bien el acero al carbono de grano fino es el más usual. Entre distintos materiales que podemos encontrar en usos muy específicos pueden ser plásticos como PVC, C-PVC, PVDF, PTFE, así como otros materiales como grafito, caucho, ebonita, cerámica, etc.

³⁷ Eurochlor GEST 73/17

³⁸ Eurochlor GEST 06/317

MATERIAL	Condiciones de servicio		
	Cloro Gas húmedo	Cloro seco	
		Gas	Líquido
PVC	A a 60°C	G a 60°C	N
C-PVC	G a 80°C	G a 80°C	N
PVDF	G a 120°C	G a 120°C	N
PTFE	G a 200°C	G a 200°C	G
ECTFE	G a 100°C	G a 100°C	G
FEP, PFA	G a 180°C	G a 180°C	G
Polipropileno	N	A a 30°C	N
Polietileno	N	A a 30°C	N
Resinas de poliéster reforzadas	G a 90°C	G a 90°C	N
Hierro de fundición	N	G a 120°C	GXX
Hierro dúctil	N	G a 120°C	GXX
Acero inoxidable	N	G a 150°C	G
Titanio	G a 90°C	N	N
Cobre	N	G a 150°C	G
Tántalo	G a 150°C	G a 150°C	G
Bronce	N	G a 150°C	G
Plomo	N	G a 100°C	AXX
Aluminio	N	N	N
Platino	N	N	N
Gomas sintéticas	A	A	N
Cristal	GXX	GXX	GXX

G: Bueno.

A: Aceptable.

N: No se debe usar.

XX: El material no se usa en construcción. Solo se tiene en cuenta la resistencia a la corrosión.

Materiales de Construcción para uso en contacto con cloro GEST 79/82 EURO CHLOR PUBLICATION

5 TRANSPORTE



5. TRANSPORTE

Cuando el cloro se transporta dentro de la propia instalación de producción/uso, e incluso a pocos kilómetros de distancia, se suele hacer por tuberías, tanto en fase gas como líquida. En todo caso, se han de extremar las precauciones para evitar cualquier tipo de vaporización de la fase líquida o de condensación de la fase gas.

Como hemos comentado anteriormente, cuando el cloro se transporta como un producto comercial se suele llevar a cabo en botellas, bidones a presión o cisternas. Las botellas tienen un volumen hasta 150 litros y disponen de una caperuza de protección en su parte superior para las válvulas. Los bidones a presión tienen una capacidad entre 150 y 1000 litros, disponen de dos válvulas de fondo centradas en uno de sus lados y protegidas por una caperuza que en numerosas ocasiones va completamente cubierta durante el almacenamiento y/o transporte. El volumen de las cisternas varía entre las 15 y 20 t y disponen de válvulas “de ángulo” en la parte superior de la cisterna, no estando permitidos cualquier orificio en la cisterna por debajo del nivel del líquido. Las válvulas utilizadas en Europa normalmente son de tipo neumático y permiten la apertura y cierre de forma remota durante las operaciones de carga y descarga, así como en caso de accidente; disponen de un fusible de seguridad interno que asegura la hermeticidad y evita el paso de gas o líquido en caso de fallo de la válvula. En EEUU, las cisternas disponen de aislamiento térmico y de válvula de alivio para evitar un exceso de presión; sin embargo, en Europa ninguna de estas medidas se utiliza ni están recomendadas por EuroChlor.

5.1 Transporte de cloro por tubería

El cloro puede transportarse por tubería de acero, tanto en fase gas o como en fase líquida. Algunas tuberías se diseñan de manera excepcional para que permitan una pequeña licuefacción, pero en estos casos se construyen bajo medidas especiales de seguridad y con un exhaustivo análisis de riesgo.



Fuente: Solvay

La instalación debe ser lo más corta posible y estar alejada de cualquier fuente de calor que pueda afectar a la conducción; en el caso de que esta fuente de calor exista, se debe proteger la tubería mediante aislamiento, barreras de protección, etc. Para

prevenir la aparición de NCl_3 entuberías de cloro líquido, se debe evitar que la longitud de puntos bajos sea excesiva.

Debido a las dificultades que presentan en su construcción y posterior monitoreo, las tuberías de doble pared no están recomendadas; especialmente para el caso que se transporte cloro en fase líquida.

Para el cloro líquido, el sistema de tubería se debe diseñar para la máxima presión posible de operación, que será igual a la presión de vapor del cloro a la máxima temperatura de operación más un pequeño margen de seguridad; en cualquier caso, esta presión de diseño no debe ser inferior a 25 bares salvo estudio debidamente justificado. En el caso del cloro líquido, el sistema se debe diseñar en base a la máxima presión de operación.

Recordemos de nuevo que el flujo de cloro en el interior de la tubería no debe ser superior a 2 m/s para el caso de cloro líquido, y de 20 m/s para el caso de cloro gas. Las tuberías y sus ramales deben ser de un diámetro DN³⁹40 o superior en función de la velocidad de flujo que se desea transportar por el interior de la tubería; en caso de requerirse un DN inferior se debe especificar y evaluar en el proyecto, tomando todas las medidas de protección adicionales necesarias.

Debido a la corrosión se debe dar una tolerancia de corrosión interna de 2 mm adicional al grosor de diseño, que varía entre 4,5 y 7,1 mm en función del diámetro de la tubería.

5.2. Transporte de cloro por carretera

El cloro por carretera se suele transportar bien en botellas o bidones a presión, tubos o bloques de botellas, con una presión de prueba de 22 bar y un grado de llenado de 1,25 kg de cloro por litro de volumen del recipiente, en cuyo caso se consideraría como un vehículo que transporta “bultos” y como tal debe ser identificado, o bien en cisternas o contenedores-cisterna sobre una plataforma. En el primero de los casos, las botellas o bidones a presión irán identificados conforme al reglamento CLP y la norma EN1089-3.

³⁹ Standard DN @ ND @ Diameter Nominal in millimetres



www.packedchlorine.com

En el caso de transporte de cloro en cisternas o contenedores-cisterna, estas serán del tipo P22DH(M), según el ADR, lo que indica que puede transportarse también en vehículos batería y CGEM. El material de construcción habitual suele ser acero al carbono de baja aleación fácilmente soldable, siempre que el cloro sea seco (contenido de agua menor a 100 mg de agua por metro cúbico), ya que el cloro húmedo es muy reactivo y corrosivo, pudiendo atacar a la mayoría de los metales usados en la construcción de cisternas y recipientes.



La presión máxima de servicio de las cisternas es de 17 bares, 15 bares si disponen de parasol y 13,5 bares si disponen de aislamiento térmico, siendo 22 bares la presión de prueba. En ningún caso se permite que existan orificios por debajo del nivel del líquido.



La masa máxima admisible dentro de un contenedor es de 1,25 kg por litro de capacidad.

El grosor mínimo de las paredes de la cisterna recomendado por Eurochlor es de 10 mm y, aunque el cloro seco



no corroe el acero, se añade al menos 1 mm de espesor adicional.

Una característica peculiar que ayuda a identificar las cisternas de grandes tóxicos (incluidas las de cloro) es que solo disponen de una *boca de hombre*⁴⁰ de 500 mm no practicable en la parte superior de la cisterna, donde se coloca la valvulería de maniobra; todo ello protegido por una tapa denominada *domo*. Cualquier accesorio y soporte se debe fijar al tanque mediante soldadura, no permitiéndose sistemas atornillados.

Cisterna de cloro, domo y válvulas de fase gas y líquida.
Fuente: Cortesía TCS y O. Aguarta

En la zona de valvulería solemos encontrar dos válvulas de color rojo para la fase líquida y una de color amarillo para la fase gas⁴¹, las válvulas de fase líquida se colocan en un eje perpendicular al eje longitudinal del vehículo y con las bridas de salida orientadas hacia el exterior, mientras que la de fase gas se encuentra sobre dicho eje y perpendicular a las anteriores con la brida dirigida hacia el extremo de cisterna. Las válvulas que se utilizan están compuestas por dos dispositivos, consistentes en una válvula de retención y una válvula de cierre rápido, unidas entre sí formando un único cuerpo. EuroChlor recomienda determinados fabricantes de válvulas que han sido probadas con éxito.

Además, aunque no es obligatorio y no lo recomienda Eurochlor pero ADR y RID lo permiten,, podemos encontrar una válvula de seguridad de sobrepresión que se identificará fácilmente pues lleva un manómetro u otro sistema de medición que indicará la presión existente en una cámara intermedia entre la válvula y un disco de ruptura previo a esta. En condiciones normales, el manómetro marcará 0; si se produjese una presión superior a la de servicio se rompería el disco y el manómetro marcaría presión, lo cual nos indicará que ha existido una sobrepresión siendo necesario revisar la cisterna y cambiar dicho disco. Para que la unidad de transporte pueda llevar válvula de seguridad debe ir siempre acompañado de un disco de ruptura, siendo esto obligatorio si la cisterna está certificada IMDG.



Disco de ruptura y válvulas fase gas y líquido con tubos buzo.

Las cisternas normalmente no llevan protección calorífuga, aunque se admite una

⁴⁰ EN 12561

⁴¹ Guía Operativa Intervención en el transporte de mercancías peligrosas en vehículos cisternas.

protección constituida por una pantalla cubriendo la parte superior del depósito y separado de éste unos 4 mm; pero un revestimiento completo de material aislante no es recomendable debido al riesgo de entrada de humedad dentro del calorifugado que pueda provocar una corrosión en la pared exterior de la cisterna.

Se puede recubrir la cisterna de una pintura blanca reflectante como medio eficaz de protección contra la absorción de la radiación solar, puesto que la inercia calorífica de la masa líquida es tal que la temperatura interior no sigue las variaciones de la temperatura ambiente y, por otro lado, la carga máxima autorizada permite alcanzar la temperatura de 50°C, conservando un margen de seguridad.⁴²

Las cisternas y contenedores-cisterna deben cargarse con un sistema de doble pesada para evitar su sobrellenado.

5.3. Transporte de cloropor ferrocarril

Al igual que en el transporte por carretera, el cloro se puede transportar en unidades móviles (botellas y bidones a presión), en vagones cisterna (no habituales en España), o en contenedores cisterna sobre plataforma de ferrocarril siendo este último caso el más habitual.

Los vagones cisterna se componen de una superestructura sobre la que se dispone una cisterna con sus elementos de operación de carga, descarga, venteo y elementos de seguridad, donde la mínima presión de prueba de estas cisternas es de 17 bares para las cisternas con aislamiento térmico⁴³, y 19 bares para aquellas que carecen de aislamiento térmico; siendo la masa máxima admisible de contenido por litro de capacidad de 1,25 kg de carga. Según el RID, los vagones cisterna para el transporte de cloro por FFC son del tipo P22DH (M), lo que implica que es una cisterna, vagón batería o CGEM para gases licuados o disueltos, con una presión mínima de cálculo de 22 bares, donde la cisterna tiene los orificios de llenado o de vaciado por la parte superior con 3 cierres; como en el caso de las cisternas por carretera, el vagón batería o CGEM no presenta orificios por debajo del líquido además de estar cerrado herméticamente.

Normalmente son cisternas construidas en acero al carbono o acero de baja aleación y



fácilmente soldable con un espesor mínimo de 10 mm, aunque suelen disponer de un sobre espesor debido a la corrosividad del producto, aunque este no ataque al acero cuando se encuentra seco. El espesor de los fondos deberá ser de al menos 18mm, para minimizar los daños en caso de acaballamiento.

La construcción se compone básicamente de:

- El tanque, que está formado por una carcasa recta de forma cilíndrica y dos extremos cóncavos, cada uno formado a partir de una sola pieza de material.
- Una boca de hombre de 500 mm de diámetro en el centro de la superficie superior longitudinal del tanque/cisterna. Esta boca de hombre no debe cortar en ningún momento una línea de soldadura.
- Sobre la boca de hombre se conectan las válvulas de carga/descarga y que deben ser operadas de manera remota incluso en caso de emergencia. En caso necesario, estas válvulas deben poder abrirse de forma manual con una herramienta específica. Las dos válvulas de descarga de cloro líquido disponen de tubos de inmersión que se prolongan hasta la parte inferior de la cisterna, mientras que la válvula de fase gas debe equiparse con un tubo buzo más corto para poder detectar el sobrellenado.
- Algunos equipos disponen de un sumidero de descarga en la parte inferior del tanque/cisterna, por debajo de los tubos de inmersión, para facilitar el vaciado. Este sumidero supone un riesgo potencial si el cloro posee una cantidad elevada de tricloruro de nitrógeno y se descarga en fase gaseosa, ya que puede formar una atmósfera explosiva.
- Sistemas de estanqueidad que aseguren en todo momento que el tanque/cisterna se encuentra cerrado y sellado de forma que se evite cualquier escape de producto. Deben garantizar la estanqueidad a los líquidos y a los gases de los equipos, incluso si el vehículo volcara.
- Todos los elementos y soportes están fijados al tanque/cisterna mediante soldadura, ya que el atornillado está prohibido.

Al igual que en las cisternas para el transporte de cloro por carretera, el RID contempla la posibilidad de instalar dos válvulas de seguridad precedidas de un disco de ruptura, aunque Eurochlor no recomienda esta medida. Tampoco se permite que exista ningún orificio en la cisterna por debajo del nivel del líquido.

Para operar las válvulas neumáticas de carga y descarga de cloro líquido hay que seguir una serie de recomendaciones⁴⁴. En las operaciones de carga y descarga se ha de revisar que las instalaciones se encuentran en correcto estado y que los vagones se encuentran bien fijados para evitar sus movimientos. Las conexiones deben instalarse según el siguiente orden: 1º válvula fase gas, 2º fase líquida, y las herramientas neumáticas cuando sean necesarias. Antes y después de la descarga se han de pesar los vagones para confirmar que no se excede la ratio de 1,25 toneladas por m³.⁴⁵

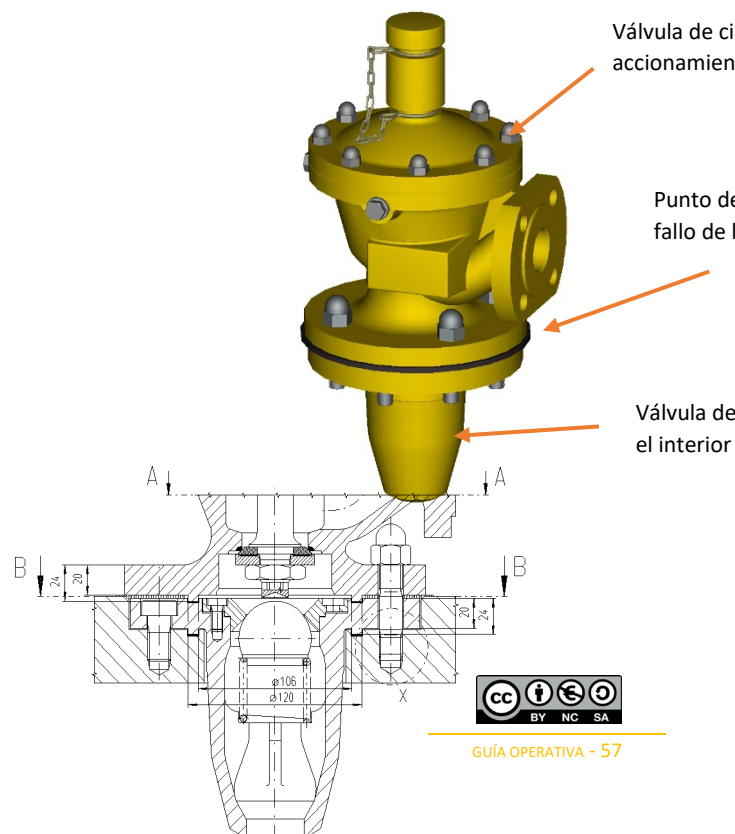
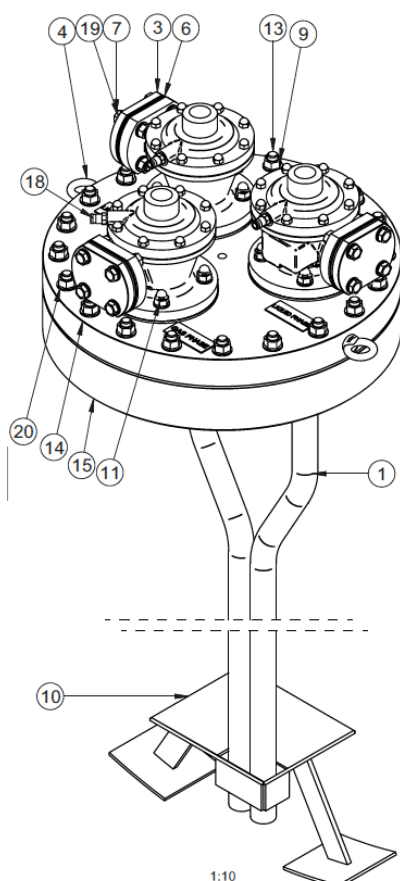
⁴⁴ Eurochlor GEST 75/46

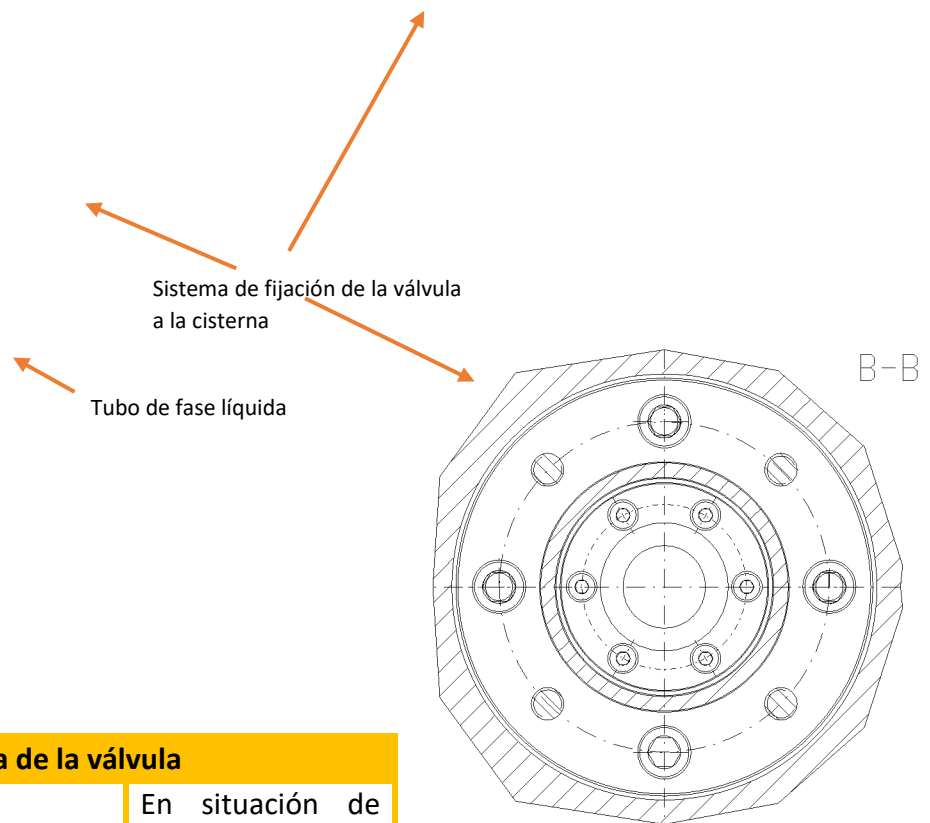
⁴⁵ Eurochlor GEST 78/73

Basándose en la experiencia y en las prácticas llevadas a cabo, Eurochlor y sus miembros recomiendan las siguientes válvulas para el transporte de cloro en vagones y cisternas. No se trata de una lista exhaustiva y no implica que aquellas válvulas que no se encuentren reflejadas aquí no cuenten con los materiales y las medidas de seguridad necesarias.

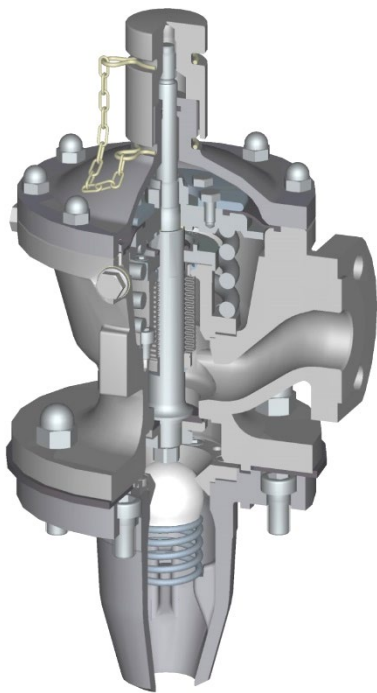
Fabricante	Tipo de válvula	Certificado de verificación N°
PHÖNIX	309.40	96/01
PHÖNIX	309.41	96/02
PHÖNIX	309.50	96/03
PHÖNIX	309.51	96/07
SENIOR ERMETO	R9508	96/04
SENIOR ERMETO	R10316	96/08
SENIOR ERMETO	R10645	01/03
SENIOR ERMETO	R12607	12/01

Si tomamos como ejemplo la válvula Phöneix 309.50 de tamaño estándar DN 40 PN25, ésta es en realidad una combinación de dos válvulas, una primera que va dentro de la cisterna en una oquedad y se trata de una válvula de retención mediante bola que es accionada por un muelle; la segunda, que sobresale de la cisterna sería la válvula propiamente dicha y es accionada por aire comprimido. En caso de que se produzca un vuelco o un accidente que afecte a la valvulería, se puede romper la segunda válvula por una zona intermedia prefijada entre ambas, de forma que la primera válvula de retención no sufra daños y se mantenga la estanqueidad en la cisterna.





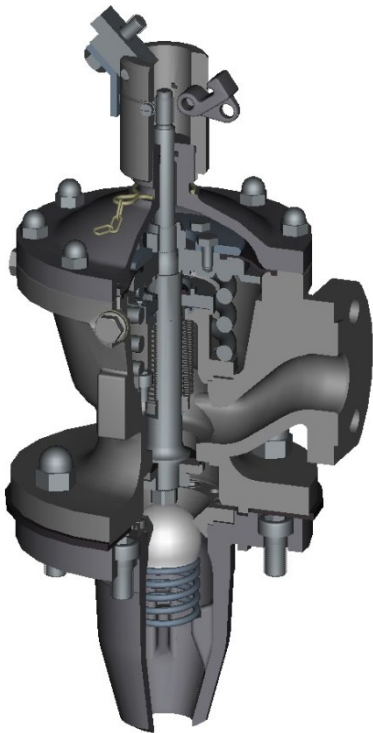
Operación neumática de la válvula



En situación de reposo, tanto la válvula de retención como la neumática están cerradas por la acción de un muelle, estando además la válvula neumática asegurada por un dispositivo de bloqueo contra una posible apretura involuntaria.

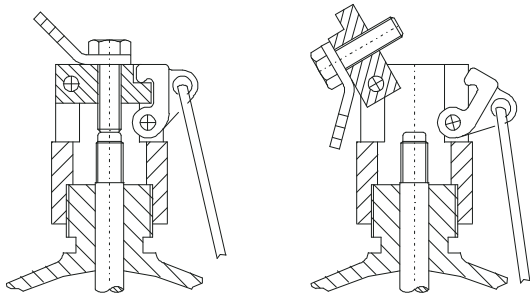
Al desatornillar el dispositivo de bloqueo se puede accionar la válvula neumáticamente con aire comprimido y seco entre 5,5 -7 bar como mínimo

	<p>de forma que éste actúa sobre la membrana y desplaza el husillo, separándose el anillo de junta del asiento de la válvula de cierre rápido.</p> <p>Después del recorrido del husillo de unos 4 mm se presiona y se abre la válvula de retención.</p> <p>En el momento que se retira el suministro de aire, las dos válvulas se cierran de forma inmediata por la fuerza del muelle.</p>
Operación Manual de la válvula	



En caso de que no se disponga de aire comprimido para el accionamiento de la válvula, se puede abrir mediante un dispositivo manual. Esta maniobra solo debe utilizarse en casos excepcionales y tomando las precauciones necesarias de

forma que en caso de peligro se pueda cerrar la válvula desde un lugar seguro.



Según datos de la Dirección General de Protección Civil y Emergencias del Ministerio del Interior, en 2016 se transportaron en ferrocarril por todo el territorio nacional 900 toneladas de cloro; esto ha supuesto un descenso respecto al año anterior, cuando se transportaron 1.209 toneladas de cloro por el mismo medio.



6

SEÑALIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN



6. SEÑALIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN

6.1. Sistema Globalmente Armonizado.

Al cloro le corresponde:

Número de identificación - UE 017-001-00-7
No. CAS 7782-50-5
N.º CE 231-959-5
No. de registro REACH 01-2119486560-35-XXXX

El Reglamento CLP (Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures) modifica y deroga la Directiva 67/548/CE, relativa a la clasificación, embalaje y etiquetado de sustancias peligrosas (en vigor desde el 29 de junio de 1967), y la Directiva 1999/45/CE, relativa a la clasificación, etiquetado y envasado de preparados peligrosos (en vigor desde el 30 de julio de 1999). De manera general, desde el 1 de diciembre de 2010, las sustancias deben clasificarse, etiquetarse y envasarse de acuerdo con los criterios establecidos en el CLP.

De acuerdo con el reglamento (CE) No. 1272/2008 con sus modificaciones posteriores, el cloro presenta los siguientes peligros:

Peligros Físicos		
Gases comburentes	Categoría 1	H270: Puede provocar o agravar un incendio; comburente.
Gases a presión	Gas líquido	H280: Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento.
Peligros para la Salud		
Toxicidad aguda (Inhalación - gas)	Categoría 2	H330: Mortal en caso de inhalación.
Irritaciones cutáneas	Categoría 2	H315: Provoca irritación cutánea.
Irritación ocular	Categoría 2	H319: Provoca irritación ocular grave.
Peligros para el Medio Ambiente		
Peligros agudos para el medio ambiente acuático	Categoría 1	H400: Muy tóxico para los organismos acuáticos

Según el SGA⁴⁶ se trata de una sustancia tóxica en caso de inhalación, muy tóxica para organismos acuáticos, puede producir o intensificar un fuego (oxidante), causar seria irritación en los ojos y piel, y puede causar irritación en el tracto respiratorio. Acorde a estos peligros, los pictogramas que le corresponderían serían:

⁴⁶SGA: Sistema Globalmente Armonizado



El Reglamento CLP (Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures) establece que los pictogramas para el cloro son GHS03 (comburente), GHS04 (gas), GHS06 (calavera) y GHS09 (medio acuático), más la inscripción PELIGRO (dgr). Eventualmente se podrá colocar la de corrosivo.



La etiqueta debe contener:

- El nombre, la dirección y el número de teléfono del proveedor
- La cantidad nominal de la sustancia o mezcla acondicionada en el envase a disposición del público en general, salvo que esta cantidad ya aparezca especificada en otro lugar del envase
- Identificadores del producto
- Pictogramas de peligro

Además:

Palabras de Advertencia:	Peligro
Indicación(es) de peligro:	H270: Puede provocar o agravar un incendio; comburente. H280: Contiene gas a presión; peligro de explosión en caso de calentamiento. 315: Provoca irritación cutánea. H319: Provoca irritación ocular grave. H330: Mortal en caso de inhalación. H400: Muy tóxico para los organismos acuáticos.
Consejos de prudencia:	
<i>Prevención</i>	P220: Mantener/Almacenar alejado de materiales combustibles. P244: Mantener las válvulas y accesorios libres de grasa y aceite. P260: No respirar el gas / los vapores. P273: Evitar su liberación al medio ambiente. P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.
<i>Respuesta</i>	P302+P352: EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con abundante agua/... P332+P313: EN CASO DE IRRITACIÓN CUTÁNEA: Consultar a un médico. P304+P340+P315: EN CASO DE INHALACIÓN: Transportar a la persona al aire libre y mantenerla en una posición que le facilite la respiración. Consultar a un médico inmediatamente. P305+P351+P338+P315: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando. Consultar a un médico inmediatamente. P370+P376: EN CASO DE INCENDIO: Detener la fuga, si no hay peligro en hacerlo.
<i>Almacenamiento</i>	P403: Almacenar en un lugar bien ventilado. P405: Guardar bajo llave
<i>Eliminación</i>	Ninguno
Información suplementaria en la etiqueta	EUH071: Corrosivo para las vías respiratorias.

6.2. Identificación de botellas de gases para el transporte

Con la entrada en vigor del Real decreto 2060/2008, la norma UNE-EN 1089-3 reemplaza a la ITC AP7 en lo relativo a colores de botellas de gas. Todos los gases deben identificarse con la etiqueta del SGA y mediante un código de colores que indique las propiedades de este, de conformidad con el rombo de riesgo en las etiquetas de las botellas. Estos colores se utilizan para complementar a las etiquetas que disponen las botellas, ya que estas son el método de identificación primario, pero puede ser un método importante de identificación cuando no puede llegar a leerse la información contenida en la etiqueta.



Los colores de identificación deben estar situados a la altura de la ojiva de la botella. El cuerpo de la botella y el dispositivo de protección de la válvula pueden ser de colores destinados a otros fines. No obstante, debería evitarse para el cuerpo de las botellas y para el dispositivo de protección de las válvulas un color que pueda inducir a una mala interpretación del riesgo.



La Norma EN 1089 establece que para aquellos gases que tienen dos propiedades de riesgo deberán llevar el color del riesgo primario en la ojiva de la botella, pudiendo pintarse también el secundario en la misma. Así, conforme a la nueva norma EN le corresponde el código de color amarillo (RAL 1018). La normativa antigua identificaba las botellas de cloro con el cuerpo amarillo y la ojiva de color blanco.



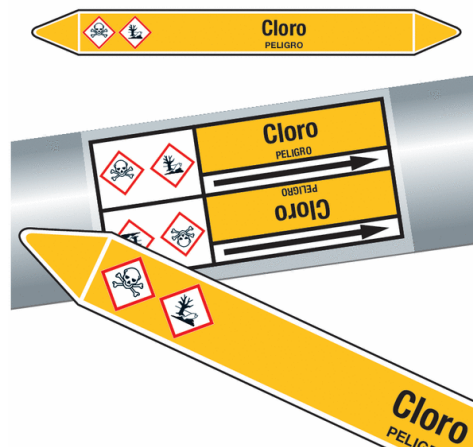
Todas las botellas, en lo referente al código de colores, llevan la letra la letra “N” marcada dos veces en puntos diametralmente opuestos sobre la ojiva de la botella y de un color distinto de los colores de la ojiva; esto era obligatorio durante el tiempo que estuvieron en vigencia de forma simultánea el antiguo Real Decreto y la Norma EN; desde agosto de 2015 ya no es obligatorio.

En caso de ir envasado en botellas, bidones a presión, etc., el vehículo que las transporta deberá llevar, conforme al ADR, panel naranja sin numeración en parte delantera y trasera y no dispondrá de placas etiquetas.

6.3. Identificación en tuberías

La Norma UNE 1063 “Caracterización de las tuberías según la materia de paso”, clasifica al cloro en el grupo 5, clase 5.4. “Cloro y gases conteniendo cloro” y le asigna el color amarillo a las tuberías.

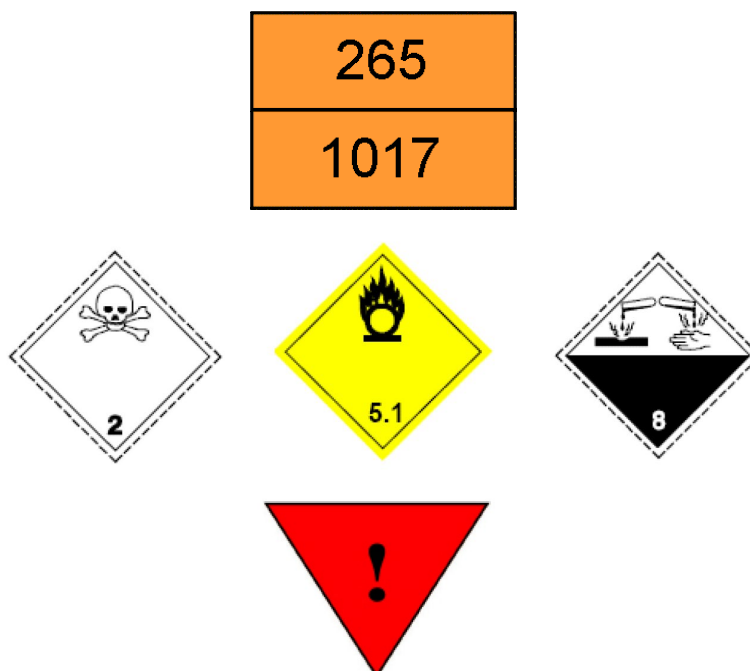
Las tuberías podrán pintarse con el color básico en: toda su longitud, una cierta longitud o en una banda longitudinal. Siempre se pintarán en proximidad a válvulas, empalmes, salidas de empotramientos y aparatos de servicio que formen parte de la instalación.



6.4. Identificación y señalización durante el transporte por carretera y ferrocarril

Tanto el ADR⁴⁷ como el RID⁴⁸ catalogan al cloro como sustancia 2TOC - Gas licuado tóxico, comburente y corrosivo, asignándole el número de identificación de peligro 265.

El RID establece que en ambos lados del vagón se han de colocar los paneles naranjas no reflectantes con el código de peligro 265 y el número ONU de producto 1017, las placas-etiquetas de peligro asignadas para el cloro 2 (gas tóxico), 5.1 (oxidante), 8 (corrosivo) y 13 (maniobra).



⁴⁷ ADR.- Acuerdo Europeo Relativo al Transporte Internacional de Mercancías Peligrosas por Vía Terrestre

⁴⁸ RID.- Convenio relativo a los transportes internacionales por ferrocarril

Teniendo en cuenta la nueva clasificación del cloro como producto peligroso para el medio ambiente, se debe añadir además la marcade sustancia tóxica para el medio ambiente, obligatoria desde 2011.



Además, los vagones cisternade transporte de cloro por ferrocarril deben ir señalizadas conforme al RID con una franja naranja de 30 cm alrededor de toda la cisterna y a media altura, aunque hay que tener presente que esta banda de señalización no es exclusiva del cloro, sino que indica que el depósito está diseñado para el transporte de gases licuados.



El ADR establece que las placas-etiquetas 2.3+5.1+8 deberán fijarse en los dos laterales y la trasera del vehículo; también llevarán dos paneles rectangulares de color naranja, uno en la parte delantera de la unidad de transporte y el otro en la parte trasera, con el código de identificación de peligro y el número ONU correspondiente.



Foto: Cortesía TCS

7 INSTALACIONES HABITUALES QUE UTILIZAN CLORO



7. INSTALACIONES HABITUALES QUE UTILIZAN CLORO

Como ya se ha comentado, uno de los usos más habituales del cloro está relacionado con su poder como agente oxidante y desinfectante, sobre todo en el tratamiento del agua potable. El objeto de la desinfección es eliminar los microorganismos patógenos y garantizar la ausencia de todo germen infeccioso (bacteria o virus) en las aguas. El cloro además se utiliza como un buen agente oxidante, especialmente cuando se combina con el ion amonio para formar cloroaminas o cuando oxida la materia orgánica e inorgánica permaneciendo entonces en el agua como cloro residual libre o combinado. El objetivo de la cloración del agua se consigue por medio de la aplicación de las diferentes técnicas existentes y con el control adecuado.

En las instalaciones de cloración, el cloro se puede utilizar en botellas o bidones a presión, incluso en cisternas en función del tamaño de la instalación. En todos ellos el cloro se encuentra a presión de forma líquida y en equilibrio con su fase gas. El estudio de la curva de presión-temperatura es importante en el caso de aquellas instalaciones de cloración que dispongan de evaporadores para forzar la vaporización del cloro líquido.

Si la fuente de suministro de cloro son botellas verticales de 50 kg, y teniendo en cuenta que estas solo disponen de una válvula situada en su parte superior, el cloro se va a utilizar siempre en fase gas y con una tasa de evaporación de aproximadamente 3 Kg/h a temperatura ambiente. En el caso de suministro mediante bidones a presión, al tener dos salidas, pueden trabajar con cloro gas o cloro líquido, utilizando esta última si la instalación dispone de un evaporador que aumente el rendimiento; en estos casos la velocidad de evaporación para un bidón a presión de 1000 Kg es de aproximadamente 10 Kg/h,⁴⁹ según sea la temperatura ambiente y la presión a la que funcione la instalación.



⁴⁹ Manual de cloración del Agua. Asociación Española de abastecimiento de agua y saneamiento.

Depósitos de cloro de una ETAPFoto: Mario Núñez.

El edificio que contenga estos equipos de cloración debe ser suficientemente amplio para poder manipular las botellas y bidones a presión de forma segura y disponer de una ventilación forzada, puesto que debemos recordar que el cloro gas es más denso que el aire y tenderá a ocupar las zonas bajas de la instalación. En aquellas instalaciones en las que se disponga de torre de absorción o neutralización para casos de escape de cloro gas, el lugar donde se encuentren ubicados los bidones a presión de cloro debe poder aislarse para que en caso de una fuga en ellos quede inicialmente confinada en ese lugar. El RD 656/2017 del 23 de junio, establece que en almacenamientos superiores a 500 kg de cloro es prescriptiva la instalación de un sistema de neutralización de fugas capaz de tratar el contenido del recipiente más grande existente en el almacenamiento.



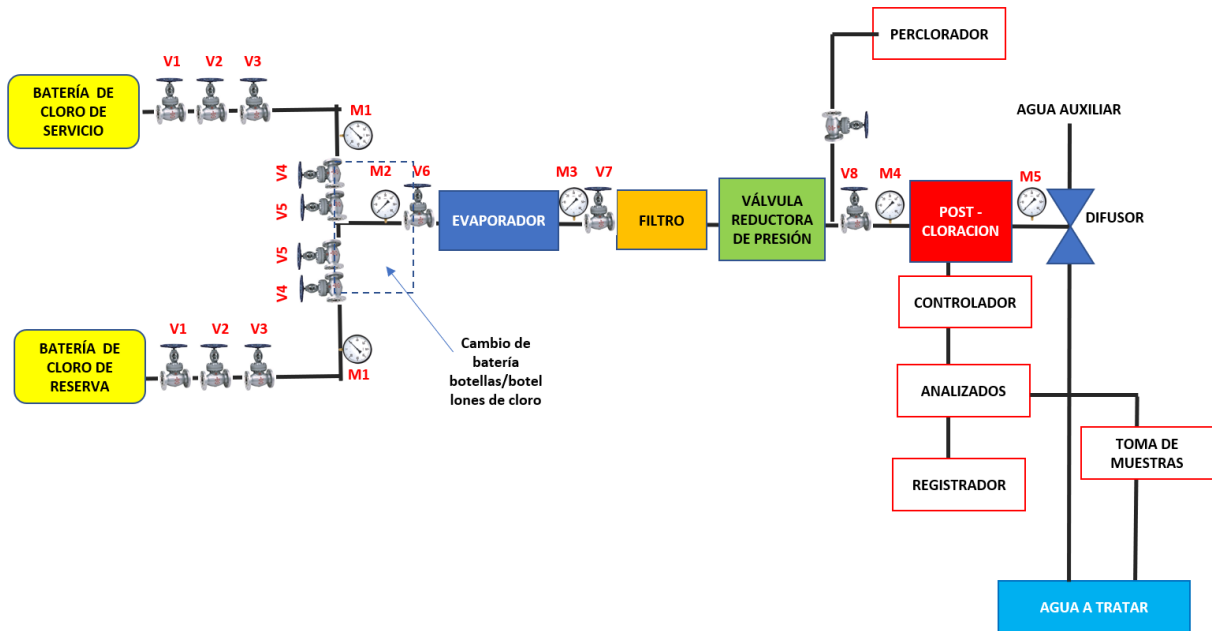
Scrubber para el lavado de gases.

Foto: Mario Núñez.

No es objeto de este manual desarrollar el proceso de purificación de las aguas, por lo que solamente nos vamos a centrar en los quipos de la cloración que es donde podemos encontrar los depósitos de cloro gas o cloro gas/líquido.

El esquema básico que presenta una planta de este tipo es el que se muestra en la imagen, aunque en función de su diseño pueden no disponer de alguno de los equipos que aparecen en la imagen como es el caso del evaporador. Se parte de uno o varios contenedores de cloro (botellas/ bidones a presión) y que normalmente

se colocan sobre una báscula para saber el contenido que hay en los mismos; según se trabaje con cloro gas o líquido se utilizará una válvula u otra del bidón a presión (V1).



Equipos de que consta una estación completa de cloración.

A continuación de la conexión de la válvula del bidón a presión hay otras dos válvulas auxiliares (V2 y V3). Hay que abrirlas en este orden. En cada batería existe un manómetro, M1, que indica la presión del cloro líquido. A continuación, se hallan las válvulas para el cambio de batería, que puede ser manual o automático. En este caso, hay una válvula motorizada V4, una válvula manual V5, y un manómetro de contactos M2 que al detectar un descenso de presión actúa sobre el automatismo de cambio de batería que hace que se cierre primero la válvula de la batería en servicio que está a punto de agotarse, y se abra a continuación la válvula de la batería en reserva. Se ha de hacer en este orden, para que no pase cloro líquido de los bidones llenos a los vacíos.



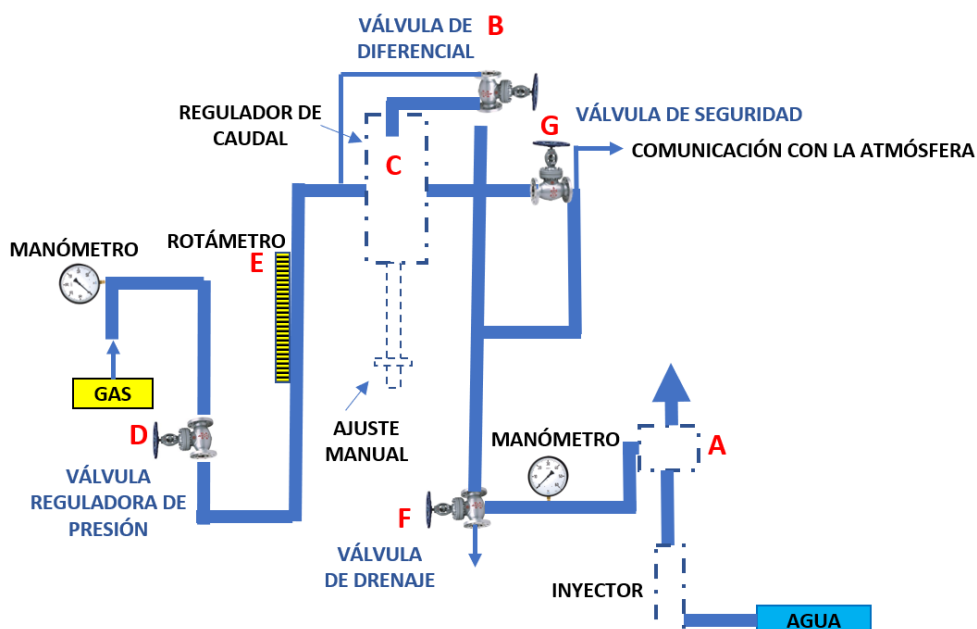
Sistema LCS para automatizar el corte del suministro en caso de fuga de gas cloro
Fotos: Mario Núñez

A continuación, viene el evaporador, con válvulas de entrada y de salida V6 y V7 respectivamente. El evaporador se utiliza cuando la cantidad de cloro gas que precisan los equipos de cloración no se puede obtener fácilmente de las tomas de cloro gas de las botellas/ bidones a presión. Se trata de un depósito de acero en cuyo interior se encuentra en equilibrio el cloro líquido y el cloro gas. El cloro líquido entra por un tubo que penetra hasta el fondo, y el cloro gas sale por un tubo que toma el fluido de la parte alta del bidón a presión. Externamente a este depósito hay otra cuba llena de agua que es calentada por una resistencia. Normalmente, el termostato de regulación de la temperatura del agua se regula entre 70 y 80°C. Dispone también de termostatos de alarma por baja y alta temperatura.

Después del evaporador hay un filtro que tiene por misión evitar que pequeñas impurezas que contiene el cloro alcancen la válvula reguladora de presión y el clorador. Normalmente el material filtrante es de fibra de vidrio.

La válvula reductora de presión es una de las partes más delicadas de la instalación que requiere una especial atención, ya que si no funciona correctamente puede crear problemas en el clorador. Tiene por misión reducir la presión del gas a la salida del evaporador para que cloro se mantenga en fase gaseosa en el resto del circuito. Si se reduce excesivamente la presión, la alimentación del clorador es insuficiente. Pero si se reduce poco la presión puede dar lugar a la relicuación del cloro, entrando cloro líquido en el clorador y provocando la obstrucción del mismo.

El clorador es también un equipo delicado que tiene por misión regular la cantidad de cloro que se quiere dosificar y suministrarlo al inyector para mezclarlo con el flujo de agua auxiliar. Los de mayor capacidad permiten dosificar hasta 160 kg/h, cubriendo cada uno variaciones de caudal de hasta 1/20 de su capacidad máxima. En la figura está representado el esquema funcional de un clorador de 160 kg/h. Este clorador se caracteriza en que el cloro se encuentra después de la primera válvula reguladora por debajo de la presión atmosférica. El principio de funcionamiento es el siguiente:



Esquema funcional del clorador

La circulación de agua a través del inyector “A” produce el vacío que es transmitido hasta la válvula diferencial “B” que mantiene una presión diferencial constante en el regulador de caudal “C”. El gas a presión entra en el clorador, habiendo en la entrada una pequeña resistencia calefactora para reducir el depósito de impurezas y prevenir la relicuación cuando se para el clorador sin que se haya cerrado previamente la entrada. El gas pasa a través de una válvula reguladora de presión “D”, que reduce la presión por debajo de la presión atmosférica, y a continuación un rotámetro E para medir el caudal de gas circulante. El caudal se regula mediante la posición de una válvula de orificio de sección variable “C”, en la que se mantiene constante la presión diferencial. Esta válvula se regula linealmente mediante un sistema de cremallera que puede ser accionada manualmente por un volante y rueda dentada o automáticamente, mediante el movimiento de un servomotor que recibe órdenes del controlador. De la válvula de presión diferencial “B” el gas pasa al inyector, en donde se mezcla con agua auxiliar y se envía al punto de aplicación. Cuando se cierra el inyector, una pequeña bola impide que el agua entre en el circuito del clorador. En caso de que dicha bola no cierre correctamente, se abre la válvula de drenaje “F” evacuando la pequeña entrada de agua hacia el desagüe.

La válvula de seguridad “G” tiene dos misiones. Si falla la válvula reguladora de presión “D” y hay presión positiva de gas en el clorador, se abre dicha válvula de seguridad y el exceso de gas se ventila hacia algún sistema de absorción. Y en caso de que se cierre la entrada de gas o la válvula de presión diferencial funcione mal, produciéndose un vacío excesivo, se abre también la válvula de seguridad permitiendo la entrada de aire para aliviar el exceso de vacío.

Hay que hacer constar la posibilidad de instalar después del evaporador un dispositivo que disminuya la presión por debajo de la atmosférica, con lo que se evita el peligro de fugas a lo largo del circuito.

8

DETECCIÓN Y MEDIDA DE CLORO



8. DETECCIÓN Y MEDIDA DE CLORO

Desde el punto de vista de los servicios de emergencia, el reconocimiento, la detección, la identificación y la monitorización de la concentración de las sustancias químicas involucradas en un incidente es un aspecto prioritario para poder abordar la situación. El saber con qué producto químico se está trabajando, o se va a trabajar, condiciona todo el desarrollo y planteamiento operativo.

Hay una diferencia significativa entre estos tres términos; mientras el reconocimiento solo nos da una idea general de lo que está sucediendo y qué tipo de producto podría estar implicado en base a una simple observación de la situación, la detección es capaz de confirmar la presencia de una sustancia química, la identificación nos da información precisa sobre qué sustancia es exactamente y la posterior medida nos va a proporcionar información precisa para llevar a cabo determinadas acciones como la selección del equipo de protección personal, el establecimiento de zonas de seguridad, etc. El poder detectar o identificar sustancias va a depender de los equipos que tengamos en nuestro servicio y de lo selectivos que sean; tenemos que saber qué estamos buscando para saber qué tipo de detección se debe utilizar. Es muy habitual obtener falsos positivos sobre una determinada sustancia, simplemente por no disponer del sensor adecuado en el detector de gases que tenemos o por utilizar una técnica de detección errónea para el gas objeto de estudio.

La realización de una correcta medición del entorno donde se ha producido la fuga/derrame es uno de los factores principales a tener en cuenta ante un incidente químico; por ello no debe ser un tema baladí, y el conocimiento del equipo de detección, así como la interpretación de los datos que aporta, deben ser prioritarios para los que trabajan con sustancias químicas. Para poder detectar, medir e identificar cualquier sustancia química debemos utilizar equipos que se sirvan de sus propiedades físicoquímicas, de forma que ofrezcan una respuesta adecuada a lo que se necesita.

Pero una cuestión importante previa es... ¿qué valor concentración/exposición tóxica de referencia se debe tomar en cada caso? Respecto a los valores de exposición en donde los servicios de bomberos nos encontramos, en ocasiones, con problemas de interpretación, ya que existen diferentes organismos que disponen de diferentes valores de exposición, lo que nos puede llevar a confusión. Debe quedar claro que los valores de exposición se determinan para cada producto químico, y por este motivo lo más importante es realizar una medición del ambiente y realizar una correcta interpretación de los valores que nos muestra el medidor de gases.

Para arrojar algo de luz sobre los diferentes valores de exposición ambiental vamos a volver a señalar y ampliar los conceptos más importantes que fueron mencionados en el capítulo 2.

Existen entidades de reconocido prestigio como la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA, en inglés), cuyos valores deben ser respetados por los sectores de industria en los Estados Unidos. De hecho, OSHA es el único organismo que publica valores de exposición legalmente vinculantes en los Estados Unidos; todos los demás son solo recomendaciones. No obstante, OSHA reconoce que muchos de sus límites de exposición permisibles son obsoletos e inadecuados para garantizar la protección de la salud del trabajador. La mayoría de los PEL⁵⁰ de OSHA se emitieron poco después de la adopción de la Ley de Seguridad y Salud Ocupacional (OSH), en 1970, y no se han actualizado desde entonces. La relación de valores PEL también incluye una notación específica para las sustancias con capacidad de absorción por vía dérmica.

- PEL-TWA: "Time-WeightedAverage", definidos como la concentración promedio ponderada para 8 horas que no deberá ser superada en ningún turno de 8 horas para semanas laborales de 40 horas.
- PEL-STEL: "Short-TermExposureLimit", definidos como concentración promediada para períodos de 15 minutos (si no se especifica otro período de tiempo) que no debe superarse en ningún momento de la jornada de trabajo.
- PEL-C: "Ceiling", definidos como niveles de concentración que no deben ser superados en ningún momento de la jornada de trabajo.

Otra entidad a reseñar es la Conferencia Americana de Higienistas Gubernamentales (ACGIH), que es una asociación privada sin ánimo de lucro que protege la seguridad de los trabajadores y que realiza estudios sobre la exposición a los agentes químicos y establece valores de exposición recomendados; así, de manera anual, publica una relación de valores límite umbral (TLV), siendo solamente unos límites recomendables.

Es importante conocer e interpretar estos valores de exposición ya que la inmensa mayoría de nuestros medidores de gases utilizan los valores de exposición de la ACGIH.

- TLV-TWA. Concentración media ponderada en el tiempo, para una jornada normal de 8 horas y 40 horas semanales, a la cual la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos repetidamente día tras día sin sufrir efectos adversos. Este es el tipo más característico, al que se hace referencia habitualmente cuando se cita un valor TLV.
- TLV-STEL. Se define como la exposición media ponderada en el tiempo durante 15 minutos que no debe sobrepasarse en ningún momento de la jornada, aunque la media ponderada en el tiempo durante las ocho horas sea inferior al TLV-TWA. Las exposiciones por encima del TLV-TWA hasta el valor STEL no deben tener una duración superior a 15 minutos ni repetirse más de cuatro veces al día. Debe haber por lo menos un período de 60 minutos entre exposiciones sucesivas de este rango. El número de sustancias con valor STEL

⁵⁰PEL-Límite Permissible de Exposición

asignado ha ido disminuyendo en las últimas ediciones, con lo que el campo de aplicación de este tipo de TLV es cada vez más reducido.

- TLV-C. Valor techo. Concentración que no debería ser sobrepasada en ningún instante. La práctica habitual de la higiene admite para su valoración muestreos de 15 minutos, excepto para aquellos casos de sustancias que puedan causar irritación inmediata con exposiciones muy cortas.

Para la mayoría de las sustancias que tienen un valor TLV-TWA no existen, en cambio, suficientes datos toxicológicos para garantizar un valor STEL, por lo que se procede a establecer unos límites para las desviaciones por encima del valor promedio. Estos límites, basados en estimaciones estadísticas, se fijan mediante la recomendación de que en exposiciones cortas se puede superar tres veces el valor TLV-TWA durante no más de 30 minutos en la jornada y no se debe superar cinco veces, suponiendo que no se supere el valor TLV-TWA de la jornada.

Por último, entre los organismos estadounidenses, encontramos el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH), es el sector dedicado a la investigación de la OSHA y emite recomendaciones respecto a los niveles de exposición. NIOSH, establece los límites de exposición recomendados, 10 horas/día, 40 horas semanales, (REL, en inglés).

La lista de valores REL es bastante más reducida que la formada por los valores de la OSHA o de la ACGIH, y siguen siendo valores recomendables.

- REL-TWA "Time-WeightedAverage", definidos como valores de exposición promediados durante períodos de hasta 10 horas, si no se indica otra duración.
- REL-C "Ceiling", definidos como valores de exposición máxima, con referencia explícita a períodos de 15 minutos o inferiores.
- IDLH, representa la concentración máxima expresada en ppm o en mg/m³ a la cual, en caso de fallo o inexistencia de equipo respiratorio, se podría escapar en un plazo de 30 minutos sin experimentar síntomas graves ni efectos irreversibles para la salud.

El índice de toxicidad Inmediatamente Peligroso para la Vida o la Salud, IPVS (del inglés, Immediately Dangerous to Life or Health, IDLH) ha sido utilizado por los servicios de bomberos como valor de exposición ante los tóxicos y del mismo modo se establecía en la antigua *Directriz Básica de Protección Civil para el control y planificación ante el riesgo de accidentes graves en los que intervienen sustancias peligrosas* debido a que era el único índice que gozaba de reconocimiento internacional. El problema que presenta el IPVS es que se ha desarrollado para poblaciones laborales, por lo que ciertos sectores que pueden ser especialmente vulnerables a los contaminantes químicos en aire (niños, ancianos y personas con

afecciones o enfermedades respiratorias) no se han tenido en cuenta en el desarrollo de estos valores.

Otro inconveniente de este índice es que contempla un solo nivel de daño, por lo que va a presentar dificultades a la hora de realizar las zonificaciones o las zonas de planificación definidas en la Directriz. También cabe señalar que está definido para un único tiempo de exposición de 30 minutos, lo que plantea una gran rigidez a la hora de planificar escenarios donde los tiempos de paso de las nubes sean distintos a este.

En España, excepto para aquellos compuestos que disponían de reglamentación específica (plomo, amianto y cloruro de vinilo monómero, aparte de prohibiciones y limitaciones de uso), se han utilizado los límites propuestos por la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), dado el carácter obsoleto de los límites de exposición establecidos por el *Reglamento de actividades molestas, insalubres, nocivas y peligrosas* de 1961. Sin embargo, la Directiva 98/24/CE determina la obligación de los países comunitarios de disponer, a criterio de cada país, de Límites de Exposición nacionales, vinculantes o indicativos.

Los valores límite ambientales en España son valores de referencia para las concentraciones de los agentes químicos en el aire y representan condiciones a las cuales se cree que la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos 8 horas diarias y 40 semanales, durante toda su vida laboral, sin sufrir efectos adversos para su salud. Se habla de la mayoría y no de la totalidad, puesto que un porcentaje de trabajadores podría experimentar molestias a concentraciones inferiores a los VLA. Los VLA sirven para la evaluación y el control de los riesgos por inhalación de los agentes químicos incluidos en una lista de valores. Cuando uno de estos agentes se puede absorber por vía cutánea, el agente en cuestión aparece señalado en la lista con la notación “vía dérmica”.

- VLA-ED. Representan condiciones a las cuales se cree, basándose en los conocimientos actuales, que la mayoría de los trabajadores pueden estar expuestos 8 horas diarias y 40 horas semanales durante toda su vida laboral sin sufrir efectos adversos para su salud.
- VLA-EC: Es la concentración media del agente químico en la zona de respiración del trabajador, medida o calculada para cualquier periodo de 15 minutos a lo largo de la jornada laboral, excepto para aquellos agentes químicos para los que se especifique un periodo de referencia inferior en la lista de Valores Límite.

Para aquellos agentes químicos que tienen efectos agudos reconocidos, pero cuyos principales efectos tóxicos son de naturaleza crónica, el VLA-EC constituye un complemento del VLA-ED y, por tanto, la exposición a estos agentes habrá de valorarse en relación con ambos límites. En cambio, a los agentes químicos de efectos

principalmente agudos como, por ejemplo, los gases irritantes, solo se les asigna para su valoración un VLA-EC.

Como vemos, los múltiples valores de exposición establecidos generan confusión entre los bomberos. Por este motivo es importante saber lo que significa cada uno de los valores para tomar consciencia de las exposiciones a las que nos enfrentamos y sus consecuencias.

Por lo anteriormente expuesto, es de interés para los cuerpos de bomberos establecer y utilizar unos niveles de exposición más adecuados al ámbito de las emergencias, tanto para la población que no goza de ningún EPI como para los propios bomberos. Por este motivo, la Agencia Medioambiental de Estados Unidos (EPA) desarrolló unos niveles de exposición pública (AEGL's, ERPG's y TEEL's) que pretenden predecir cómo se verían afectados los miembros del público en general si están expuestos a un producto químico peligroso en una situación de respuesta de emergencia, sin llegar a establecer una norma para determinar la zona caliente y templada de los equipos de primera intervención.

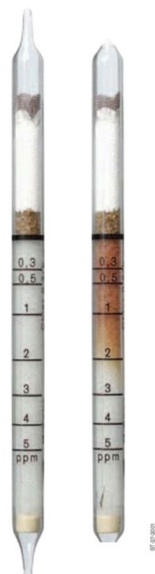
Aclarado estos aspectos, antes de utilizar cualquier aparato existente en el mercado para la detección de una fuga de gas cloro debemos tener en cuenta este se puede detectar, e incluso identificar debido a que es un gas de olor picante y color amarillo verdoso.

Más allá del uso de los sentidos para la detección e identificación de cloro y, sin llegar a ser un equipo sofisticado, el uso de una disolución amoniacal mediante un pulverizador sobre la nube de cloro provoca una nube de color blanquecina de cloruro de amonio que indica la presencia de cloro al haber reaccionado este gas con la propia disolución de amoniaco. Obviamente este es un sistema cualitativo que solamente indica la probable presencia de cloro, pero que no aporta ningún dato cuantitativo referente a la cantidad presente en el ambiente. El uso de esta técnica está pensado para detectar pequeñas fugas de cloro en válvulas, juntas, bridas, etc., no siendo viable para grandes fugas de gas.

Los equipos más utilizados por los servicios de bomberos en una emergencia son aquellos de manejo sencillo, rápido, fiables, precisos y selectivos del agente químico que se desea medir, fundamentalmente tubos colorimétricos, detectores electroquímicos y PID's, aunque no todos son válidos para medir cloro; entre ellos, podemos destacar:

- Tuboscolorimétricos.
- Detectores electroquímicos.
- Detectores de fotoionización (PID).

8.1. Tuboscolorimétricos



Son equipos de lectura directa aplicables a la determinación de gases y vapores. Son, junto a otros sistemas de medición colorimétrica, equipos que se basan en el cambio de color que sufre un reactivo específico al reaccionar con un contaminante determinado.

Consisten en tubos de vidrio que contienen un soporte inerte granulado impregnado con un reactivo químico, o-toluidina para el caso del cloro, que es capaz de reaccionar con el gas en estado gaseoso y cambiar de color del tubo, de blanco a amarillo-anaranjado e incluso marrón, en función del modelo, cuando se trate de cloro.

El método consiste en hacer pasar por el tubo un volumen predeterminado de aire contaminado con cloro (según el número de emboladas que se dé a la bomba, bajo prescripción del fabricante), produciéndose un cambio de color que se inicia en el extremo de entrada y progresa a lo largo del tubo en función de la concentración de cloro presente. La mayoría de los tubos colorimétricos están graduados, de tal manera que la longitud de la mancha indica la concentración de la sustancia medida. La escala, para facilitar la interpretación de los resultados, viene graduada en ppm o en porcentaje en volumen, dependiendo de la sustancia de que se trate.

Al venir indicada la escala en los tubos no es necesaria la calibración previa de los mismos. Sí es importante conocer que los tubos, aunque vienen cerrados por ambos extremos y deben conservarse en lugar refrigerado, tienen fecha de caducidad, por lo que deberán consultarse las indicaciones del fabricante al respecto.

La lectura del tubo debe hacerse inmediatamente después de terminar el muestreo, ya que la coloración y extensión de la mancha pueden variar con el tiempo. Los tubos son de un solo uso.

La mayoría de las reacciones utilizadas en los tubos colorimétricos no son selectivas en el estricto sentido de la palabra, ya que con frecuencia no distinguen entre compuestos similares. Cada fabricante suele indicar en el correspondiente manual de utilización los compuestos que constituyen interferencias en la determinación, tanto cualitativa como cuantitativa; y así, el bromo reacciona con la misma sensibilidad que el cloro (aunque con mayor coeficiente de variación que al referencia al 50/A de Dräger) y el color desarrollado es algo más pálido; el dióxido de cloro reacciona con

una sensibilidad aproximadamente el doble que la del cloro; y el dióxido de nitrógeno se indica con una sensibilidad algo menor y produce una coloración más pálida⁵¹. No obstante, los tubos colorimétricos presentan limitaciones importantes que se deben tener en cuenta a la hora de su utilización:

- La precisión de los tubos es función en gran medida de la técnica de fabricación. En general, los tubos colorimétricos ofrecen un coeficiente de variación entre el 5 % y el 40% de su lectura.
- Frecuentemente carecen de especificidad suficiente y la presencia de otros contaminantes es susceptible de alterar la extensión y el color de la capa coloreada.
- Las variaciones de temperatura influyen en la lectura, de forma que las temperaturas frías provocan variaciones de color, en tanto que las temperaturas altas influyen en el volumen muestreado proporcionando resultados erróneos.

Para el caso del cloro, al igual que para otros gases, existen diferentes intervalos de concentración en función del tipo de tubo que se utilice. Tomando como ejemplo los comercializados por Dräger, tenemos los siguientes:

Modelo	Rango de medida (ppm)	Número de emboladas de aire
CLORO 0.2/A	0,2 – 3 ppm	n=10
CLORO 0.3/A	0,3 - 5 ppm	n=20
CLORO 0.3/A	0,6 - 10 ppm	n=10
CLORO 50/A	50 - 500 ppm	n=1

Cuando se trata de determinar más rápidamente un gas completamente desconocido algunos fabricantes ofrecen un conjunto de tubos colorimétricos, en número de 5 o 6 montados sobre el mismo soporte y que se rompen simultáneamente, y que representan a diferentes detectores de una misma familia, como por ejemplo cetonas, éteres, compuestos orgánicos, etc.

Otro sistema es la determinación de gases y vapores mediante chips con un equipo patentado por Dräger denominado CMS y que se puede considerar una variante moderna de los tubos colorimétricos, en los que se ha introducido una parte electrónica complementaria.

Se trata de un chip y un analizador, ambos funcionan en combinación mediante un sistema de aspiración y otro de lectura. El sistema de aspiración hace transitar el aire contaminado preciso a través de uno de los tubos colorimétricos que contiene el chip,

⁵¹INSHT 411-2-A/95

de forma que el propio sistema se encarga de verificar el cambio de color en el reactivo contenido en el tubo utilizado.

Cada contaminante precisa su propio chip y es un microprocesador el encargado de reconocer o chequear el chip introducido en el analizador. Por medio de métodos ópticos y electrónicos se evalúa la reacción química que se produce, determinando el valor de la medida y por tanto su concentración, que viene reflejada en forma de dígitos sobre una pantalla digital.

Se trata de un equipo con buena precisión al llevar el mismo integrado un sensor de caudal másico que controla la bomba de aspiración y de este modo garantiza un flujo másico constante de la muestra a través del capilar del chip, por lo que la presión atmosférica no interfiere en el valor medido. Por otro lado, es bastante fiable dado que mediante un autochequeo confirma el tipo de chip y si el analizador está en condiciones de medir adecuadamente.

Son instrumentos precisos y de medida directa formados por un sensor que da origen a una señal eléctrica proporcional a la concentración en aire del contaminante a medir. La señal es manipulada por el instrumento de forma digital o analógica hasta convertirla en una indicación numérica en la pantalla de presentación.

Aunque este equipo está disponible para medir cloro, el número de sustancias y rangos en la actualidad no es muy numeroso, aunque se están incorporando día a día más detectores a los ya disponibles.

8.2. Detección de cloro mediante sensores electroquímicos

Los aparatos de lectura directa han sido diseñados como dispositivos de aviso temprano, para su uso en las emergencias o en las instalaciones industriales que, en caso de fugas o accidentes, puedan liberar altas concentraciones de un producto químico. Estos sensores pueden estar montados sobre equipos monogas específicos para cloro, o en equipos multigas donde existen otros sensores para medir otras sustancias e incluso algún sensor catalítico para medir sustancias inflamables.



Sensor electroquímico de cloro

El principio de detección se basa en mediciones de la corriente establecida entre un electrodo detector y un electrodo contador, aunque también se utiliza habitualmente un electrodo de referencia para estabilizar la medición. Aquí, los gases reaccionan electroquímicamente con el electrodo detector mediante una reacción de oxidación-reducción (REDOX), generando una corriente

eléctrica proporcional a la cantidad de moléculas de gas oxidadas.

Lo normal es que estos equipos dispongan de una serie de alarmas prefijadas, de forma que cuando se alcance el valor predefinido salte una señal acústica y sonora que advierta de dicha concentración. De manera general suelen venir establecidas con los valores TWA (0,5 ppm), STEL (1 ppm) y una o dos alarmas que se pueden configurar en fábrica; lo que sucede que, en el caso del cloro, al tener valores de toxicidad tan bajos, es muy difícil su calibración.

El rango de medición de estos sensores de cloro suele estar entre 0-20 ppm con una sensibilidad relativa de 1 ppm⁵². Al igual que sucedía con los tubos colorimetricos, algunos compuestos pueden dar sensibilidades cruzadas:

Gas/Vapor	Concentración	Indicación en ppm de Cl ₂
Cloruro de hidrógeno	20 ppm	≤ 0,6
Dióxido de azufre	10 ppm	≤ 1 (-)
Ácido Sulfhídrico	10 ppm	≤ 0,6 (-)
Amoniaco	50 ppm	Sin influencia
Monóxido de carbono	1000 ppm	Sin influencia
Cianuro de hidrógeno	60 ppm	Sin influencia
Etanol	250 ppm	Sin influencia
Hidrógeno	1000 ppm	Sin influencia
Monóxido de nitrógeno	20 ppm	Sin influencia
Dióxido de nitrógeno	10 ppm	Sin influencia
Dióxido de carbono	10% Vol	Sin influencia
Ozono	1 ppm	Sin influencia

Una vez que sabemos que el sensor que utilizamos para la detección de cloro es el adecuado, el equipo debe tener una serie de características que lo hagan óptimo para la detección:

- Tiempo de reacción. Los detectores multigas poseen un periodo de retraso de respuesta; es decir, un tiempo de reacción. El tiempo de reacción varía y depende de si el equipo de bomberos está realizando la medición en modo *BOMB* (entre 3-5 segundos) o en modo *DIFUSIÓN* (entre 15-30 segundos).



Detectormonogas de cloro MSA

⁵² Sensor XXS Cl2 - 6810890

- Tiempo de recuperación. Además del tiempo de reacción, es necesario tener en cuenta el tiempo de recuperación del aparato. El tiempo de recuperación es lo que tarda el detector multigas en autolimpiarse de la muestra de aire. Este tiempo puede variar en función de las propiedades químicas y físicas de la sustancia química que se está muestreando, de la longitud de la manguera de muestreo (si se usa en modo bomba) y del volumen de químico absorbido por el aparato.
Si el equipo se expone a concentraciones muy altas de agente químico, en ocasiones necesitará un largo tiempo de recuperación, teniendo incluso a veces que salir de la zona de exposición, apagar el equipo y volver a encenderlo otra vez.
- Sensibilidad. Los equipos han de tener una sensibilidad adecuada, pero sin llegar a ser un problema ya que, si se utiliza un aparato en una atmósfera con más de 20 ppm de cloro, casi seguro que el aparato se inutilizará.

8.3. Detectores de cloro por fotoionización (PID)

Los detectores PID son equipos utilizados para detectar y medir la concentración de vapores, principalmente orgánicos (cetonas, aldehídos, hidrocarburos saturados e insaturados, etc.), pero también compuestos inorgánicos mediante un sistema de medición que incorpora en el aparato una lámpara de UV que ioniza a todos aquellos compuestos químicos con potencial de ionización inferior a 11.7 eV; las lámparas habituales son de 10,0 eV, 10,6 eV y 11,7 eV. Sin embargo, en el caso del cloro esta técnica no es adecuada, pues las lámparas convencionales no disponen de suficiente energía para ionizar el cloro, cuyo potencial de ionización es de 12,96 eV.

9

GENERALIDADES SOBRE INTERVENCIONES CON CLORO Y DISPERSIÓN DE LA NUBE



9. GENERALIDADES SOBRE INTERVENCIONES CON CLORO Y DISPERSIÓN DE LA NUBE

Las intervenciones debidas a emergencias con presencia de cloro pueden ser de muy diversos tipos; van a estar condicionadas, entre otras cosas, a la fuente de origen de la fuga de cloro, que puede desencadenarse en las instalaciones de producción, transporte, almacenamiento o destino final del producto. Aquí las medidas de protección a la población serán normalmente la evacuación o confinamiento y, será el jefe de la emergencia el que valore qué opción es la más conveniente en cada caso.

Concretamente para el caso del transporte, en 1997, se suscribió un acuerdo marco de colaboración entre la Dirección General de Protección Civil del Ministerio del Interior y la Federación Empresarial de la Industria Química Española (FEIQUE) para constituir el Centro Español de Respuesta ante Emergencias durante el Transporte de productos químicos peligrosos (CERET). El CERET tiene como objetivos fundamentales suministrar información y prestar asistencia especializada a las Autoridades territoriales Competentes sobre la gestión de emergencias producidas durante el transporte terrestre, en territorio nacional, en las que estén involucrados productos químicos peligrosos, con independencia del país de origen o destino de la mercancía y una vez conocidas las características del producto implicado. En virtud de este acuerdo, las empresas químicas ponen a disposición de dichas autoridades, a través del CERET, información puntual sobre el producto, asesoramiento técnico en el lugar del accidente y, en su caso, apoyo con equipamiento material específico.

El apoyo prestado por las empresas pertenecientes a CERET se centra en tres niveles, en función de las características de los productos (peligrosidad, cantidad transportada, etc.) así como de la disponibilidad de medios humanos y materiales de la empresa. Estos tres niveles son:

Nivel 1: Disposición de información técnica, transmitida telefónicamente, vía fax o correo electrónico.

Nivel 2: Desplazamiento de un experto para proporcionar asesoramiento en el lugar del accidente.

Nivel 3: Envío de medios materiales para proporcionar ayuda directa en el lugar del accidente.

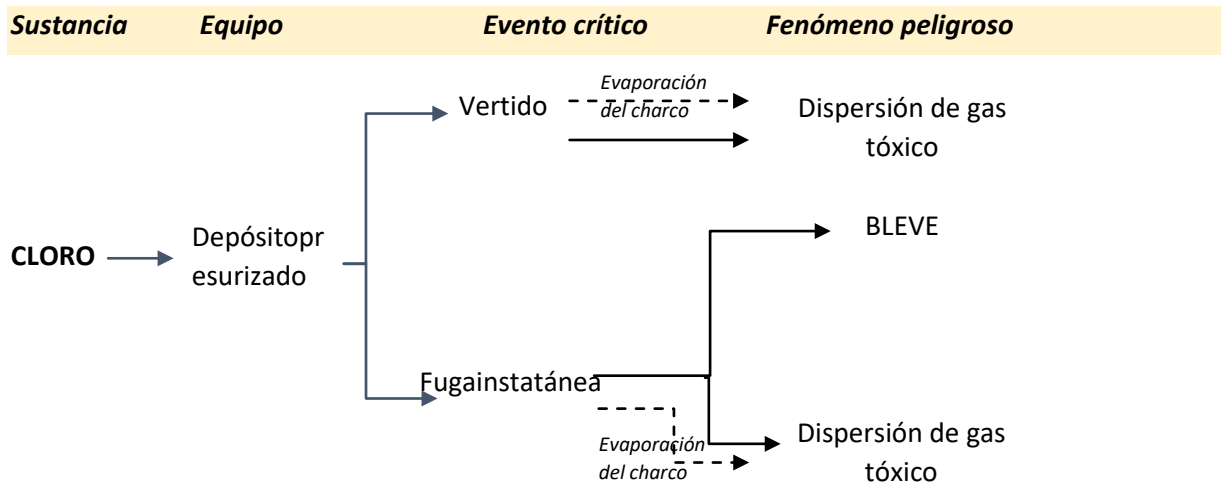


Fuga de cloro en Festus -Missuri EEUU

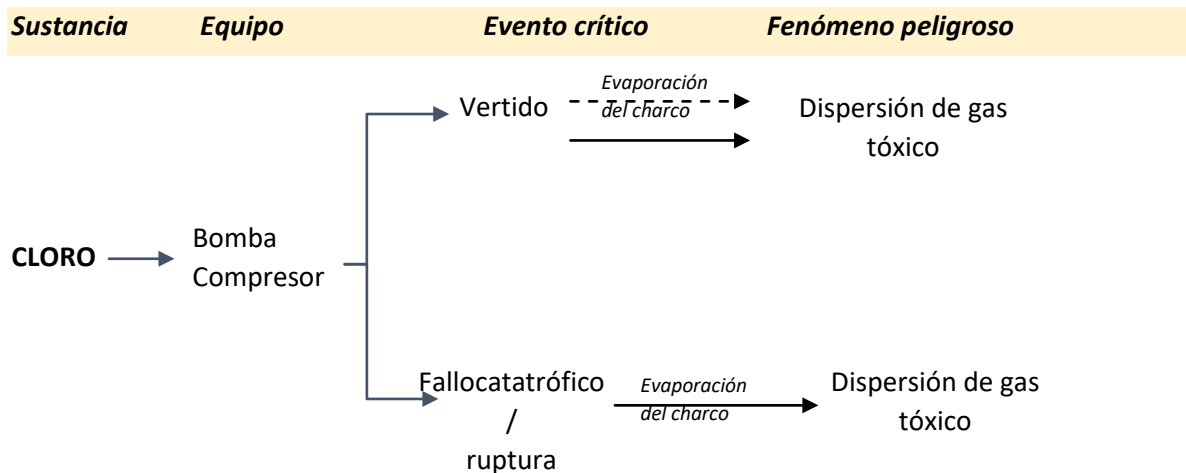
Para poder entender los diferentes fenómenos peligrosos asociados a accidentes con cloro vamos a realizar un árbol de sucesos en donde se contemplan las diferentes posibilidades que se pueden dar. Teniendo en cuenta que el cloro en los recipientes se encuentra en estado líquido almacenado a presión, el tipo de fenómeno peligroso va a estar condicionado al lugar donde se está produciendo la fuga y al tamaño de esta.

Dentro de algunos posibles escenarios donde se pueden producir fenómenos peligrosos asociados a vertidos o fugas de cloro, tenemos:

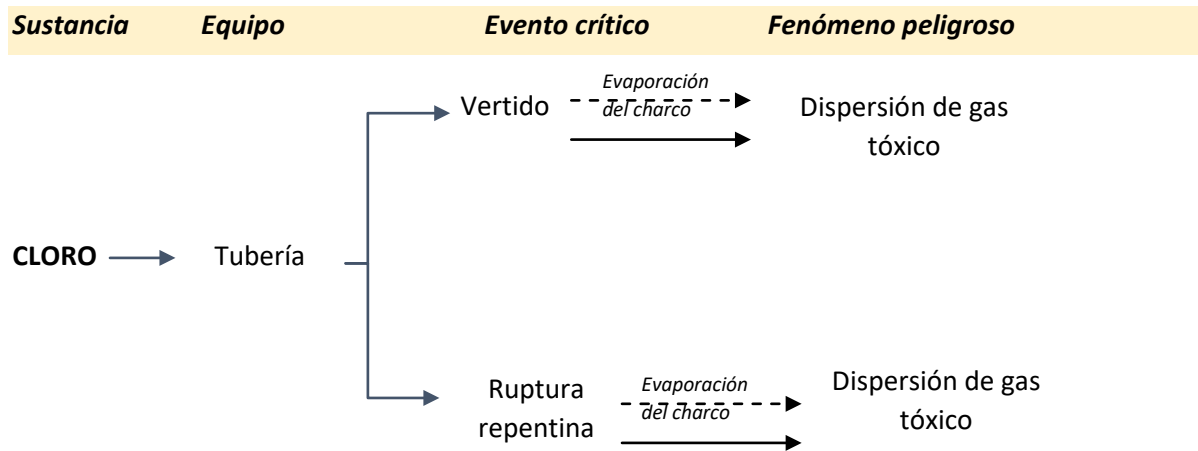
- Vertidos o fugas en depósitos de cloro presurizados (fuga instantánea y vertido)



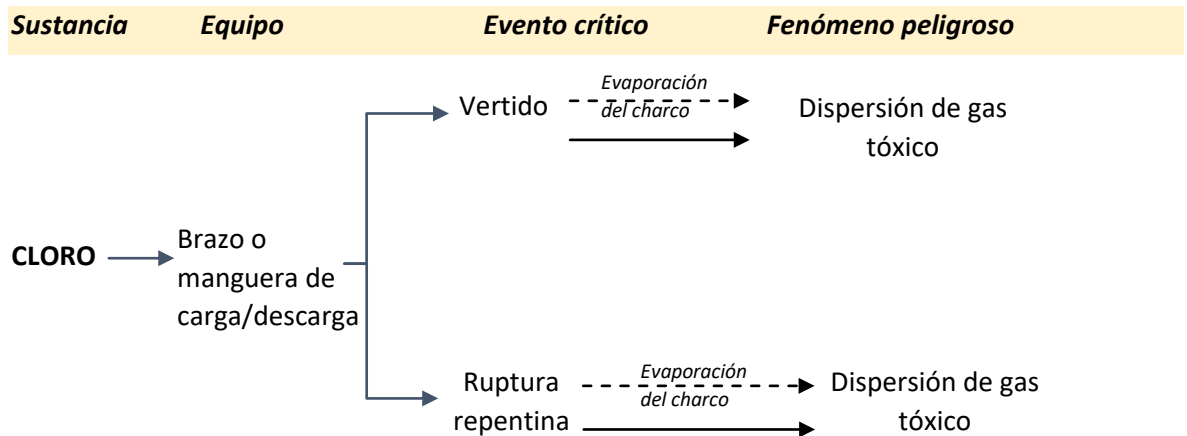
- Vertido o fallo en la bomba/compresor de la instalación de cloro



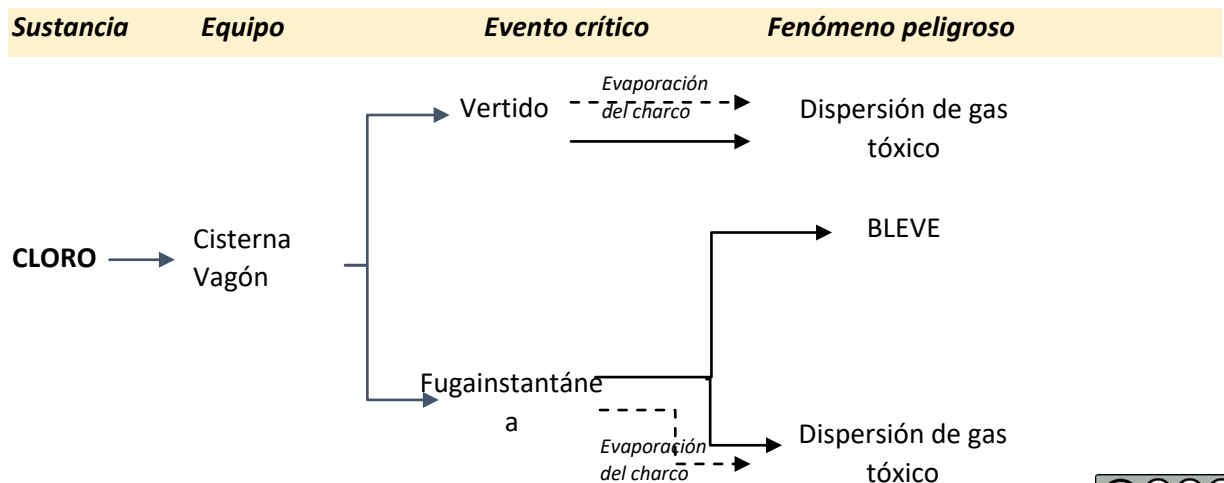
- Vertido o rotura de tubería



- vertido o rotura en el brazo o manguera de carga/descarga



- Vertidos o fugas instantáneas en cisternas



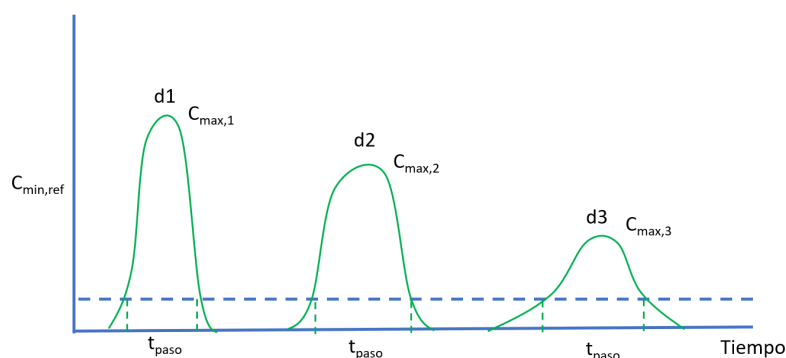
Los accidentes en cisternas de cloro se desatan al provocarse una fisura o rotura de la misma o de algún componente (válvula o conexión), dándose en primera instancia una emisión o un vertido del producto (entendiendo por emisión la salida de cloro en estado gaseoso y por vertido la salida en estado líquido). En este último caso, dadas las condiciones de almacenamiento, se produce una fuga bifásica o evaporación flash, que tiene lugar debido a que el cloro, al producirse la pérdida de contención, sufre una expansión debido al descenso súbito de la presión (desde la presión de vapor correspondiente a la temperatura de almacenamiento hasta la presión atmosférica), produciéndose su evaporación súbita, que al mismo tiempo puede formar y arrastrar una cantidad considerable de líquido en forma de aerosol.

Las fugas de fase gas tienden a disminuir por acción del enfriamiento producido por la evaporación; mientras que las de líquido permanecerán prácticamente constantes, lo que hace que sea más fácil atajar una fuga de gas.

Salvando las dimensiones de las cisternas, que van a provocar fugas de mayor tamaño y por ende un mayor alcance del producto, los fenómenos producidos en ellas, en cilindros y en bidones a presión van a ser similares. Para precisar un poco más los términos con los que definimos una fuga o un vertido, vamos a establecer como tamaño de orificio “grande” aquel que es superior a 2 cm de diámetro, aunque la realidad nos dice que los orificios no suelen tener formas regulares y simétricas. El hecho de diferenciar que la fuga se produzca por la parte superior o inferior del depósito está relacionada con que el producto escape en fase gas o en fase líquida, para lo que se debe tener también en cuenta la expansión volumétrica del cloro.

Una vez visto que los fenómenos peligrosos del cloro están asociados a fugas de un gas tóxico, bien de forma continua o instantánea, vamos a analizar cómo se podrían comportar estas fugas de gas al salir de sus recipientes.

En el caso de una fuga de gas instantánea, es necesario ver el perfil de concentración-tiempo de paso de la nube de gas tóxica a diferentes distancias respecto del punto de origen y en la dirección del viento. El perfil típico de una fuga de gas de este tipo sigue la secuencia indicada a continuación, donde se puede observar la disminución de la concentración máxima de gas y el aumento del tiempo de paso en cada punto conforme crece la distancia al origen del accidente.



Para una fuga continua de gas cloro situada en el eje vertical del depósito en su parte superior (0°), el gas se dispersa a la atmósfera y pronto caerá al suelo debido a su mayor densidad; aunque pueda resultar paradójico, en este caso la concentración a ras del contenedor será menor que la que se puede medir unos metros más allá del mismo.



Fuga discontinua de gas cloro
Fuente: U.S. Department of Homeland Security

Para el caso de una fuga continua de gas desde la fase líquida en el eje vertical del depósito (180°) el líquido se expande a gas; teniendo en cuenta su densidad respecto del aire y su acumulación en zonas bajas, su concentración, en este caso, disminuye a medida que se aleja del punto de fuga y se disipa en el ambiente. La coloración del gas también está relacionada con la concentración, siendo más amarillenta-verdosa en la fase inicial donde la concentración es muy alta.



Tambor de 1 Tn de cloro antes de la fuga



Comienzo de la fuga de cloro en fase líquida



Dispersión inicial del gas con gran turbulencia



El gas comienza la dispersión de manera estabilizada y a ras de suelo debido a su mayor densidad respecto del aire



La dispersión del gas continúa de manera homogénea alrededor del tambor de cloro.



La parte más alejada del punto de fuga comienza a tener menor concentración de cloro y por tanto menos coloración, aunque su concentración puede seguir en umbrales tóxicos.

Fuente: The Chlorine Institute

Quando hay un viento dominante en una determinada dirección y la fuga tiene un ángulo de fuga de aproximadamente 90°, se forma una pluma, de mayor o menores dimensiones, en la dirección del viento que del mismo modo se irá disipando a medida que se desplaza y se mezcla con el aire.



Fuente: Utah Valley University

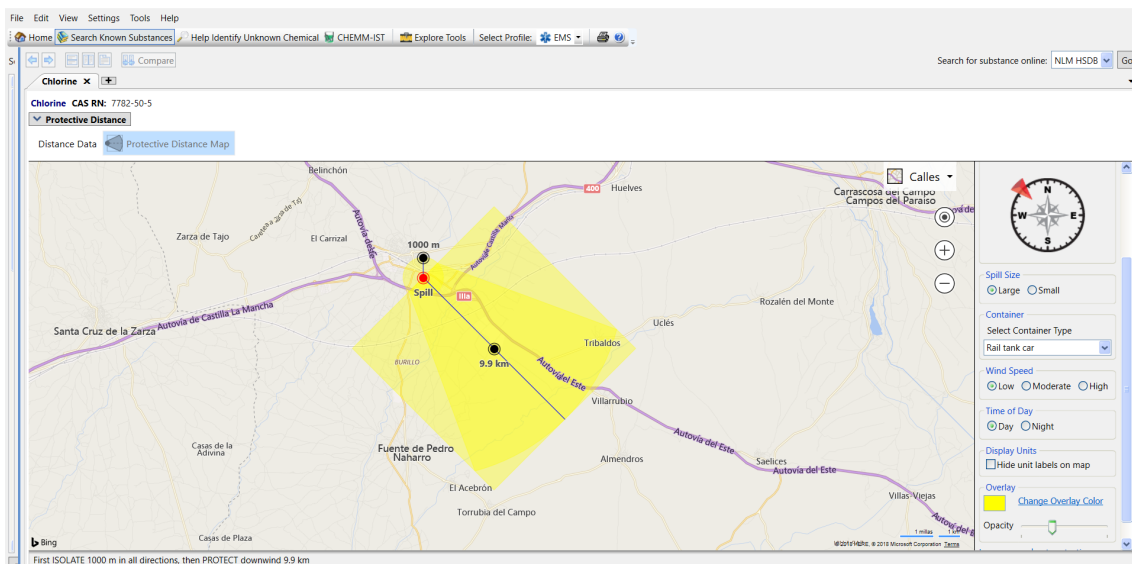
La nube de gas tóxica se dispersará en el ambiente más o menos deprisa y estará condicionada a diversos factores como:

- Temperatura.
- Hora del día.
- Estabilidad atmosférica.
- Condiciones del terreno.
- Tamaño del agujero de fuga.
- Caudal másico fugado.
- Estado de la fuga.
- Etc.

Con carácter general, a medida que la estabilidad atmosférica es mayor la nube de gas tardará más en dispersarse y diluirse en el ambiente; esto es más habitual por las noches, donde generalmente las distancias de las zonas de seguridad son mayores.

Existen diferentes aplicaciones informáticas (ALOHA, WISER, etc.) que permiten simulaciones de fugas de gas variando las condiciones, pudiendo llegar a representar sobre el terreno el posible alcance de la nube tóxica.


La siguiente imagen muestra el alcance de una fuga “grande” de cloro durante el día, viento moderado y procedente de un vagón cisterna utilizando el programa WISER. Hay que tener en cuenta que WISER utiliza valores muy generales, pues no se especifica la fuerza del viento (solo dirección y si es baja, moderada o alta) o la cantidad de fuga (solo si es grande o pequeña, de acuerdo con la GRE⁵³).



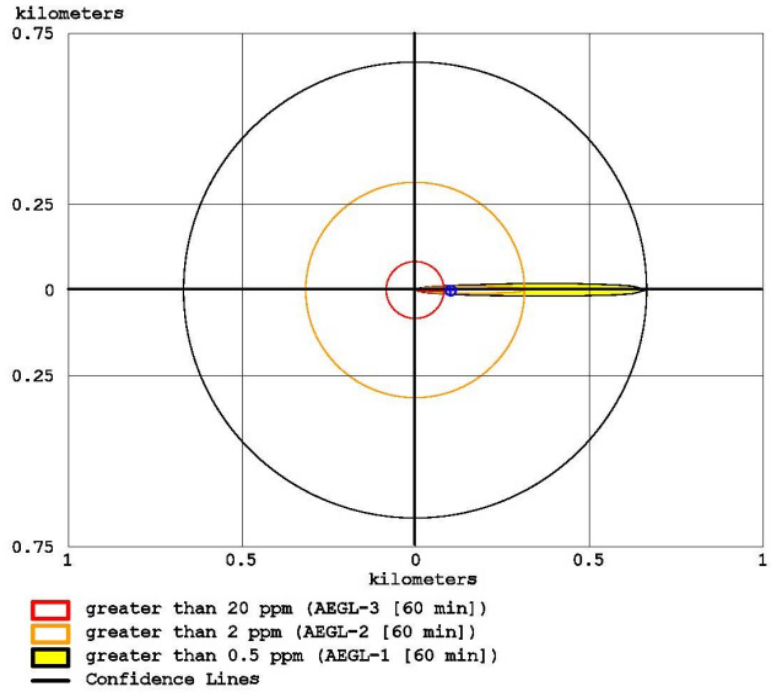
En el caso que se utilizara el programa ALOHA, los cálculos requieren de muchos más parámetros a introducir. Este nos puede dar una información más precisa del alcance de la nube tóxica e incluso el establecimiento de diferentes zonas de seguridad en base a valores que alcanzan los AEGL, pero tiene el inconveniente del tiempo que se requiere para introducir los datos y que muchas veces no se dispone de todos ellos.

⁵³ Guía de respuesta a Emergencias

Toxic Threat Zone

ALOHA® 5.4.3 

Time: April 19, 2012 1001 hours MDT (using computer's clock)
Chemical Name: CHLORINE
Wind: 1.5 meters/second from E at 10 meters
THREAT ZONE:
Model Run: Heavy Gas
Red : 83 meters --- (20 ppm = AEGL-3 [60 min])
Orange: 315 meters --- (2 ppm = AEGL-2 [60 min])
Yellow: 666 meters --- (0.5 ppm = AEGL-1 [60 min])



10 TÉCNICAS DE INTERVENCIÓN



10. TÉCNICAS DE INTERVENCIÓN

Una vez detectado e identificado el producto químico haciendo uso de los diferentes métodos existentes y disponibles en cada servicio, es imprescindible revisar la ficha de datos de seguridad para estudiar el comportamiento del agente químico. La cantidad de producto que fuga o derrama, así como el recipiente en el que está almacenado o transportado y el lugar donde se ha producido el accidente, son piezas clave para establecer los pasos posteriores de la intervención.

10.1. Zonificación y distancias de seguridad

Una vez identificado el producto involucrado en la emergencia, en este caso cloro, se deben establecer las correspondientes zonas de seguridad. En función de la terminología se puede hablar de zonas calientes, templadas y frías; zonas de acceso restringido y limitado; zonas de aislamiento inicial y zonas de protección a la población; zonas de acción protectora, etc. Lo interesante es que todas ellas se establecen en base a los valores que alcancen en determinados lugares la concentración del agente tóxico y que, referido a niveles toxicológicos conocidos y contrastados, son utilizados para establecer dichos límites. Cada Servicio, Agencia u Organismo que intervenga en una emergencia de este tipo debe establecer de antemano cuáles son los valores toxicológicos con los que van a trabajar o tomar de referencia para el establecimiento de estas zonas y distancias de seguridad.

Los Planes de Emergencia Exterior contemplados en la Directriz Básica de Riesgo Químico establecen unas zonas de intervención y zonas de alerta en función de los valores toxicológicos del AEGL, ERPG y/o STEEL. La zona de intervención será aquella donde las consecuencias de los accidentes producen un nivel de daños que justifica la aplicación inmediata de medidas de protección; los valores umbrales que deberán adoptarse para la delimitación de la zona de intervención ante la presencia de sustancias químicas tóxicas son las concentraciones máximas de sustancias tóxicas en el aire calculadas a partir de los índices AEGL-2, ERPG-2 y/o TEEL-2. La zona de alerta será aquella en la que las consecuencias de los accidentes provocan efectos que, aunque perceptibles por la población, no justifican la intervención, excepto para los grupos críticos de población; para la delimitación de la zona de alerta ante la presencia de sustancias químicas tóxicas se considerarán las concentraciones máximas de sustancias tóxicas en aire calculadas a partir de los índices AEGL-1, ERPG-1 y/o TEEL-1.

La GRE⁵⁴ (ERG en inglés) establece una zona de aislamiento inicial basada en el uso de modelos de dispersión teniendo en cuenta aspectos como valores de toxicidad, reactividad, hora del día, tamaño del derrame, etc.; así, para el cloro establece los siguientes valores para el establecimiento de las “Zonas de Aislamiento Inicial (ZAI)” y “Zonas de Acción Protectora (ZAP)”:

⁵⁴ GRE – Guía de Respuesta a Emergencias

	Pequeños derrames			Grandes derrames		
	Zona de aislamiento inicial en todas las direcciones	Zona Protección a la población en dirección del viento		Zona de aislamiento inicial en todas las direcciones	Zona Protección a la población en dirección del viento	
		Día	Noche		Día	Noche
	m	Km	Km	m	Km	Km
Cloro	60	0,3	1,1	Referencia a tabla inferior		

Tipo de almacenamiento o transporte	1017 Cloro						
	Zona de aislamiento inicial (m)	Zona de Protección a la población en dirección del viento (km)					
		Día			Noche		
		Viento flojo (<2,6m/s)	Viento moderado (2,6-5,3m/s)	Viento fuerte (>5,3m/s)	Viento flojo (<2,6m/s)	Viento moderado (2,6-5,3m/s)	Viento fuerte (>5,3m/s)
Vagón cisterna	1000	9,9	6,4	5,1	+11	9	6,7
Camión cisterna	600	5,8	3,4	2,9	6,7	5,1	4
Varios bidones a presión de 1 Tn	300	2,1	1,3	1	4	2,4	1,3
Varios cilindros pequeños o un bidón a presión de 1 Tn	150	1,5	0,8	0,5	2,9	1,3	0,6

La configuración de estas zonas de protección va a estar condicionada por la velocidad y dirección del viento, ya que en el caso de viento nulo la zona de protección tomará una forma circular; pero si hay un viento predominante en una determinada dirección se conforma como una pluma o penacho hacia dicha dirección.



Fuente: M.Albaladejo

Una vez establecidas las distancias de seguridad y las zonas de aislamiento, el mando de la emergencia deberá decidir las acciones a tomar respecto a la protección de la población y el nivel de protección adecuado para el personal interviniente en función de la concentración del agente químico en cada lugar.

Por otra parte, en la **Guía Operativa de intervención ante accidentes en el transporte de mercancías peligrosas en vehículos cisterna**, se hace una propuesta para el establecimiento del radio de la zona caliente para el caso de gas tóxico como es el cloro:

Fuga de gas	Fuga poco importante de gas tóxico	Fuga importante de gas tóxico	Fuga catastrófica de gas tóxico
Radio de zona caliente	100 m	300 m	1000

10.2. Protección personal.

Como se ha mencionado anteriormente, la principal vía de entrada de cloro al organismo es la respiratoria, por lo que las opciones pasarán por proteger principalmente esta vía de entrada mediante en el uso de filtros específicos o equipos autónomos de protección respiratoria, en función de la concentración en el ambiente. En todo caso, y salvo para situaciones o actividades muy concretas, estudiadas y evaluadas, los bomberos han de utilizar siempre el equipo de respiración autónomo en

todo momento. En el caso de utilizar filtros han de cumplir lo establecido en la Norma EN 14387, que define los requisitos para los filtros contra gases y filtros combinados y hay que asegurarse que la concentración en el ambiente es la adecuada para usar este tipo de protección.

Si en una intervención nos indica el detector de gas que la concentración ambiental es de 60 ppm, lo primero que tenemos que preguntarnos a qué distancia del foco del origen de la fuga de gas se ha tomado, pues probablemente la concentración en el punto de origen sea mayor. Esto es importante, pues el filtro de protección que se utilice debe tener el factor de protección (FP)⁵⁵ adecuado.

Equipo filtrante	Marcado	FP
Mascarilla + filtro químico	A, B...1 A, B...2 A, B ...3	50
Máscara + filtro químico	A, B...2 A, B ...3	2000

Fuente: INSHT

Por ejemplo, en una fuga de un bidón a presión de gas cloro donde la concentración ambiental es de 2500 ppm en la zona caliente y tomando como valor de referencia de exposición el valor del IDLH del cloro, 30⁵⁶ ppm, un equipo con filtro cuyo factor de protección (FP) sea 50 (mascarilla + filtro químico A,B,... ≤ 2) no será adecuado para trabajar en ese ambiente, pues el valor de concentración hasta la que teóricamente protege es de 50 ppm.

$$\text{Concentración Teórica de Protección (CTP)} = \frac{C_{\text{exterior}}}{FP} = \frac{2500 \text{ ppm}}{50} = 50 \text{ ppm}$$

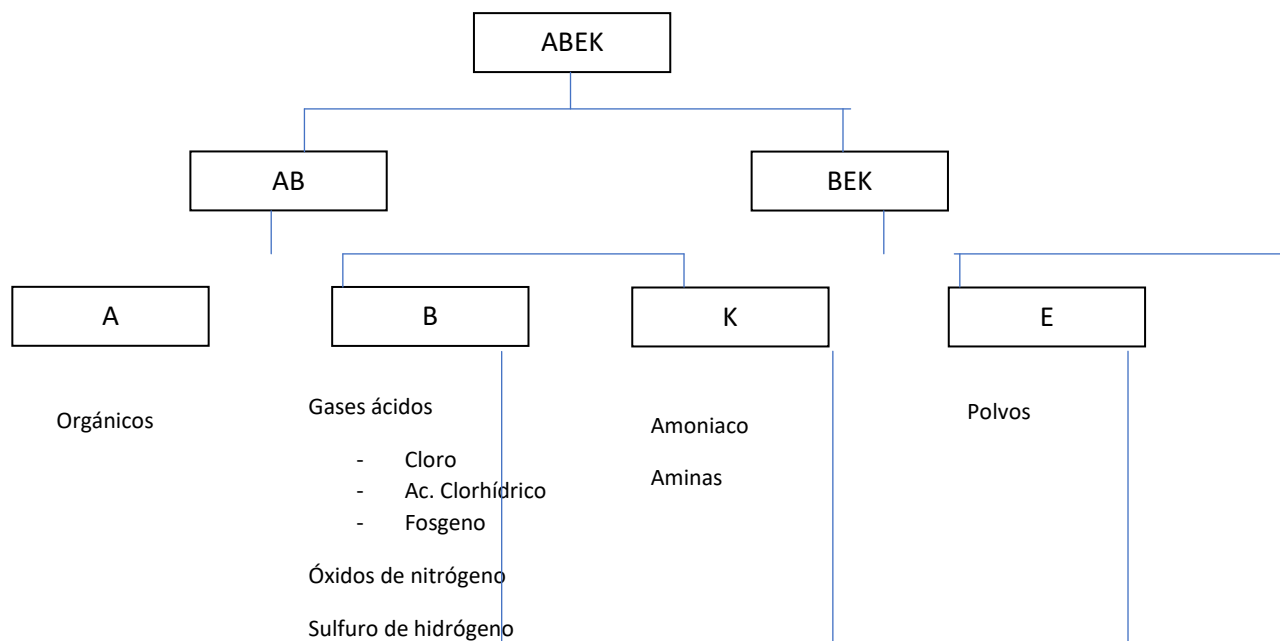
En este caso habría que requerir el empleo del ERA. Eurochlor recomienda solo el uso de filtro contra gases para localizar fugas cuando la concentración sea ≤ 10 ppm⁵⁷

Para el caso concreto del cloro, este debe ser un filtro tipo B, pudiendo combinarse otro tipo de filtros como son el tipo A (orgánicos - marrón), tipo K (álcalis como amoniaco y aminosvioleta) y/o tipo E (polvos).

⁵⁵ Factor de Protección: número asignado a cada uno de los equipos de protección respiratoria que nos indica de qué concentración ambiental nos protege dicho equipo.

⁵⁶ ILO 1971

⁵⁷ Eurochlor GEST 92/171



El uso de máscaras con filtro implica una serie de medidas a tener en cuenta:

- El filtro debe ser adecuado para trabajar con cloro.
- La concentración de oxígeno en el ambiente debe ser superior al 19% en volumen.
- En función del tamaño, los filtros de cloro para máscaras completas están diseñados para retener cloro hasta concentraciones de 1000 ppm en volumen. Además de la concentración de cloro en el aire, la duración máxima permitida de la exposición dependerá de factores como la frecuencia respiratoria, el volumen inhalado y la humedad del aire.

En cualquier caso, el uso de máscaras con filtros debería usarse en las siguientes situaciones:

- Donde no hay fuga de cloro, pero la presencia de este gas es posible.
- Para operaciones de mantenimiento.
- En caso de que la concentración de cloro sea muy baja (menos de 10 ppm), para lo que se requiere un continuo monitoreo de la concentración de gas en el ambiente.

La duración del filtro va a depender de la concentración de cloro y de la frecuencia respiratoria, aunque esto puede estar también influenciado por la presencia de otros contaminantes, la humedad y la temperatura del aire inhalado. Una humedad superior

al 85% hace reducir la vida útil del filtro a la mitad, al igual que un aumento de temperatura disminuye la capacidad de absorción.⁵⁸

Teniendo en cuenta esto no se puede fijar un tiempo específico de vida útil del filtro, por lo que habrá que recurrir a otros métodos para ver el grado de saturación de este cuando:

- Existan dificultades respiratorias debido a la restricción de flujo del aire a través del filtro.
- Se produzca un olor a gas a través del filtro.

Hay que destacar que la reacción del carbón activo del filtro con el oxígeno y el cloro puede producir fosgeno (Cloruro de carbonilo, COCl_2) que el filtro retiene hasta que se satura; por tanto, si alguien ha estado expuesto a un filtro saturado de cloro debería ser evaluado



también por los servicios médicos por posible exposición a fosgeno.

Si se estudia la adsorción de cloro por parte del carbón activo⁵⁹ se puede comprobar que aumenta a medida que disminuye la temperatura y aumenta la presión; en caso de que se esté trabajado con máscara de filtro en condiciones de presión atmosférica, el rango de adsorción puede variar aproximadamente entre 425 grCl_2/kg carbón activo y 375 grCl_2/kg carbón activo en un rango de temperaturas de 25-50°C.

Para todas aquellas otras situaciones en las que no se utilice la máscara con filtro se utilizará un equipo de protección respiratoria autónoma (ERA). Aunque el principal problema es la inhalación del gas, no debemos olvidar que es irritante y corrosivo, para altas concentraciones o en recintos confinados resultará necesario aumentar el nivel o grado de protección, incluyendo además la protección dérmica. En estos casos estaríamos hablando de trajes tipo 1a/1b-ET⁶⁰ encapsulados y estancos a gases. En este punto debemos recordar que, aunque el cloro tenga un aspecto amarillo-verdoso,

⁵⁸ Eurochlor GEST 92/171

⁵⁹ Reyerson and Wiskart

⁶⁰ UNE-EN-943

cuando se presenta en concentraciones altas superiores a los niveles tóxicos establecidos, la ausencia de color no es un indicativo de ambiente seguro.

A continuación, se muestra una tabla con algunos trajes de protección frente al cloro que existen en el mercado, así como el grado de permeación del material con el que están fabricados.

Marca	Modelo		Tiempo de permeación	Norma
Dupont	Tychem TK		> 480 min	BT 0.1 Tiempo de permeación normalizado a 0,1 µg/cm ² /min
Ansell Protective Solutions	Trellchem HPS, VPS, TLU, TS		>480 min	BT 0.1 Tiempo de permeación normalizado a 0,1 µg/cm ² /min
MSA	Champion Elite		>480 min	BT 0.1 Tiempo de permeación normalizado a 0,1 µg/cm ² /min
Dräger	CPS 7800, 7900		>480 min	BT 0.1 Tiempo de permeación normalizado a 0,1 µg/cm ² /min

10.3. Técnicas de intervención con cloro.

Las fugas de gas en botellas, bidones a presión y cisternas se producen más frecuentemente por la zona de las válvulas de carga/descarga que por el propio cuerpo del recipiente. Los recipientes suelen ser de acero con un sobrespesor debido a la corrosión, por lo que, salvo por un defecto debido a la corrosión interna, impacto o perforación deliberada, no es común que la fuga de gas se produzca por esas zonas. Lo habitual es que la fuga se produzca por alguna parte de la válvula, brida o cualquier otro elemento localizado del equipo, en cuyo caso se deberá intentar reapretar mecánicamente dichos elementos sin forzarlos.

En cada una de las situaciones que nos encontremos se deberá optar por la técnica de intervención más adecuada, acorde a los recursos disponibles, formación, entrenamiento, escenario, etc. Lo que está claro es que la opción que se tome debe ser controlada en todo momento por el mando de la emergencia. El echar agua directamente sobre un recipiente metálico que tenga una fuga de cloro solo agrandaría la fuga ya que se favorece la evaporación del producto; lo que debería hacerse es montar cortinas de agua para confinar la nube de cloro.

Aparte de las actuaciones que se puedan realizar sobre el recipiente, como el cierre de válvulas, taponamiento con cuñas, cojines neumáticos, etc., también se pueden llevar a cabo acciones sobre el propio agente químico (cloro).

10.3.1. Actuaciones sobre el agente químico.

Neutralización/absorción

En caso de fuga en fase gas, una posible manera de minimizar los efectos del cloro es mediante absorción de los gases y realizar una neutralización química con una solución alcalina. Es importante que en este proceso exista un exceso de solución básica. Hay que tener en cuenta que en este proceso se genera una disolución de hipoclorito que debe ser tratada antes de su eliminación final.

Las soluciones alcalinas recomendadas⁶¹ para la absorción del 100% del cloro podrían ser:

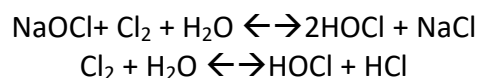
Tamaño del contenedor (Kg)	100% sosa cáustica (Kg)	Agua (litros)	100% hidróxido de calcio (Kg)	Agua (litros)
45	57	273	52	568
68	85	409	79	855
907	1134	5455	1055	11365

Después de que se haya absorbido algo de cloro, la solución absorbente alcalina contendrá cloro activo (Cl₂, HOCl, iones OCl⁻). La fase gaseosa en equilibrio con la solución absorbente puede contener Cl₂ y HOCl, dependiendo del pH y la concentración de cloro activo en el líquido.

La adición de cloro a una solución de hidróxido de sodio produce hipoclorito sódico (NaOCl) y sal (NaCl):

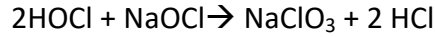


Como el cloro sigue llegando a la solución saturada de cloro, el pH de la disolución seguirá bajando por medio de la formación de HOCl:

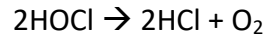


⁶¹ Chlorine Handbook - OxyChem

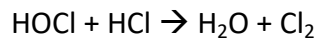
A medida que el pH desciende por debajo de 11 se produce la siguiente reacción para reducir el pH por medio de la generación de HCl:



A medida que el pH desciende por debajo de 5, el HOCl empieza a descomponerse a HCl por medio de la siguiente reacción:



Una vez se ha generado suficiente HCl, el cloro puede escapar de la solución por medio del siguiente proceso:



Es importante que exista un exceso de solución alcalina para evitar que el cloro pase a través de la disolución; y si lo hace que pueda llegar a otra nueva solución alcalina, de forma que paso a paso se vaya reduciendo la cantidad de cloro.

Un factor para tener en cuenta es la temperatura que se genera en la reacción del cloro con el hidróxido sódico.

Existen en el mercado empresas que en caso de accidente pueden transportar al lugar unidades de emergencia portátiles para fugas de cloro de grandes dimensiones, principalmente en cisternas o tanques, y que trabajan como un scrubber⁶². Estos equipos captan el aire ambiental contaminado y lo introducen en el lavador, donde normalmente hay una disolución de hidróxido sódico, de tal manera que los gases son lavados y neutralizados. Es importante que los gases se obtengan lo más próximo al punto de fuga, incluso desde la propia válvula que fugue.



⁶² Scrubber: Depurador o lavador de gases

Scrubber portátil de cloroFuente: GEA



Para fugas de menores dimensiones se puede hacer uso de unidades más pequeñas, pero que trabajan sobre el mismo principio. El primer depósito contiene la solución alcalina y el segundo simplemente agua. En el primero de ellos se produce la absorción del cloro y en el segundo la de otros gases no reactivos generados en la primera reacción.



Si observamos el funcionamiento interior se puede comprobar que el cloro se difunde y se mezcla con la disolución alcalina en el interior del recipiente.

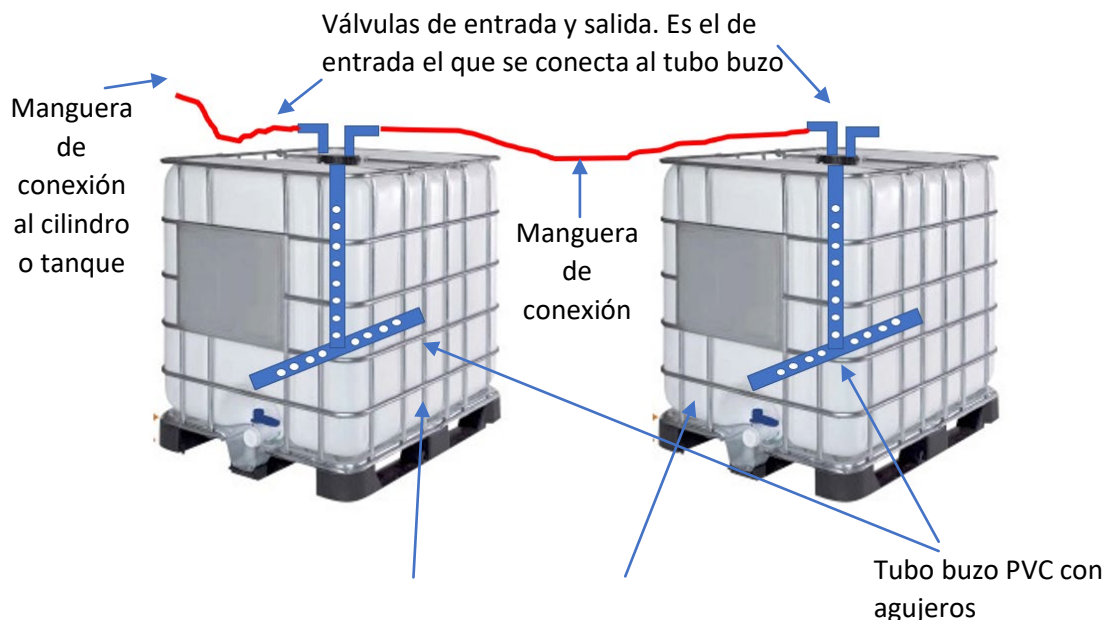
En caso de una fuga importante, la solución se calentaría tanto que pondría en riesgo la integridad del recipiente. En cualquier operación de emergencia de trasvase de cloro o conducción de fugas de cloro gas, el recipiente donde se produzca la absorción requerirá de un sistema de refrigeración de este, aunque sea mojándolo exteriormente con agua.



Foto: M.Albaladejo

En caso de no poder disponer de estos equipos se pueden desarrollar sistemas alternativos mediante GRG's (Gran Recipiente a Granel), de polietileno u otro material compatible, que operen de la misma manera. El sistema está formado por uno o varios GRG's situados en serie, con unos conductos interiores perforados por donde circula el cloro gas; en el interior del GRG se ha introducido previamente una disolución alcalina, que es la que va a lavar el cloro. Para evitar

la sobrepresión del recipiente no se debe llenar de disolución en su completa totalidad y ha de tener una válvula de escape de gases limpios. La disolución interior deberá ser tratada con posterioridad. Durante este proceso es importante utilizar detectores de cloro, para ir comprobando la efectividad de la neutralización y la presencia de gas cloro en el ambiente



Fuente: M.Albaladejo

Disolución alcalina	Agua
------------------------	------

La extracción en fase gaseosa directa desde el propio recipiente de almacenamiento implica el problema de una posible concentración de tricloruro de nitrógeno en el cloro líquido que se está evaporando, con el consiguiente riesgo de alcanzar una mezcla explosiva. Por tanto, este sistema de extracción no debe utilizarse para recipientes mayores de 1250 kilogramos. Si acaso se utiliza deberá controlarse que las concentraciones de tricloruro de nitrógeno están por debajo de las indicadas en la Recomendación EUROCHLOR 76/55. (En su 9ª edición, para recipientes entre 1 y 300 Tn específica 10 ppm p/p en el cloro líquido.).

Esta es una técnica químicamente sencilla, pero técnicamente compleja cuando se utiliza sobre cisternas, por lo que debe estar estudiada y entrenada antes de ponerla en uso.

En el caso de que lo que esté fugando sea una botella de cloro (cilindro) y no se disponga de solución alcalina para neutralizarlo, nunca debe introducirse directamente el cilindro en el interior de un depósito de agua puesto que el cloro es muy poco soluble en agua (la capacidad de absorción del agua es relativamente pequeña) y cuando el agua estuviera saturada de cloro empezaría a escaparse al ambiente, a lo que hay que añadir, principalmente, que se favorecería extraordinariamente la corrosión sobre el cilindro, lo que aumentaría la fuga. Por lo tanto, no se recomienda introducir el cilindro en el recipiente de agua, sino hacer llegar el cloro al depósito mediante algún tipo de canalización desde el punto de fuga.

Cortinas de agua

El uso de cortinas de agua es un buen método para mitigar nubes de gas/vapor más pesados que el aire, pues los posibles efectos que pueden producir sobre ella son:

- Efectos mecánicos, al actuar como barrera del paso de gas.
- Efectos mecánicos por dispersión y dilución, debido al arrastre del aire hacia el interior de la nube tóxica.
- Efectos mecánicos al ejercer un impulso ascendente sobre el gas.
- Efectos mecánicos por calentamiento del gas, motivado por la entrada de aire.
- Efectos físico-químicos debido a la absorción del gas, con o sin reacción química.

Al igual que sucede en la extinción de un incendio, la efectividad de la cortina de agua depende de diversos factores, como el tamaño de las gotas de agua, los tipos de lazadas utilizadas, la altura de la cortina, la presión del agua, etc.; pero en todos los casos esta es más efectiva cuanto más cerca se encuentre del origen de la fuga.⁶³ Además de los

⁶³ McQuaid, & Fitzpatrick, 1981; Buchlin 1994

condicionantes propios a la instalación, la efectividad de la cortina de agua estará también influenciada por las condiciones meteorológicas y del tipo de fuga; y sobre lo quemás influencia tiene es sobre el efecto de barrera, dilución y absorción. Así, por ejemplo, un tamaño de gota pequeño producirá un efecto barrero bajo y una dilución de pequeña proporción, aunque mayor absorción del químico en el agua cuanto más soluble sea.



Cortina de agua
Foto: Carlos Castro

Los factores, por tanto, que afectan a la efectividad de la cortina de agua son:

- Configuración de la cortina de agua prevista
 - Distancia desde el punto de fuga. Cuanto más cerca del punto de fuga se coloque la cortina de agua mejor será su efectividad, ya que el contacto entre el agua y la nube tóxica es mayor.
 - Dirección de aplicación. Lo ideal es que la cortina de agua se coloque de forma perpendicular a la dirección de fuga, como si fuera una cortina.
 - Altura de la cortina de agua. Al ser el cloro más denso que el aire, su efectividad es mayor si se hace de abajo-arriba que de arriba-abajo.
 - Cantidad de cortinas utilizadas.
 - Uso de aditivos. Para los gases como el cloro que tienen una baja solubilidad, el uso de ciertos aditivos químicos puede mejorar la efectividad de la absorción.
- Características de las lanzas e instalación
 - Caudal agua. Cuanto mayor sea la cantidad de agua mejor es el efecto de la barrera que se genera, mayor es la dilución y, por tanto, más químico se elimina.
 - Presión de agua. A mayor presión mejor será el efecto de la cortina. Mayor presión implica mayor velocidad y, por tanto, mayor entrada de aire limpio.

- Tamaño de la gota de agua a utilizar. Las gotas pequeñas tienen una mayor superficie que aumenta la absorción, aunque si son demasiado pequeñas no alcanzarán su destino. Un tamaño de gota más grande favorece el arrastre del aire hacia el interior de la nube, aumenta el efecto barrera y se ve menos influenciada por la velocidad del viento. Un tamaño óptimo de gota sería aquel comprendido entre 100 y 300 μm .
- Tipo de lanzas.
- Número de lanzas.

- Características de la fuga
 - Tipo y cantidad de gas. Para gases solubles el efecto de la absorción es importante, pero para el cloro, cuya solubilidad es baja, este efecto es menor. El efecto cortina es más efectivo para fugas de pequeña entidad.
 - Densidad del gas. Los gases más pesados que el aire, como ocurre con el cloro, están menos influenciados por la velocidad del viento que los que son más ligeros. Cuanto mayor sea la velocidad del viento y más ligero sea el gas, menos efectiva será la cortina.
 - Temperatura de fuga.
 - Presión de fuga.

- Condiciones meteorológicas
 - Velocidad del viento. El aumento de la velocidad del viento tiene un impacto negativo en la efectividad de la cortina de agua, pero esta es menor si se aumenta la presión de agua y el tamaño de gota.
 - Dirección del viento. Para asegurarse de que el contacto entre la cortina de agua y la nube tóxica es bueno se debe tener presente siempre la dirección del viento. Si el viento es variable será necesario colocar diversas instalaciones alrededor de la botella o bidón a presión.
 - Estabilidad atmosférica. Cuanto más estable se encuentre la atmósfera mejor será el efecto de la cortina de agua.
 - Humedad relativa.

Debe tenerse la precaución de que el agua impregnada de sustancia tóxica sea drenada a lugar seguro para su posterior tratamiento, ya que se produce una reacción que forma una solución altamente corrosiva con formación de HCl y HClO, cayendo dicha solución en forma de lluvia sobre el terreno y posiblemente sobre los bomberos.

La eficacia de las cortinas de agua se puede expresar en función del grado de reducción de la concentración que hay de cloro antes y después de la aplicación de la cortina de protección en un punto determinado, valor que se puede estimar en función de un factor de dilución D_f .

$$Df = \frac{\text{Concetración de cloro libre}}{\text{Concetración de cloro tras la cortina de agua}}$$

Supresión de vapor

En caso de un derrame de cloro líquido se puede utilizar algunas de las técnicas de contención que se usan para contener otros líquidos, pero hay que tener en cuenta que el cloro se va a evaporar mucho más deprisa, pues lo normal es que la temperatura ambiente esté por encima de la temperatura de ebullición del cloro. Si el vertido se ha producido sobre tierra, el cloro va a penetrar en el terreno y contaminar parte de este, por lo que después del siniestro habrá que considerar el terreno como contaminado. En el caso de un derrame dinámico se pueden emplazar diques de contención a base de tierra, arena seca o cualquier otro material inerte. Si el derrame es estático, y mejor aún si está confinado, se puede utilizar una lona de plástico para cubrir el derrame.

Un método efectivo para controlar la evaporación de un derrame de cloro líquido es proyectar espuma fluoroproteínica o específica para cloro⁶⁴ de manera indirecta, creando una capa de, al menos, 15 cm; de esta manera se puede llegar a reducir hasta en ¼ la ratio de evaporación normal. Las espumas químicas, las de alta expansión, las anti-alcohol o las polivalentes no se recomiendan debido a su poca estabilidad⁶⁵, ya que se destruye relativamente pronto la capa de protección creada debido al aumento de temperatura del cloro líquido y a la mayor generación de vapores. Bajo la espuma se llega a formar una pequeña capa de hielo e hidrato de cloro que evita que el cloro líquido se evapore más deprisa.

Si el derrame es consecuencia de una rotura en un tanque y no es posible realizar diques de contención, o si los diques no son lo suficientemente grandes para retener el líquido, se podría utilizar, como método provisional, el bombeo del producto nuevamente al contenedor dañado o a otro recipiente de material adecuado, en tanto se busca una solución más definitiva.



En la primera imagen se ve el recipiente de cloro líquido. En la imagen 2 se cubre este recipiente con una lona y se puede observar algo de vapores de cloro. En la imagen 3, se observa cómo se rompe la espuma y se escapan vapores de cloro.
Fuente: Kernhannes

⁶⁴ Fire Engineering. "Chlorine". 1986.

⁶⁵ EPA. NPDES. "Best Management Practice Guidance Document".

Venteo/dispersión

Es una técnica utilizada para disminuir la concentración de agente tóxico en el ambiente por medio de un flujo turbulento de aire que facilita la dispersión del tóxico en el aire. En el caso del cloro, al ser más denso que el aire y ocupar zonas bajas, este efecto de dispersión del gas tiene una importancia crucial pues favorece la mezcla con el aire de manera más rápida y por lo tanto la reducción de la concentración de cloro en el ambiente, más acusada cuanto más nos alejemos del punto de fuga. Lo que queremos conseguir con la entrada de aire limpio es acelerar el proceso de dilución del tóxico en el aire.

Cuando la fuga de cloro se produzca en el interior de un local bajo rasante o donde sea difícil su ventilación habrá que recurrir a su extracción, lo que implicará que el gas corrosivo circule a través de los extractores y conductos hasta que llegue al lugar deseado y allí volver a dispersarlo a la atmósfera o aplicar cortinas de agua. En esos casos los equipos se van a ver muy deteriorados, por lo que habrá que descontaminarlos y revisarlos para usos posteriores.



Fuente: M.Albaladejo

Si en condiciones normales monitorear la concentración de cloro en el ambiente es importante, en estos casos lo es aún más pues somos nosotros los que estamos creando esa dispersión de manera intencionada. En estos casos es conveniente convertir los valores de concentración reflejados en los detectores en términos de AEGL, ERPG y TEEL para protección a la población.

En el caso de presentarse un charco de cloro líquido proveniente de un derrame, proyectar agua al charco de líquido va a aumentar la evaporación del producto.

Relicuaición

El término *condensación* se usa para indicar el proceso de pasar a líquido el vapor de una sustancia que, en condiciones normales de presión y temperatura, es líquida. La expresión *licuación* o *licuefacción* se usa cuando se transforma en estado líquido una sustancia que, en condiciones normales de presión y temperatura, es un gas. Por ejemplo, se *condensa* el vapor de agua, mientras que se *licúa* el cloro. Tanto la condensación como la licuación pueden tener lugar mediante una disminución de temperatura, un aumento de la presión o ambas. En realidad, el empleo del término *relicuación* es desafortunado, pues induce a pensar que se puede volver a licuar la fuga de un gas cuando lo introducimos por una conducción. Esto no es posible, a no ser que lo sometamos de nuevo a una presión suficientemente alta. Sin embargo, si lo que tenemos es un vertido en fase líquida y lo conducimos hacia un recipiente, entonces ese estado líquido se mantendrá relativamente estable durante un tiempo y se habrá minimizado algo la vaporización.

La temperatura crítica del cloro (144°C) nos marca el límite por debajo del cual el gas se puede licuar aplicando la presión suficiente; de la misma manera, por muy alta que fuera la presión, el gas no podrá ser licuado si la temperatura sobrepasa esa barrera de la temperatura crítica.

Con carácter general, la licuación de un gas será tanto más fácil cuanto mayor sea su punto de ebullición pues menos debemos forzar las condiciones de presión y/o temperatura respecto a la atmosférica. En el caso del cloro, que tiene un punto de ebullición de -34 °C, resultará más complicado que en el caso del butano (-1°C); menos. A su vez, que en el caso del propano (-42°C), pero de forma muy similar al amoníaco (-33,4°C). Una vez licuado, el gas se mantiene más frío y a medida que va calentándose irá pasando a fase gas/vapor en función del valor de la presión de vapor a esa temperatura.

Se puede realizar con fugas de gases licuados y ha de realizarse en lugares próximos al punto de fuga, de forma que las propiedades del gas en el momento de entrada en el conducto sean lo más parecida posible a las que tiene en el momento de la fuga.

Esta técnica es una solución provisional, pues el nuevo gas “relicuado” al no conservarse en un recipiente adecuado para ello, volverá a su estado gas de manera natural, aunque de una manera más lenta.

10.3.2. Actuaciones sobre el continente

Dependiendo del origen del accidente, las actuaciones a llevar a cabo para mitigar el escape de gas cloro (líquido o gas) pueden ser diversas, pudiendo actuar sobre cilindros, bidones a presión, cisternas, etc.

Como se ha comentado, lo habitual es que las fugas se produzcan por la zona de valvulería, por lo que la primera opción en todos los casos será tratar de reapretar esta por si solamente fuera una falta de apriete. A la hora de apretar hay que hacerlo con suavidad, por si la válvula estuviera deteriorada y existiera riesgo de rotura.

El Instituto del Cloro ha desarrollado diferentes kits (A, B y C) para trabajar con fugas de cloro sobre los distintos recipientes (botellas, bidones a presión y cisternas) y sobre cada uno de sus elementos.

10.3.2.1. Actuaciones sobre botella y bidón a presión

En estos casos lo habitual es utilizar kits de emergencia para actuar en este tipo de recipientes, aunque a falta de ellos siempre se pueden emplear métodos de fortuna o útiles similares que hagan la misma función. Al ir el cloro almacenado en forma líquida a presión es importante colocar la botella o el bidón a presión para que la fuga se produzca siempre en fase gas.



- Perforación deliberada de botella de cloro -
Fuente: J.A. Marín

Kit A



Es un kit diseñado para trabajar sobre botellas de cloro que puedan presentar diferentes tipos de fuga:

- Fugas en la válvula
- Fugas en el cuerpo del bidón a presión

Este equipo, aunque está diseñado para trabajar con botellas americanas tipo DOT 3A480/3AA489, en parte puede ser utilizado para las botellas conforme a estándares europeos ADR y TPED. Por ejemplo, Eurochlor no recomienda el uso de fusibles en las válvulas, por lo que en caso de no llevar no se podrán usar los útiles para ello.

De manera general, la botella se ha de colocar para que la fuga se produzca en fase gas y no líquida. Antes de utilizar este equipo hay que localizar dónde está y qué tipo de fuga es; la forma más



habitual, fácil y rápida es utilizar un pulverizador con una disolución de amoníaco para que se pueda observar una nube blanquecina de cloruro de amonio en el lugar donde se encuentre la fuga. En el caso de que la fuga se produzca sobre cualquier parte de la válvula, es necesario comprobar primero su integridad antes de realizar cualquier operación sobre ella. Una vez hecho lo anterior se debe utilizar la herramienta correspondiente para reapretar la parte de la válvula que fuga. Si la válvula está dañada y no se puede realizar otra acción habrá que usar la caperuza de trasvase (1A3) siguiendo el procedimiento establecido.

En el caso que exista una fuga por deterioro del cuerpo de la botella, lo primero que se debe hacer es girarla de forma que el producto escape en fase gas y no en fase líquida, y a continuación utilizar los útiles y accesorios que dispone el kit para este tipo de fugas.



útil para taponamiento de fuga sobre el cuerpo del cilindro

En función del año de adquisición que se tenga del kit, los útiles y su nomenclatura pueden variar de unos a otros, aunque el funcionamiento final es el mismo.

Para recuperar el cloro de la botelladañada, las empresas especializadas disponen de tanque de recuperación de cloro donde son introducidas para posteriormente recuperar el gas de manera segura.



Depósito de recuperación de cloro en cilindros – The Chlorine Institute

Es importante comentar que para trabajar con este kit hay que hacerlo por parejas y tener un entrenamiento previo en su utilización. Un equipo entrenado puede optimizar los tiempos de reducción de la fuga de manera considerable.

Kit B



Es un kit diseñado para trabajar sobre bidones a presión de cloro americanos tipo DOT 106A500X aunque, al igual que el kit A, puede extrapolarse su uso otros bidones a presión construidos bajo estándares ADR y TPED⁶⁶; en algunos casos, determinados útiles no se pueden utilizar o es complicado su uso debido a la configuración del bidón a presión en la zona de las válvulas y el apoyo para determinadas piezas.

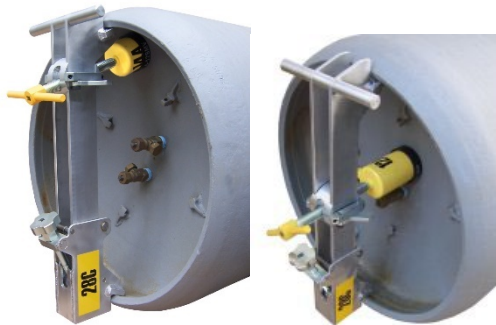
Este kit está diseñado para trabajar sobre fugas de gas, por lo que si el tambor “estuviera lleno de gas licuado al 100%” (lo máximo permitido es el 85%) puede que no sea del todo eficaz. Las fugas que se pueden presentar en este caso son también las que se producen sobre la válvula y/o su sistema, los fusibles de seguridad o aquellas que se producen sobre el propio cuerpo del bidón a presión de cloro. Al igual que en el

⁶⁶ Transportable Pressure Equipment Directive

caso anterior, interesa colocar el bidón a presión de manera que la fuga tenga lugar en fase gas y no líquida.

Que el tipo de fuga que se produce en la válvula sea líquido o gas dependerá de la posición del bidón a presión; en posición tumbada debe colocarse de tal forma que la válvula que está fugando se quede situada en la parte superior. Cualquier tipo de fuga por mal ajuste de la válvula se puede reapretar con las llaves adecuadas del kit; sin embargo, si la válvula está estropeada hay que utilizar un dispositivo especial (12A) que permita contener el gas y posteriormente extraerlo.

En el caso de que el cuerpo de la válvula hubiera salido disparado, la válvula se hubiera roto o hubiera salido disparada completamente, se deben utilizar los útiles de punzonamiento (cuñas metálicas) para taponar la fuga. En estos casos no se puede utilizar con posterioridad el dispositivo de caperuza 12A, salvo que el punzón esté lo suficientemente encajado.



Útil para fuga sobre el fusible

Util para fuga sobre la válvula

Como ya se ha comentado, estos bidones a presión poseen tres fusibles metálicos en los que se pueden producir fugas, tanto en la rosca del fusible como en el propio tapón del mismo fusible. En función del lugar y tipo de fuga habrá que utilizar el útil correspondiente de apriete o caperuza (14A).

También están disponibles en el mercado unas abrazaderas metálicas para ser usadas en bidones a presión con otras características y funcionan de manera similar al Kit A para botellas.



Si la fuga es sobre el propio cuerpo del bidón a presión, esta debe ser tratada con la herramienta de contención y apriete correspondiente. A diferencia de los anteriores, en este caso el bidón a presión, en posición horizontal, debe elevarse un poco para poder pasar la cadena o cinta de

sujeción del útil.



Al igual que en el caso anterior, si fuera necesario, existen depósitos de recuperación de cloro para este tipo de bidón a presión y cuya operación debe ser realizada por empresas especializadas.

10.3.2.2. Actuaciones sobre cisternas

En la *Guía Operativa de intervención con cisternas de mercancías peligrosas* se describen las operaciones a realizar sobre cisternas de grandes tóxicos, describiendo la situación, tipo de válvulas y características de las cisternas que portan este tipo de gases, así como las actuaciones a llevar a cabo en caso de fuga de producto (fichas D.2 y D.3).

De manera general:

ACCIDENTE CON PÉRDIDA DE PRODUCTO Y DERRAME EN FASE LÍQUIDA			
SIN INCENDIO		CON INCENDIO	
<ul style="list-style-type: none"> - Señalización y zonificación. - Ubicación del vehículo delante de la cisterna en posición de salida. - Evaluación de daños de la cisterna. - Uso de detector de gas y cámara térmica. - Control de temperatura, presión y puntos de ignición. - Establecer descontaminación. - Forzar cierre de válvulas carga/descarga, si es posible. - Cubrir alcantarillado. - Cubrir el líquido derramado con espuma de alta expansión o plásticos de resistencia adecuada. - Taponar la fuga. - Controlar el recorrido del gas y zonas de acumulación. - Dispersión de los gases con ventiladores o agua pulverizada. - Utilizar EPP adecuado. 		<ul style="list-style-type: none"> - Señalización y zonificación. - Ubicación del vehículo delante de la cisterna en posición de salida. - Conducción y contención de la fuga. - Evaluación de daños en cisterna. - Control de temperatura y presión. - Establecer descontaminación. - Forzar cierre de válvulas carga/descarga, si es posible. - Controlar el recorrido del gas y zonas de acumulación. - Disminuir concentración de gas tóxico en el ambiente. - Dispersión de los gases con ventiladores o agua pulverizada. - Utilizar EPP adecuado. - Valorar capacidad de extinción. 	
CON VUELCO	SIN VUELCO	Afecta a la Cisterna Incendio charco directo	NO Afecta a la Cisterna Incendio de charco desplazado
En caso Presión cisterna > Presión Servicio y no se dispara correctamente la válvula de sobrepresión		Si supera la capacidad de extinción: <ul style="list-style-type: none"> - Evacuación en un amplio perímetro - Retirada de efectivos a distancia segura (mínimo 500 m). 	<ul style="list-style-type: none"> - Líneas de extinción - Línea de protección de cisterna - Control de temperatura y presión. - Control de aguas contaminadas.
<ul style="list-style-type: none"> - Observar válvulas de sobrepresión. - Liberar de forma controlada presión por la válvula de gas 	<ul style="list-style-type: none"> - Liberar presión por válvula en fase gas. Última alternativa liberar fase líquida. - Imposibilidad de liberar presión → Evaluar evacuación. 		

ACCIDENTE CON PÉRDIDA DE PRODUCTO Y DERRAME EN FASE GAS			
SIN INCENDIO		CON INCENDIO	
<ul style="list-style-type: none"> - Señalización y zonificación. - Ubicación del vehículo delante de la cisterna en posición de salida. - Evaluación de daños de la cisterna. - Uso de detector de gas y cámara térmica. - Control de temperatura, presión y puntos de ignición. - Establecer descontaminación. - Controlar el recorrido del gas y zonas de acumulación. - Forzar cierre de válvulas carga/descarga, si es posible. - Disminuir concentración de gases tóxicos en el ambiente. - Dispersión de los gases con ventiladores o agua pulverizada. - Taponar la fuga. - Utilizar EPP adecuado. 		<ul style="list-style-type: none"> - Señalización y zonificación. - Ubicación del vehículo delante de la cisterna en posición de salida. - Evaluación de daños en cisterna. - Establecer descontaminación. - Forzar cierre de válvulas carga/descarga, si procede. - Disminuir concentración de gas tóxico en el ambiente - Controlar el recorrido del gas y zonas de acumulación. - Dispersión de los gases con ventiladores o agua pulverizada. - Uso detector de gas. - Control de presión y temperatura. - Utilizar EPP adecuado. - Valorar capacidad de extinción con agente adecuado. 	
CON VUELCO	SIN VUELCO	AFECTA A LA CISTERNA Dardo de fuego incide en la cisterna	NO AFECTA A LA CISTERNA Dardo de fuego desplazado
<p>En caso Presión cisterna > Presión Servicio y no se dispara correctamente la válvula de sobrepresión</p>		<p>Si supera la capacidad de extinción:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Evacuación en un amplio perímetro. - Retirada de efectivos a distancia segura (mínimo 500 m). 	<ul style="list-style-type: none"> - Protección de elementos externos afectados por el dardo de fuego. - No extinguir el dardo de fuego mientras mantenga presión de salida. <p>Previo a la pérdida de presión extinguir (evitando retroceso de llama) e intentar taponar.</p>
<ul style="list-style-type: none"> - Observar válvulas de sobrepresión. - Liberar de forma controlada presión por la válvula de gas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Liberar presión por válvula en fase gas. Última alternativa liberar fase líquida. - Imposibilidad de liberar presión → Evaluar evacuación. 		

En caso de que exista fuga en la cisterna debido a la corrosión interior del recipiente por parte del producto, hay que tener cuidado en caso de utilizar cuñas, pues puede deteriorar aún más el recipiente. Sería acertado valorar la posibilidad de utilizar otro tipo de taponamiento que no dañe más la cisterna.

En el caso de que la fuga se esté produciendo por la zona de válvulas, lo primero es tratar de reapretarlas; para ello, se comienza por la tornillería directamente opuesta

ala fuga y se va apretando directamente por ambos lados en dirección de la fuga para terminar por el tornillo más próximo a la misma. Si no se consigue parar la fuga y está localizada en una zona que se puede aislar mediante válvula, hay que cerrarla, soltar parcialmente la brida, cambiar la junta y reapretar.

Trasvase de cloro líquido a otra cisterna

Esta debe ser una opción cuando no se pueda detener la fuga por otros medios y el riesgo de su ejecución sea menor que si no se llevara a cabo.

Antes de proceder al trasvase hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

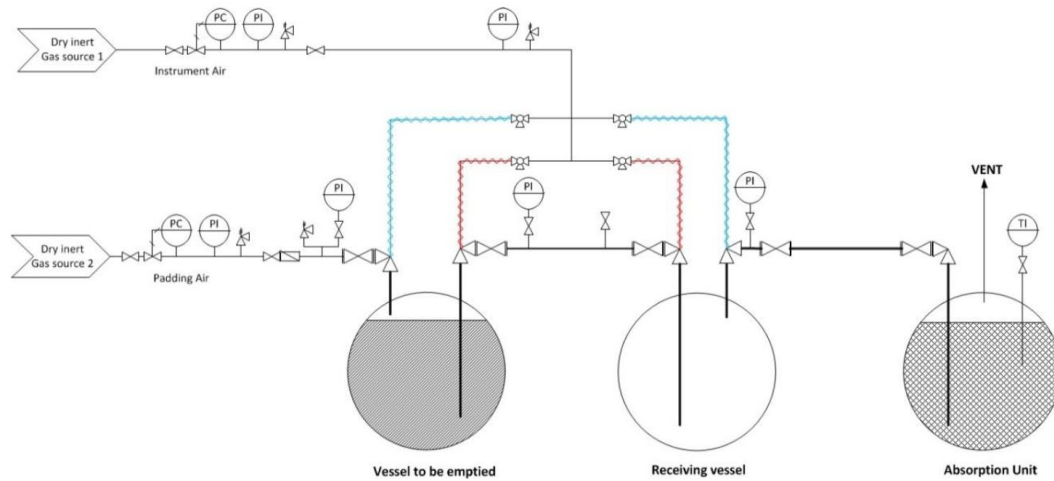
- Lugar del accidente (población, riesgo para personas y viviendas, etc.).
- Condiciones ambientales, dirección de viento.
- Accesos.
- Tipo y tamaño de la fuga, si la hubiera.
- Cantidad de cloro residual en la cisterna.
- Posición de la cisterna y válvulas.

Podemos tener tres posibilidades de realizar el trasvase:

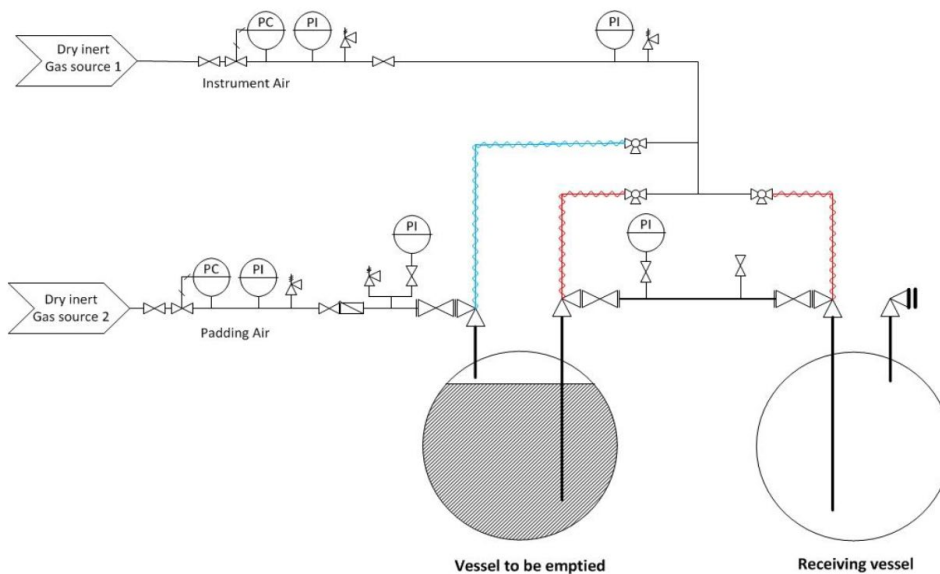
- a) Utilizar una sobrepresión, normalmente nitrógeno o aire seco, para transferir el cloro líquido a otra cisterna que está conectada a una unidad de absorción. Esta técnica se puede realizar cuando la cisterna no está muy dañada y realmente es una mezcla de las dos siguientes técnicas.

Pasos:

- Comprobar la presión en la cisterna destino, las mangueras y las tuberías de trasvase. La presión debe ser suficiente para evitar la succión de la sosa cáustica.
- Iniciar el trasvase, primero sin utilizar la unidad de absorción; solo cuando el flujo descienda, abrir el paso a la unidad de absorción. Cuando la presión en la cisterna comience a disminuir se debe abrir la presurización con gas inerte seco.
- Comprobar que la temperatura del recipiente que contiene la disolución alcalina no exceda de 40°C.
- Continuar con el trasvase hasta que termine. Una vez acabado es conveniente ventear las cisternas y las conexiones a la unidad de absorción.



- b) Utilizar una sobrepresión, normalmente nitrógeno o aire seco, para transferir el cloro líquido a otra cisterna que NO está conectada a una unidad de absorción. En esta opción la cisterna receptora solo debería contener cloro gas.



Pasos:

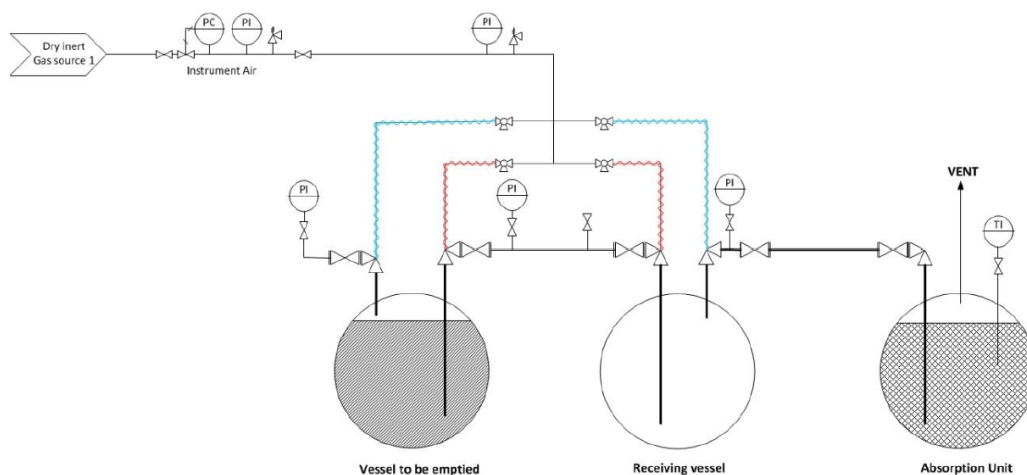
- La cisterna de destino debe estar libre de gas inerte.
- Iniciar el trasvase, primero sin presión en la cisterna llena; cuando la presión en el tanque lleno comience a disminuir se debe presurizar con gas inerte seco.
- Si es necesario, disminuir o parar el flujo de trasvase.
- Continuar con el trasvase hasta que termine. Una vez acabado es conveniente ventear las cisternas.

- c) Realizar el trasvase sin sobrepresión. El contenido de la cisterna debe transferirse a otra que contenga unidad de absorción. Se suele utilizar esta

técnica cuando la cisterna se encuentra dañada o cuando no se puede comprobar el estado de esta en su totalidad.

Pasos:

- Comprobar la presión en la cisterna destino, las mangueras y tuberías de trasvase. La presión debe ser suficiente para evitar la succión de la sosa cáustica.
- Iniciar el trasvase, primero sin utilizar la unidad de absorción y, cuando el flujo baje, abrir el paso a la misma.
- Comprobar que la temperatura del recipiente que contiene la disolución alcalina no exceda de 40°C.
- Continuar con el trasvase hasta que este termine. Una vez acabado es conveniente ventear las cisternas y las conexiones a la unidad de absorción.



En todos los casos, la cisterna receptora debe ser del tamaño suficiente para albergar todo el cloro sin que se produzca un sobrellenado. Las conexiones a utilizar pueden ser tubos de acero o cobre, o mangueras flexibles tipo Hastelloy C o Monel⁶⁷.

⁶⁷ Eurochlor GEST 90 162

Kit C

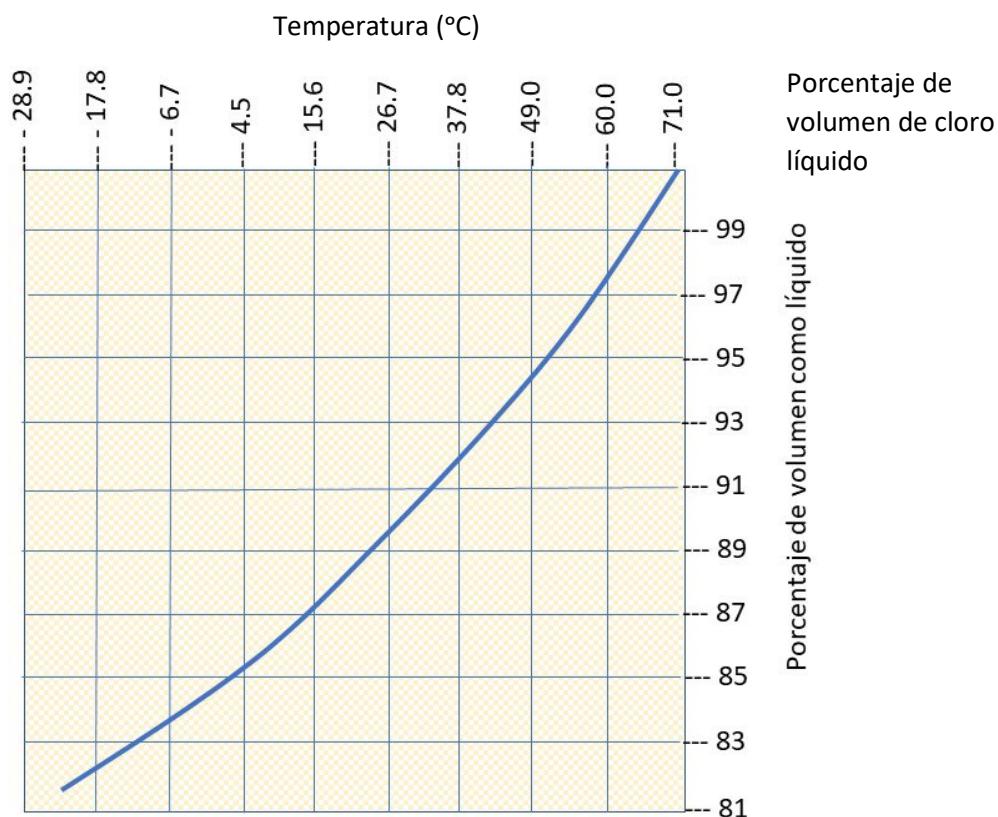


Este equipo está diseñado para trabajar sobre cisternas, ISO-contenedores o vagones cisternas de los modelos DOT para cloro; raramente son utilizados en Europa en cisternas P22DH (M) debido a que el sistema de válvulas, sus conexiones y la disposición son algo diferentes.

Fuente: M.Albaladejo



En el caso de que la cisterna esté afectada por el fuego se debe tener en cuenta que, aunque el cloro no es inflamable, si es un fuerte agente oxidante que puede acelerar la



reacción de combustión. En caso de que no haya fuga y la cisterna esté cargada con cloro líquido en su límite máximo permitido, hay que tener presente que un aumento de temperatura producirá un aumento de la fase líquida en el interior de la cisterna; así si una cisterna que transporta cloro a temperatura ambiente 20°C se encuentra sometida a una radiación como consecuencia de un incendio en el entorno y la temperatura de la cisterna alcanza 60°C, el contenido de cloro líquido en el interior pasará, solo como consecuencia del aumento de temperatura, del 89% al 98% aproximadamente.

Relación Volumen–Temperatura del cloro líquido
Severn Trent Service -Chlorine and its properties

10.4. Descontaminación

Ya hemos comentado que la solubilidad del cloro en agua es baja, por lo que utilizar solamente agua como elemento descontaminante no es una solución óptima. La falta de polaridad del producto hace que se tenga que utilizar un producto de similar naturaleza o utilizar productos que, en solución acuosa, lo puedan neutralizar. Cuando se ha intervenido en presencia de cloro, y nos estamos refiriendo solamente al personal operativo que ha trabajado en zona caliente, puede que se haya usado un traje tipo 1a/ 1b-ET, un traje tipo 3 o simplemente el traje de intervención con EPR; el

uso de uno u otro tipo de equipamiento de protección también va a influir en el método de descontaminación a emplear.

Métodos, técnicas y equipamientos para realizar las descontaminaciones hay muchas, pero todas ellas tienen en común que su función es reducir el grado de contaminación de los intervinientes para que esta no se propague hacia zonas no contaminadas. El corredor de descontaminación debe estar claramente identificado y situado a la salida de la zona caliente en dirección del viento según el sentido de entrada de los equipos que van a operar.

De manera general, y puesto que el cloro a temperatura ambiente es un gas, lo primero que se propone es un venteo con ventilación forzada situada a la entrada del corredor de descontaminación y a sotavento. Con esto se pretende hacer una primera remoción del producto.

Seguidamente se debería realizar una descontaminación húmeda utilizando como descontaminante una solución alcalina, de forma que por un lado arrastre el producto y por otro lo neutralice. Una solución de un detergente con un pH comprendido entre 8 y 10,5⁶⁸ podría ser suficiente. Hay que tener en cuenta que el cloro es una molécula apolar, por lo que no va a ser disuelta en agua sino arrastrada por esta.



Aplicando venteo directo. Foto: Bomberos de Leganés

Al salir de la zona húmeda del corredor de descontaminación es necesario un



Aplicación de agente descontaminante
Foto: M.Albaladejo

⁶⁸ NIOSH

control del grado de contaminación mediante el oportuno detector. Si el monitoreo es positivo volverá otra vez sobre sus pasos; pero si es negativo procederá a la retirada del traje, si bien se aconseja que antes de este último paso se realice un secado por venteo con ayuda de una ventilación forzada.

Todo el equipo utilizado se debe guardar preferentemente en bolsas de plástico de polietileno para su traslado a zona segura y posterior limpieza y chequeo.

En caso de que se tenga que descontaminar a personal ajeno a los propios intervinientes, lo primero que se debe hacer es sacarlos de la zona contaminada e introducirlos en el corredor de descontaminación, donde se le quitarán las ropas hasta dejarlos en ropa interior. Se lavará cuidadosamente con agua y jabón, teniendo cuidado de no dañar o romper la piel de las personas que se están descontaminando a la vez que se han de cubrir todas las heridas. Una vez hecho esto deben ser trasladadas para un tratamiento médico posterior.

Para estas situaciones en las que se debe descontaminar personal ajeno al Servicio es recomendable disponer de carpas de descontaminación del tipo RapidPro, Vetter PZ, o similar, donde se pueden realizar descontaminaciones por separadas por sexos y manteniendo un cierto grado de intimidad.



Fuente: M.Albaladejo

10.5. Primeros auxilios tras la exposición a cloro⁶⁹

Como ya se mencionó, el cloro afecta principalmente a las vías respiratorias y los pulmones, por lo que suele presentarse una dificultad al momento de respirar, produciéndose además la inflamación de la garganta provocando un intenso dolor, el cual se presenta también en la nariz, oídos, labios y en los ojos, lo que puede afectar en cierto modo a la visión, y en el peor de los casos podría producirse un edema pulmonar por la presencia de agua dentro de los pulmones. No se puede descartar también que se presente cierto tipo de irritación y quemaduras en la piel.



También el cloro suele provocar problemas gastrointestinales, manifestándose con quemaduras en el esófago, fuertes dolores abdominales, vómitos sanguinolentos y también presencia de sangre en las heces. También en ciertos casos puede provocar desmayos o cuadros de hipotensión que se manifiestan con bastante frecuencia.

Efectos de la exposición a cloro
Fuente: Centre for disease control and prevention

Cuando se sospeche de alguna exposición al cloro se debe buscar la asistencia médica de manera inmediata, ya que de esto depende el éxito en la recuperación. Se debe evitar provocar el vómito, a menos que lo recomiende un especialista médico. Como medida inmediata, en caso de que el contacto se haya producido con la piel y los ojos, se lavarás la parte afectada con abundante agua durante por lo menos unos 15 minutos y luego se trasladará al afectado a un centro médico.

Si la persona llegó a ingerir cloro se debe tratar de manera inmediata suministrándole agua o leche, siempre con la conformidad del especialista médico. Este procedimiento no se recomienda si la víctima presenta cierta dificultad en la deglución, manifestado en ciertos síntomas como vómitos, convulsiones o una pérdida evidente de la fuerza física y la lucidez mental. Finalmente, si la víctima llegó a inhalar cloro se debe ventilar el ambiente donde se encuentre tratando de que tome todo el aire fresco posible.

⁶⁹ CDC. Centre for disease control and prevention

11

BIBLIOGRAFÍA



11. BIBLIOGRAFÍA

- Asociación española de abastecimiento de agua y saneamiento. *“Manual de cloración”*.
- Bomberos de Navarra. *“Problemas con el cloro en piscinas, depuradoras/potabilizadoras y transporte”*.
- cbrn.es rnbq en español. *“Los índices de toxicidad en emergencias”*. 2015
- Centro nacional de nuevas tecnologías. *“Problemática en el establecimiento de valores límite”*. Madrid. INSHT. 2011
- Chemical & Alliance Industries' Association. *“Management practice standard series. Part 2.4. Guidance document for chlorine”*
- Chlorep Bulletin. *“2016 DOT/TC Emergency Response Guidebook”*. 2016
- Chlorine Institute. *“Best guidance practices for the safe handling of intermediate bulk container”*. 2017
- Chlorine Institute. Pamphlet 1. *“Basic Chlorine”* 2014
- Chlorine Institute. Pamphlet 5. *“Bulk storage of liquid chlorine”*. 2011
- Chlorine Institute. Pamphlet 57. *“Emergency shut-off system for bulk transfer of chlorine”*. 2009
- Chlorine Institute. Pamphlet 74. *“Guidance of Estimating Area affected by a chlorine release”*. 2010.
- Chlorine Institute. Pamphlet 85. *“Recommendation for prevention for personal injuries for chlorine production and use facilities”*. 2010.
- Clorosur. *“Manual del cloro”*. 2004
- Convenio relativo a los transportes internacionales por ferrocarril de 9 de mayo de 1980
- Cotton and Wilkinson *“Química inorgánica avanzada”*. Ed. Limusa, 4ª ed.1993
- De Nora Water Technology. *“Chlorine reliquefication, Condensation and Flashing”*. 2015
- Departamento de Riesgos Profesionales. Centro integrado de formación profesional nº1 de Santander. María Josefa Madrazo Pérez.. *“Riesgos químicos y biológicos”*.
- Dirección General de Protección Civil y Emergencias. *“Zonas de planificación para accidentes graves de tipo tóxico”*. 2003
- DPAE. *“Lineamientos técnicos para la atención de emergencias con cloro”*
- Emergency Services Training Institute. Texas A&M Engineering. *“Respuesta técnica a incidentes con materiales peligrosos”*. EEUU. 2015.
- EPA. NPDES. *“Best Management Practice Guidance Document”*. 1979
- EuroChlor GEST 73/17 *“Storage for liquid chlorine”*. 2014
- EuroChlor GEST 75/46 *“Pneumatically Operated Valves for Use on Rail and Road Tankers and ISO-Containers for Liquid Chlorine”*. 2001
- EuroChlor GEST 78/72. *“Rail tank wagon for the transport of liquid chlorine under pressure ”*. 2012

- EuroChlor GEST 79/76. *“Design and construction of fixed tanks and tank container for the transport of liquid chlorine by road “*. 2009
- EuroChlor GEST 79/82. *“Materials of construction for use in contact with chlorine“*. 2013
- EuroChlor GEST 88/138. *“Small chlorine package. Construction, filling and handling“*. 2017
- EuroChlor GEST 91/168. *“Physical, thermodynamic and selected chemical properties of chlorine “*. 2017
- EuroChlor GEST 92/171. *“Personal Protective Equipment in the chlorine industry“*. 2014
- EuroChlor GEST 93/179. *“Emergency intervention in case of chlorine leaks“*. 2015
- EuroChlor GEST 93/193. *“Safe construction “*. 1993
- EuroChlor GEST 94/01 *“The Chlorine chemistry“*. 1991
- EuroChlor GEST 94/206. *“Safe use of chlorine from drums and cylinders“*. 2013
- EuroChlor GEST 94/215. *“Confinement of units containing liquid chlorine“*. 2017
- EuroChlor GEST 96/221. *“Protection of road tankers for the bulk transport of chlorine“*. 2009
- EuroChlor GEST 97/232. *“Emergency limit values for accidental exposure to chlorine“*. 1997
- EuroChlor GEST 98/249. *“Code of good practice construction and operation of tank container for transport of liquid chlorine under pressure “*. 2004
- EuroChlor GEST06/317 *“The Chlorine refence manual“*. 2017
- EuroChlor TSEM 01/2715. *“Safe transport of chlorine“*. 2001
- EuroChlor TSEM 90/154. *“Chlorine hazard properties“*. 1990
- EuroChlor TSEM 90/159. *“Aspects of transport safety“*. 2012
- EuroChlor TSEM 90/159. *“Chlorine toxicity under emergency conditions“*. 1990
- European Commission. *“Best Available Techniques (BAT) – Refence document for the production of chlor-alkali“*. 2014.
- European Commission. *“Handbook of scenarios for assessing major chemical accident risks“*.2017.
- FEMA. *“Massive leak for liquified chlorine gas“*. 1991
- Fire Engineering. *“Chlorine“*. 1986
- Firehouse. *“Dealing with chlorine emergencies“*. 1977
- Guía de Respuesta a emergencias. GRE2016.
- Hawley. C. *“Hazardous Materials Incidents“*. EEUU. Delmar. 2000
- Health and Safety Executive. *“Safe handling of chlorine rom drums and cylinders“*. 1999.
- Health and Safety Executive. *“Safety advice for bulk chlorine installations“*. 1998
- Health and Safety Executive. *“Safety report assessment guide: chlorine“*
- Hydroinstruments, *“Manual de manejo del cloro“*. 2016.

- IChemE. H.H. Schoten and M. Molag (TNO Institute of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation, the Netherlands) J.S. Duffield (EC Joint Research Centre, ISPRA, Italy) M. Powell-Price (European Process Safety Centre, United Kingdom) *"The uses of fluid curtains for post-release mitigation of gas dispersion"*.
- INSHT. NTP 338. *"Control de fugas en almacenamiento de gases licuados tóxicos (II)"*
- Instituto Nacional de Seguridad, Higiene y Bienestar en el Trabajo. *"Métodos de muestra de contaminantes químicos en el aire"*. Madrid. 1995
- ISO11117 *"Gas cylinders – Valve protection caps and valve for industrial medical gas cylinders – Design construction and test"*.
- ITC-MIE-APQ3 *"Almacenamiento de gas cloro"*.
- J.A.Babor y J.I.Aznárez *"Química general moderna"* Ed. Marín. 1959
- J.Catalá. *"Física General"* Ed. Saber, 6º Ed. 1975
- Linde. *"Acoplamiento válvulas botellas y bloques"*.
- Linde. *"Manipulación de cilindros de gas cloro"*
- M.R.Fernández y J.A.Fidalgo *"Química General"*. Ed. Everest 1992
- Midland. *"Products for chlorine service railcars"*.
- Ministry of Industry and Production. Government of Pakistan. *"Guidelines for handling, storage and transportation of hazardous substances (Chlorine and Ammonia)"*. 2011.
- Oxychem. *"Chlorine Handbook"*.
- Real Decreto 2060/2008, de 12 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento de equipos a presión y sus instrucciones técnicas complementarias.
- Real Decreto 374/2001, de 6 de abril, sobre la protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo
- Real Decreto 412/2001, de 20 de abril, por el que se regulan diversos aspectos
- Real Decreto 97/2014, de 14 de febrero, por el que se regulan las operaciones de transporte de mercancías peligrosas por carretera en territorio español.
- Seven Trent Services. *"Chlorine and its properties"*. 2007.
- Sherwood. *"Chlorine cylinder and ton container valves"*.
- U.S. Department of Health and Human Service. *"Toxicological profile for chlorine"*. 2010.
- UNE-EN 1089-3 *"Botellas para el transporte de gas. Identificación de las botellas de gas (excepto GLP). Parte 3. Código de colores"*
- Wiley-VCH. Peter Schmittner. *"Chlorine. Principles and Industrial practice"*. 2000
- World Chlorine Council. *"Procedures for loading and off-loading liquid chlorine container"*. 2009.

GUÍA OPERATIVA

ACTUACIONES CON CLORO

PARA BOMBEROS