

La fascinante química que se esconde en una cerilla

Fernando Ignacio Prada Pérez de Azpeitia

Resumen: En este artículo se expone un trabajo formado por una serie de indagaciones sobre un sencillo y útil ingenio como es la cerilla. Cada cuestión propuesta está vinculada a una sustancia química y/o a un proceso necesario para que la cerilla pueda ofrecernos fuego al instante.

Palabras clave: Cerillas, fósforos, fósforo, dióxido de azufre, lluvia ácida.

Abstract: This article presents a project that comprises a series of inquiries of such ingenious everyday items as the match. Each proposed issue is linked to a chemical substance and/or a process required to enable a match to provide fire instantly.

Keywords: Matches, phosphorus, sulphur dioxide, acid rain.

“You can’t start a fire without a spark”
(*Dancing in the Dark*, Bruce Springsteen)

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes inventos que la historia debe a la química, sin ninguna duda ha sido la cerilla de fricción. Desde principios del siglo XIX, hasta nuestros días, permite al ser humano obtener fuego en cualquier lugar y de manera instantánea. Hace unos cien años, se fabricaban unos tres billones ($3 \cdot 10^{12}$) de cerillas al año. Hoy en día, a pesar de la existencia de otros dispositivos alternativos para obtener fuego, como los encendedores, todavía se producen medio billón de cerillas por año.

Al instante de encender una cerilla, se ponen en marcha un conjunto de reacciones químicas deslumbrantes que desde hace dos siglos han servido para hacer fuego con facilidad. En las actuales cerillas de seguridad se utilizan más de una decena de sustancias químicas, cada una con una función específica, lo que hace de este ingenio sencillo y cotidiano un atractivo recurso didáctico para la enseñanza de la química aplicada.

Las cerillas son un recurso didáctico siempre a mano, económico y seguro, que posibilitan la realización de pequeñas, pero interesantes y fructíferas, investigaciones sobre los productos químicos y sus aplicaciones. El estudiante puede poner en práctica la formulación de hipótesis, y otras etapas del método científico, para así explicar las cuestiones que se le plantean. De esta forma, se pretende facilitar al alumnado la comprensión de conceptos y procesos fundamentales de la química, a la vez que aumentar su interés y afición por la ciencia.

El encendido de una simple cerilla (Figura 1), implica la puesta en marcha de una serie de procesos físicos y químicos encadenados, que propician la explicación de contenidos relacionados con el actual currículo de química, propios de cualquier nivel, como son: cambios físicos



F. I. Prada Pérez
de Azpeitia

IES Las Lagunas. Departamento de Física y Química.
Avda. Gabriel García Marquez, 1 (Rivas-Vaciamadrid)
E-mail: fernando.pradaperez@educa.madrid.org

Recibido: 19/09/2019. Aceptado: 22/10/2019.



Figura 1. Compuestos químicos de una cerilla

y químicos, enlaces químicos y propiedades, combustibles y comburentes, triángulo y tetraedro del fuego, tipos de reacciones químicas, entalpía de reacción, diagramas de energía, velocidad de reacción, efecto de los catalizadores, ácidos y bases, medida de la acidez, oxidantes y reductores, química y sociedad, química y medio ambiente, etc.

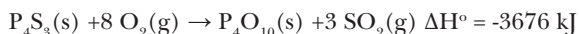
Este artículo nace como fruto del interés del profesorado mostrado tras una ponencia del autor titulada *Curiosidades de un elemento descubierto por casualidad*, expuesta durante la Jornada sobre “La Tabla periódica: una oportunidad para la didáctica y la divulgación de la ciencia”,^[1] organizada por el Grupo Especializado de Didáctica e Historia, de la RSEF/RSEQ de Madrid, que tuvo lugar el 5 de julio de 2019 en la ETS de Ingenieros Industriales (UPM).

Para satisfacer la curiosidad de los docentes por la química que se esconde detrás de una cerilla, se muestran a continuación, algunas de las investigaciones y experiencias didácticas que pueden ser interesantes y provechosas para el profesorado de diferentes etapas educativas.

¿CONTIENEN FÓSFORO LOS FÓSFOROS?

Según la Real Academia Española, una cerilla consiste en una “varilla fina de madera con una cabeza de fósforo que se enciende al frotarla con una superficie adecuada”.^[2] Esta definición se encuentra obsoleta, ya que se refiere a las cerillas de encendido universal (*strike anywhere*) que contienen sesquisulfuro de fósforo (P_4S_3) y que no se fabrican desde finales del siglo XX en que se publicó una nueva normativa europea. Esta clase de fósforos se podían encender frotándolos contra la cinta de fricción del lateral de la caja, - formada por vidrio molido, arena y aglomerante -, o sobre cualquier otra superficie abrasiva, como se mostraba en las clásicas “películas del Oeste”. Ya hace doscientos mil años, los neardentales dominaban la fricción para hacer fuego frotando maderas o golpeando pedernales.^[3]

Las cerillas de encendido universal se encienden al raspar sobre cualquier superficie abrasiva debido a la presencia de sesquisulfuro de fósforo. Este compuesto presenta un punto de ignición de 150°C, temperatura que se puede alcanzar fácilmente por fricción, y así se puede liberar una gran cantidad de calor al reaccionar con el oxígeno, según muestra la ecuación:



La facilidad de encendido este tipo de cerillas ha provocado incendios, a causa de la autoignición provocada por el rozamiento entre ellas mismas. Para evitar esta situación, han sido sustituidas por las actuales cerillas de seguridad, cuya cabezas contienen: un oxidante fuerte ($KClO_3$), un combustible (Sb_2S_3), y varios aditivos, como sílice, colorante, aglutinante, agua, etc.^[4] El sulfuro de antimonio(III) presenta un punto de ignición tal, que impide su encendido al frotar sobre una superficie áspera. Para conseguirlo, es necesario raspar sobre el lateral de la caja que contiene fósforo rojo (punto de ignición 240°C). El fósforo presenta

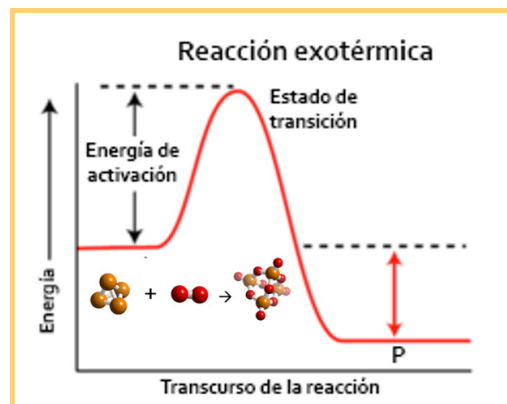


Figura 2. Diagrama energético: formación del P_4O_{10}

básicamente dos formas alotrópicas, el P rojo (estructura amorfa) y el P blanco (P_4 , estructura tetraédrica).

La transformación del trabajo de rozamiento en energía calorífica proporciona la energía de activación necesaria para que el fósforo rojo se transforme en fósforo blanco, de forma transitoria, ya que seguidamente reacciona con el exceso de oxígeno aportado por el oxidante de la cabeza (clorato de potasio), formando decaóxido de tetrafósforo,^[5] como se muestra en las ecuaciones:



La entalpía de formación del óxido de fósforo (Figura 2) es tan elevada, que la energía desprendida es suficiente para emprender la combustión de la mezcla iniciadora presente en la cabeza y que se forme la llama.^[6]

La grabación realizada por el autor con una cámara de video de alta velocidad, muestra con detalle cómo cuando la cerilla roza la cinta de fricción, se forman varias llamas producidas por la combustión del fósforo rojo existente en la caja (Figura 3), generándose el calor necesario para superar el punto de ignición del combustible de la cabeza y conseguir que esta arda.^[7]

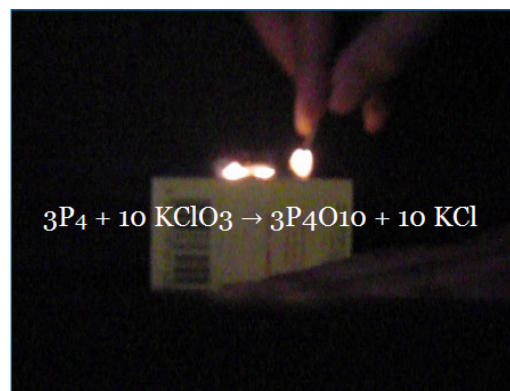


Figura 3. Combustión del fósforo rojo del rascador

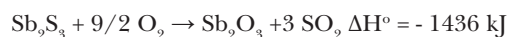
Una evidencia de la existencia del fósforo en la cinta de fricción la podemos obtener mediante el siguiente experimento: cortamos una pequeña tira del raspador, sujetándola con una pinza la quemamos con un mechero y colocamos un trozo de papel indicador de pH humedecido sobre los gases formados durante su combustión. Observaremos que el papel se enrojece, como consecuencia de la formación de una sustancia con carácter ácido. Teniendo en cuenta que los únicos gases que se forman en la combustión del cartón de la cinta de fricción, principalmente dióxido de carbono y vapor de agua, no tienen la capacidad de enrojecer el papel pH humedecido, la sustancia responsable tiene que ser el fósforo, que al arder desprende vapores de óxido de fósforo P_4O_{10} . En el caso de la banda de fricción de una caja de cerillas, solo puede ser debido al fósforo que contiene, que al arder desprende vapores de óxido de fósforo P_4O_{10} . Debido a la gran afinidad de este óxido por el agua (es un poderoso deshidratante), se forma un ácido moderadamente fuerte, el ácido fosfórico,^[8] que al disociarse aumenta la concentración de iones hidrógeno (oxónio) y, como resultado, produce el enrojecimiento del papel indicador:^[9]



DEMOSTRACIÓN DE LA LLUVIA ÁCIDA A PARTIR DE UNA CERILLA

Una de las sustancias más empleadas en la elaboración de fósforos es el sulfuro de antimonio(III). Su principal función es la de ser el combustible que proporcione el suficiente calor para que la cabeza arda más tiempo y con más intensidad, a fin de que la llama se propague al vástago. Como se ha visto, para que la reacción tenga lugar es necesario el aporte previo del calor desprendido en la oxidación del fósforo del rascador.

Durante la combustión del sulfuro de antimonio(III) se libera un gas de olor fuerte, el dióxido de azufre, conforme la reacción exotérmica:



Además, como resultado de la combustión de la madera, se emiten dióxido de carbono y vapor de agua. El humo inicial que vemos al arder la cabeza de una cerilla, está formado por pequeñas partículas sin quemar procedentes de la combustión incompleta (Figura 4).

La actual normativa europea sobre las cerillas, dentro del apartado de requisitos ambientales y toxicológicos de las cerillas de seguridad, prohíbe que se liberen más de 7 mg de dióxido de azufre por gramo de la mezcla que forma la cabeza, por ser un gas irritante y tóxico.^[10] Suponiendo que la cabeza contenga sulfuro de antimonio(III), haciendo los cálculos estequiométricos correspondientes, la cantidad máxima permitida sería de unos 12 mg por cabeza.

El dióxido de azufre desprendido al arder una cerilla, es el mismo que se libera a la atmósfera como resultado de la combustión de combustibles fósiles, en los que el azufre

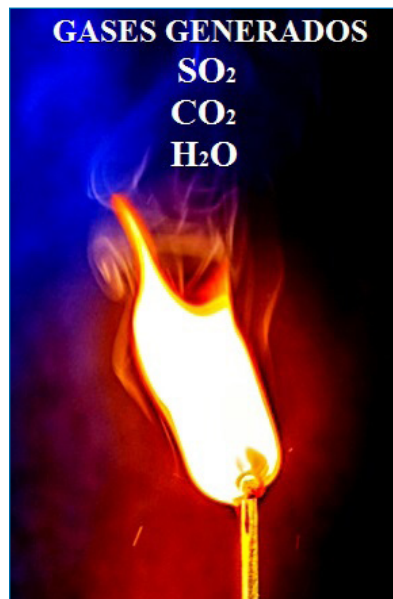


Figura 4. Gases generados al arder la lágrima de una cerilla

se encuentra como impureza. Durante este proceso, el SO_2 se oxida a SO_3 por la acción catalizadora de las partículas sólidas de la atmósfera y se combina con el agua para formar ácido sulfúrico, uno de los ácidos responsables de la lluvia ácida, junto al ácido nítrico, y que repercute negativamente sobre la vegetación, monumentos y ecosistemas acuáticos. Hay que recordar que la lluvia normal es ligeramente ácida, debido al dióxido de carbono de la atmósfera que se disuelve en agua para formar ácido carbónico, y que el término “*lluvia ácida*” se reserva para cuando el agua de lluvia tiene un pH inferior a 5,6.

Es posible comprobar si una cerilla contiene azufre y, a la vez, realizar una demostración a escala reducida de la formación de la lluvia ácida en la atmósfera. El procedimiento consiste en encender una cerilla sin friccionar con el fósforo rojo del raspador, por ejemplo, con la llama de un mechero, y colocar inmediatamente un trozo de papel pH humedecido en la cabeza humeante, para que se impregne de los gases emitidos. La aparición de una coloración rojiza en el papel indicador, indica la presencia de una sustancia ácida (Figura 5).

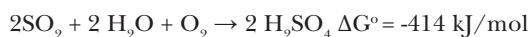
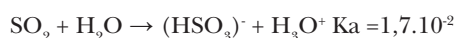


Figura 5. Efecto del humo de una cerilla sobre el papel pH

¿Qué compuesto químico es el responsable del cambio de color del indicador? La acidez debe proceder de alguna sustancia presente en la cabeza de la cerilla, como el sulfuro de antimonio(III), que reaccionaría con otro componente esencial en la cabeza, el oxidante clorato de potasio,^[11] produciendo dióxido de azufre gas, según se indica en la ecuación:^[12]



Dado que la constante de disociación ácida del SO_2 es $1,7 \cdot 10^{-2}$, una pequeña cantidad disuelta de SO_2 podría aumentar considerablemente la acidez. El H_2SO_3 formado es muy inestable y se oxida con facilidad a H_2SO_4 . Además, parte del SO_2 es capaz de reaccionar con el oxígeno y generar SO_3 , que al combinarse con el agua formaría H_2SO_4 .^[13] Estas reacciones explicarían el cambio de color observado:



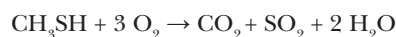
Otra posible explicación sería que el responsable es el ácido carbónico, procedente del CO_2 emitido durante la combustión del palillo. Pero, al repetir el experimento y quemar solo el vástago, se observa que no enrojece el papel indicador. Esto se debe a que la constante de disociación ácida del CO_2 es de $4,45 \cdot 10^{-7}$, unas 40.000 veces menor que la del SO_2 , por lo que la variación de pH que origina el dióxido de carbono disuelto en agua es mucho menor que la del dióxido de azufre. Como conclusión, el ácido que origina el cambio del color en el papel pH procede del SO_2 desprendido en la combustión de la cerilla.^[14]

Una demostración semejante, se puede realizar utilizando en vez de papel pH un vaso de precipitados con una disolución de naranja de metilo, que se tapa para recoger los vapores de la combustión de la cerilla. Los gases desprendidos originan una variación del color de la disolución, que vira de amarillo a rojo.

¿NEUTRALIZAN LAS CERILLAS EL MAL OLOR?

El SO_2 es un gas irritante y tóxico, con un olor muy fuerte y característico, fácilmente detectable, dependiendo de la sensibilidad de la persona, siendo percibido a partir de 3 ppm. A concentraciones de 10 ppm es irritante para los ojos y provoca tos, siendo muy peligroso en exposiciones superiores a 150 ppm durante algunos minutos.^[15] El olor típico que se percibe al encender una cerilla se debe a este óxido de azufre, no a compuestos de fósforo como algunos creen.

Existe un remedio tradicional que consiste en encender una cerilla después de ir al baño para suprimir el mal olor producido por la emisión de pequeñas cantidades de gases generados durante la descomposición bacteriana de proteínas que contienen azufre.^[16] Los principales responsables de los olores fecales desagradables son el sulfuro de hidrógeno (H_2S , con olor a huevos podridos, umbral de olor de 1 ppm) y el metilmercaptano (CH_3SH , con olor a repollo podrido, umbral de olor de 1 ppb). Otros gases emitidos, son el dióxido de carbono y el metano, pero estos no son tan fétidos. ¿En que se basa esta práctica? Se podrían establecer varias hipótesis, por ejemplo: la llama de la cerilla quemaría los gases de olor desagradable, o el olor de la cerilla podría enmascarar el mal olor de los gases emitidos. Respecto a la primera hipótesis, ambos gases son inflamables, y podrían reaccionar de forma explosiva al encender una cerilla, conforme muestran las ecuaciones:



Sin embargo, para que esto sucediera, tendrían que superar el límite de explosividad. Es decir, el aire del baño debería contener un porcentaje en volumen entre 3,9% y 45,5%,^[17] de H_2S , y entre 3,9% y 21,8 de CH_3SH ,^[18] concentraciones que no se alcanzan ni de lejos en la visita al inodoro. De hecho, antes de alcanzar dichos niveles, habríamos perdido el conocimiento y sufrido una intoxicación mortal. Como resultado, el efecto no se debe ni a la combustión del sulfuro de hidrógeno ni a la del metilmercaptano.

La explicación del efecto ambientador de la cerilla radica en que el dióxido de azufre emitido al empezar a arder, produce un olor que encubre el olor desagradable de las moléculas generadas como productos de la digestión. Actúa igual que un ambientador, neutralizando los malos olores. No hay una reacción entre el dióxido de azufre y las moléculas malolientes que producimos, siguen estando presentes aunque no las podemos percibir.

En un episodio del programa de divulgación científica *Cazadores de Mitos*, se midió la concentración de dichos gases antes y después de encender una cerilla, comprobándose que no había variación, lo que indica que los gases malolientes ni se consumen ni se eliminan.^[19]

¿SON FERROMAGNÉTICAS LAS CERILLAS?

Para comprobar si una cerilla es ferromagnética, basta con acercar un potente imán de neodimio a la cabeza de un fósforo y observar que no se produce ningún efecto magnético. Sin embargo, si acercamos el imán después de que la cabeza haya sido quemada, constataremos que ahora sí es atraída por el imán (Figura 6). Este curioso



Figura 6. Ferromagnetismo de una cerilla quemada

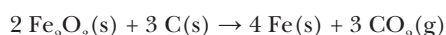
fenómeno se debe a una sustancia que los fabricantes añaden a la cabeza del fósforo, el óxido de hierro(III).

Es conocida la función que tiene el Fe_2O_3 como catalizador en la descomposición del clorato de potasio, iniciando el proceso a una temperatura inferior a su punto de fusión:^[20]

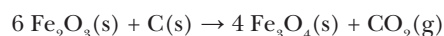


No obstante, la función principal de este aditivo en las cerillas es la de proporcionar el color marrón-rojizo característico de la *lágrima* de la cerilla. Este pigmento de color ladrillo, que en la naturaleza aparece como mineral hematita, se ha usado desde épocas prehistóricas, como por ejemplo, en las pinturas de las cuevas de Altamira.

Para explicar el ferromagnetismo de la cabeza quemada, algunas fuentes indican que se debe a la presencia de óxido de hierro(III), que es reducido por el carbono formado en la combustión de la madera, transformándose en hierro metálico, un material ferromagnético que es atraído por el imán de neodimio:^[21]



Sin embargo, el análisis basado en espectroscopía Fe Mössbauer, ha identificado los compuestos de hierro antes y después de que arda la cabeza de la cerilla. Los resultados indican que el compuesto de hierro presente antes del encendido es Fe_2O_3 (sustancia antiferromagnética) y el compuesto detectado en el residuo de la ceniza, después de la combustión, es Fe_3O_4 , sustancia ferromagnética que es atraída por el campo magnético creado por el imán. Para que tenga lugar la reducción del óxido de hierro(III) es necesaria la presencia de carbono, originado al quemarse la madera del palillo, que consume oxígeno de la hematita, según la ecuación:^[22]



En el Fe_3O_4 el hierro presenta dos estados de oxidación, Fe^{2+} y Fe^{3+} , formando una mezcla de FeO y de Fe_2O_3 , que en la naturaleza se encuentra formando el mineral denominado magnetita.

¿POR QUÉ SE IMPREGNAN LAS CERILLAS CON ADITIVOS DE EFECTOS CONTRARIOS?

Al principio del proceso de fabricación, el palillo que formará el vástago de la cerilla, se sumerge en un baño de una disolución acuosa de dihidrógenofosfato de amonio $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$.^[23] Seguidamente, se secan y elimina el agua hasta que el nivel de humedad sea inferior al 5%. A continuación, el palito se baña en parafina a 150°C . Paradójicamente, se pueden considerar como aditivos de efectos opuestos, ya que por un lado la parafina es un combustible que favorece el fuego, pero por otro lado, el dihidrógenofosfato de amonio es una sustancia ignífuga que lo dificulta.

La cerilla se sumerge en cera de parafina, formada por una mezcla de hidrocarburos saturados, para facilitar que la llama creada en la cabeza se propague por el palillo de una manera más controlada y conseguir que aumente el tiempo que está encendida la cerilla. Si se observa detalladamente el frente de la llama, se puede ver la fusión y vaporización de la parafina mientras la llama va progresando a través del vástago de madera.

El dihidrógenofosfato de amonio es un aditivo retardante que se añade para, una vez extinguida la llama, evitar la incandescencia residual y reducir la cantidad de humo. Este compuesto es uno de los agentes extintores más eficaces para extinguir fuegos y el más utilizado en los actuales extintores de polvo químico polivalente.^[24] Según el Anexo A de la normativa vigente (EN1783:1997), después de la inflamación de la cabeza de la cerilla, la llama debe pasar al vástago sin que se rompa ni desprendan ascuas. Y cuando se la apaga soplando, después de dejarla quemar horizontalmente hasta la mitad de la longitud de la varilla, la cerilla no debe permanecer incandescente durante más de cuatro segundos.

CONCLUSIONES

Las cerillas no solo son uno de los ingenios cotidianos más útiles y sencillos para obtener fuego, sino que además, son un excelente recurso didáctico para explicar los fascinantes procesos químicos y físicos que tienen lugar, en cadena y en una fracción de segundo, para crear una llama.

Las cuestiones que se proponen en este trabajo son útiles y aprovechables para el profesorado, en diferentes espacios y situaciones: durante las clases, como demostraciones didácticas, en el laboratorio, como investigaciones experimentales o más allá del aula, como trabajos de indagación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Pinto, *Anales de Química*, 2019 115 (4), 332-343.
- [2] Real Academia Española, 2019, <https://dle.rae.es>
- [3] J. Krim, Rozamiento a escala atómica. *Investigación y Ciencia*, 1996 243, 47.

- [14] D. Corbridge, *Phosphorus; Chemistry, Biochemistry and Technology*, 2013, CRC.
- [15] M. Golden, Phosphorus Flamethrower, *J. Chem. Educ.* **2010**, *87* (11) 1154-1158.
- [16] B. Rohrig, Matches. Striking Chemistry at your fingertips. *ChemMatters* **2002** *20* (4) 14-16. American Chemical Society, Washington, DC.
- [17] F. Prada. https://youtu.be/f_XL6fqPJ5I
- [18] R.W. Parry. *Química. Fundamentos experimentales*. Ed. Reverté, Barcelona, 1973, 571.
- [19] Raymond Chang, *Química*, McGraw-Hill Interamericana Editores, 2003, 848.
- [10] AENOR, *Cerillas*, Norma Europea EN 1783:1997.
- [11] R. Siegel, Ignition of the safety match. *J. Chem. Educ.* **1940**; *17* (11), 515.
- [12] J. Emsley, *The Shocking History of Phosphorus*, Pan Books, Londres, 2001, 71.
- [13] J. Wright. *Environmental Chemistry*, Routledge, Londres, 2004, 256.
- [14] F. Wai, A demonstration of acid rain, *Asia-Pacific Forum on Science Learning and Teaching*, **2004**, vol. 5, issue 1, article 4, 1.
- [15] P. Baxt, *Hunters diseases of occupations*. Tenth edition. CRC Press. Taylor and Francis Group. G. B. 2010, 287.
- [16] R. Chang, *Química*. McGraw-Hill Interamericana Editores, 2003, 854.
- [17] Gobierno de España. Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el trabajo. ICSC: 0165 Sulfuro de dihidrógeno, 2017.
- [18] IPCS, Ficha Internacional de Seguridad Química, Metilmercaptano, ICSC:0299, 2005.
- [19] Discovery Channel, *Mythbusters, Wind Special. Facts about flatulence*. Cap. 62, 2006.
- [20] M. Garric, *Química general*, Ed. Reverté, 1979, 319.
- [21] Nuffield Foundation and the Royal Society of Chemistry, 2015, <https://rsc.li/310MX4Y>
- [22] J. Lindén *et al.* Magnetic safety matches. *European Physical Society*, **2017**, *38*, 045503.
- [23] E. Hermoso, Las cerillas de madera, *Revista de las industrias de la madera AITIM*, **1999**, 200.
- [24] F. Prada, Química aplicada a la seguridad: Agentes extintores de incendios, *Anales de Química* **2009**, *105* (3), 218.

Submit to your society's journals

www.chempubsoc.eu

