

## EVALUACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS SUSTANCIAS Y PREPARADOS QUÍMICOS

Las propiedades físico-químicas de los productos químicos (sustancias y preparados) nos proporciona una información útil para determinar ciertos aspectos de la peligrosidad, condiciones de almacenamiento y manipulación así como predecir el comportamiento en distintos estadios ambientales.

En las guías para la realización de las Fichas de Datos de Seguridad (FDS)<sup>1</sup>, en el punto IX, Propiedades físico-químicas, se relaciona la información pertinente que se ha de proporcionar sobre el producto químico, que será:

### 1.- Información General

#### ASPECTO

- ✓ **Estado físico** (sólido, líquido, gas) y el color de la sustancia tal y como se suministra.
- ✓ **Olor**. Si es perceptible, describirlo brevemente.

### 2.- Información importante en relación con la salud, la seguridad y el medio ambiente.

#### ✓ **pH**

Indicar el pH del preparado tal y como se suministra o de una solución acuosa (indicar concentración). El valor del pH, además de la información que por sí proporciona, en el caso de que sea inferior o igual a 2 ó bien superior o igual a 11,5, la sustancia se considerará corrosiva. No obstante también podrá tomarse en consideración la reserva ácido/alcalina<sup>2</sup>

#### ✓ **Punto/intervalo de Ebullición<sup>4</sup>**

La temperatura de ebullición normal se define como la temperatura en que la presión de vapor de un líquido es 101,325 kPa.

Si la temperatura de ebullición no se mide a la presión atmosférica normal, la dependencia de la presión de vapor respecto a la temperatura puede calcularse cuantitativamente por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\text{Log } p = (\Delta H_v / 2,3 R T) + \text{constante}$$

Donde

p= presión de vapor de la sustancia en pascales

$\Delta H_v$ = su calor de vaporización en  $\text{j mol}^{-1}$

R= constante universal de gases =  $8,314 \text{ j mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T= temperatura termodinámica, expresada en K

La temperatura de ebullición se establece con relación a la presión ambiente en el momento de la medición.

#### Conversiones

Presión (unidad: kPa)

100 kPa = 1 bar = 0,1 MPa

133 Pa = 1 mm Hg = 1 Torr

1 atm = 101.325 Pa = 101,325 kPa

Los métodos más utilizados son: método del ebulómetro, método dinámico, método de destilación para el punto de ebullición, método Siwoloboff, detección fotoeléctrica, análisis térmico diferencial, calorimetría diferencial de barrido

✓ **Punto de inflamación**<sup>4</sup>

El punto de inflamación es la temperatura mínima, corregida a una presión de 101,325 kPa, a la cual un líquido desprende vapores, en las condiciones definidas en el método de ensayo, en una cantidad tal que se produzca una mezcla vapor/aire inflamable en el recipiente de ensayo.

Los métodos pueden ser: métodos de equilibrio y métodos de no equilibrio.

Cuando el punto de inflamación determinado por un método de no equilibrio tiene los siguientes valores:  $0 \pm 2^\circ \text{C}$ ,  $21 \pm 2^\circ \text{C}$  ó  $55 \pm 2^\circ \text{C}$ , es conveniente confirmarlo mediante un método de equilibrio utilizando el mismo aparato.

✓ **Inflamabilidad (sólido)**<sup>4</sup>

Las sustancias pulverulentas, granuladas o pastosas se deberán considerar fácilmente inflamables cuando el tiempo de combustión de cualquier ensayo efectuado según el procedimiento descrito en el Ensayo de la velocidad de combustión sea inferior a 45 segundos. Deberá considerarse que los polvos metálicos o de aleaciones metálicas son fácilmente inflamables cuando puedan encenderse y la llama o la zona de reacción se extiendan a toda la muestra en 10 minutos o menos.

✓ **Inflamabilidad (gases)**<sup>4</sup>

El intervalo de inflamabilidad es el intervalo de concentración entre los límites de explosión superior o inferior. Los límites de explosión superior o inferior son los límites de concentración del gas inflamable en mezcla con el aire a los que el fuego no se propaga.

El método descrito permite determinar si los gases mezclados con el aire a temperatura (alrededor de  $20^\circ \text{C}$ ) y presión ambiente son inflamables y, en caso positivo, en qué intervalo de concentraciones. Se exponen a una chispa eléctrica mezclas que contengan concentraciones de gas problema y se observa si se produce la inflamación.

✓ **Inflamabilidad (en contacto con el agua)**<sup>4</sup>

Sustancias fácilmente inflamables: preparados que, en contacto con el agua o el aire húmedo, desprenden una cantidad peligrosa de gases fácilmente inflamables, a una velocidad mínima de 1 l/kg por hora.

Se aplica a sustancias sólidas y líquidas, pero no a sustancias que se inflamen espontáneamente en contacto con el agua.

✓ **Propiedades pirofóricas de sólidos y líquidos (autoinflamabilidad)**<sup>4</sup>

Se considera que una sustancia tiene propiedades pirofóricas si, en las condiciones del ensayo, se inflaman o se carboniza.

El procedimiento de ensayo es aplicable a las sustancias sólidas y líquidas que pueden inflamarse espontáneamente poco tiempo después de haber estado en contacto con el aire a temperatura ambiente (alrededor de  $20^\circ \text{C}$ ).

Una sustancia se considerará pirofórica si se inflama en el plazo de cinco minutos cuando se añade a un soporte inerte y se expone al aire, o bien cuando la sustancia líquida carboniza o inflama un papel de filtro en el plazo de cinco minutos desde que se pone en contacto con éste y se expone al aire.

#### ✓ **Propiedades explosivas<sup>4</sup>**

Los explosivos son sustancias que puedan hacer explosión bajo el efecto de una llama, o que sean sensibles al choque o la fricción en el equipo especificado (o que sean más sensibles mecánicamente que el 1,3-dinitrobenzeno en un equipo alternativo).

Se trata de un método de ensayo que permite determinar si una sustancia sólida o pastosa presenta o no peligro de explosión cuando se expone a efecto de una llama (sensibilidad térmica) o a un choque o fricción (sensibilidad o estímulos mecánicos), y si una sustancia líquida presenta peligro de explosión cuando se expone al efecto de una llama o un choque.

El resultado del ensayo se considera positivo si se produce una explosión (una crepitación y/o una denotación o una inflamación equivale a una explosión) al menos una vez en cualquiera de las pruebas con el equipo especificado de fricción o si satisfacen los criterios equivalentes de otro ensayo alternativo de fricción.

#### ✓ **Temperatura de autoinflamación (líquidos y gases)<sup>4</sup>**

El grado de autoinflamabilidad se expresa en términos de temperatura de autoinflamación, que es la temperatura más baja a la que se inflama la sustancia problema, en presencia de aire y en las condiciones definidas en el método de ensayo.

#### ✓ **Temperatura de autoinflamación de sólidos<sup>4</sup>**

Es la temperatura ambiente mínima, expresada en grados centígrados (°C), a la que se inflama cierto volumen de una sustancia en condiciones definidas.

#### ✓ **Propiedades comburentes (sólidos)<sup>4</sup>**

Tiempo de combustión, es el tiempo, expresado en segundos, necesario para que la zona de reacción se propague a través de la pila en las condiciones del ensayo.

La velocidad de combustión se expresa en milímetros por segundo.

La velocidad máxima de combustión, es el valor más elevado entre las velocidades de combustión obtenidas con mezclas que contengan desde 10 a un 90% en peso de oxidante.

Se considera que una sustancia es comburente si:

- hay una reacción intensa en el ensayo preliminar;
- durante el ensayo completo la velocidad máxima de combustión de las mezclas problema es superior a la mezcla de referencia formada por celulosa y nitrato de bario

#### ✓ **Presión de vapor<sup>4</sup>**

La presión de vapor de una sustancia es la presión de saturación por encima de la sustancia sólida o líquida. En equilibrio termodinámico, la presión de vapor de una sustancia pura es función únicamente de la temperatura.

La unidad SI de presión que se debe utilizar es el pascal (Pa).

La relación de la presión de vapor con la temperatura se refleja en la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\text{Log } p = (\Delta H_v / 2,3 R T) + \text{constante}$$

No hay ningún método de medida que sea aplicable a toda la gama de presiones de vapor. Por eso se recomiendan varios métodos para medir presiones de vapor que van de  $< 10^{-4}$  Pa a  $10^5$  Pa

Se proponen siete métodos para determinar la presión de vapor, aplicables a diferentes gamas de presiones de vapor. En cada uno de los métodos, la presión de vapor se determina a diferentes temperaturas. En una gama de temperaturas limitadas, el logaritmo de la presión de vapor de una sustancia pura es una función lineal de la inversa de la temperatura. Los métodos son: método dinámico, método estático, isotenisco, método de efusión: Balanza de presión de vapor, método de saturación de gases, rotor.

#### ✓ **Tensión superficial**<sup>4</sup>

La entalpía de superficie libre por unidad de superficie constituye la tensión superficial.

Se expresa en:

N/m (en unidades SI) 0 mN/m (en subunidades SI)

1N/m =  $10^3$  dinas/cm

1mN/m = 1 dina/cm

Los métodos descritos se aplican a la medida de la tensión superficial de las disoluciones acuosas, y son: método de la placa, método de la brida, método del anillo y método del anillo armonizado por la OCDE.

Dado que el agua destilada tiene una tensión superficial de 72, 75 mN/m a 20°C, se considerarán sustancias tensoactivas aquellas que presenten una tensión superficial inferior a 60 mN/m en las condiciones del método.

#### ✓ **Densidad relativa**<sup>4</sup>

La densidad relativa de los sólidos o líquidos es la relación entre la masa de un volumen de sustancia problema, determinada a 20°C, y la masa del mismo volumen de agua, determinada a 4°C. La densidad relativa es un número adimensional.

La densidad,  $\rho$ , de una sustancia es el cociente de su masa  $m$  por su volumen  $v$ .

En unidades SI,  $\rho$ , se expresa en kilogramos por metro cúbico.

Se aplican cuatro clases de métodos: métodos de flotabilidad, métodos picnométricos, picnómetro de comparación de aire y densímetro oscilante.

La densidad del agua a 20 °C es 1

#### ✓ **Solubilidad: hidrosolubilidad**<sup>4</sup>, **liposolubilidad (precisar el aceite disolvente)**

La hidrosolubilidad de una sustancia es la concentración de saturación de masa de la sustancia en el agua a una temperatura determinada. Se expresa en unidades de masa por volumen de solución. La unidad SI es en  $\text{kg/m}^3$  ó  $\text{g/l}$ ,

No existe un solo método que cubra toda la gama de solubilidades del agua.

Los dos métodos de ensayo descritos abarcan la gama completa de solubilidades pero no son aplicables a sustancias volátiles:

- El primero, denominado método de elusión en columna, se aplica a las sustancias esencialmente puras con escasa solubilidad ( $< 10^{-2}$  g/l) y estables en agua.
- El segundo, denominado método del frasco, se aplica a las sustancias esencialmente puras de solubilidad mayor ( $>10^{-2}$  g/l) y estables en el agua.

La solubilidad de las sustancias puede verse considerablemente afectada por la presencia de impurezas.

Se acostumbra a llamar sustancia soluble si lo es en más de 10 g por litro, e insoluble, la que no llega al gramo por litro; poco solubles son las comprendidas entre estos dos límites.

La liposolubilidad es la disolución en grasas. Es preciso indicar el aceite disolvente.

✓ **Coefficiente de reparto: n-octanol/agua<sup>4</sup>**

El coeficiente de reparto (P) se define como la relación de las concentraciones en equilibrio de una sustancia disuelta en un sistema bifásico consistente en dos disolventes considerablemente inmiscibles. En el caso del n-octanol y del agua.

$$P_{ow} = C_{n\text{-octanol}} / C_{\text{agua}}$$

El coeficiente de reparto (P) es, pues, el cociente de dos concentraciones: se indica generalmente en forma de su logaritmo decimal (log P).

Se puede determinar por los siguientes métodos: método de frasco de agitación, método de cromatografía líquida de alta resolución (CLAR)

✓ **Viscosidad**

Es la magnitud de fuerza (dinas por  $\text{cm}^2$ ) necesaria para mantener – en situación de equilibrio – una diferencia de velocidad de 1 cm por segundo entre capas separadas por 1 cm.

La unidad de viscosidad es el poises

La viscosidad del agua a temperatura ambiente (20 °C) es de 0,0100 poises; en el punto de ebullición (100 °C) disminuye hasta 0,0028 poises.

La viscosidad de un fluido disminuye con la reducción de la densidad que tiene lugar al aumentar la temperatura.

✓ **Densidad de vapor**

Es la masa de sustancia problema evaporada (g) dividida por el volumen de gas saturado ( $\text{m}^3$ ).

La densidad del aire a 20 °C es 1

✓ **Velocidad de evaporación**

Se utiliza para separar mezclas. Varía con la temperatura y la presión

### 3.- Otros datos.

Indicar otros parámetros importantes para la seguridad, tales como:

✓ **Miscibilidad**

Se denomina miscibles a dos líquidos diferentes que se disuelvan el uno en el otro de forma rápida.

Mezclas azeotrópicas: las mezclas de líquidos volátiles, la presión de vapor es inferior a las sumas de las presiones de vapor de cada uno de los componentes. Cada mezcla tendrá su propia presión de vapor y hervirá a una peculiar temperatura. Al principio se evaporará el componente más volátil, pero existe un límite en que a una determinada proporción entre sus dos componentes alcanza un punto fijo de ebullición, destilando un vapor de proporciones invariables y a esta mezcla se denomina mezcla azeotrópica.

✓ **Conductividad**

La conductividad es una medida del paso de la corriente eléctrica.

✓ **Punto/intervalo de fusión<sup>4</sup>**

Es la temperatura o gama de temperaturas a la que se produce la transición de fase del estado sólido al líquido a presión atmosférica normal; esta temperatura corresponde idealmente a la temperatura de congelación.

Conversión de las unidades K a °C

$$t = T - 273,15$$

t= temperatura Celsius, grados Celsius (°C)

T= temperatura termodinámica, kelvin (K)

En determinadas sustancias será preferible determinar el punto de congelación o de solidificación y en otras puede ser adecuado determinar el punto de fluidez.

Los métodos más utilizados son: El método de tubo capilar, el método de superficie caliente, determinación de la temperatura de congelación, métodos de análisis térmico y determinación del punto de fluidez (como método elaborado para derivados del petróleo)

✓ **Peso molecular medio en n° y distribución de los pesos moleculares de los polímeros<sup>5</sup>**

Los polímeros no son especies químicas puras definidas. Son mezclas de especies, cada una con un peso molecular determinado y por tanto, para caracterizar una muestra de polímero no podemos determinar su peso molecular, sino su distribución de peso moleculares: la proporción (generalmente en peso) de cadenas de cada peso molecular que forme la mezcla.

La distribución de pesos moleculares se obtiene por medio de la técnica size exclusión chromatography, otras técnicas serían: osmometría, viscosimetría capilar, difusión de la luz, ultracentrifugación y difusión, y ultracentrifugación y sedimentación.

El método descrito en el anexo V, es la Cromatografía de Permeación sobre Gel (CPG)

El grado de polimerización, es el número de veces que se repite la unidad monomérica en una cadena. Se calcula dividiendo el correspondiente promedio del peso molecular por el peso de la unidad monomérica.

✓ **Contenido en sustancias de bajo peso molecular de los polímeros**<sup>5</sup>

El peso molecular bajo se define arbitrariamente como un peso molecular por debajo de 1.000 dalton.

Se determina igualmente por la técnica de la CPG.

✓ **Comportamiento de disolución/extracción (de polímeros)**<sup>5</sup>

✓ **Potencial Redox, Etc...**

Las propiedades físico-químicas se determinarán siguiendo las disposiciones de la parte A del anexo V del Reglamento de sustancias o por cualquier otro método equivalente.

No obstante, si se indica que un peligro particular no es aplicable, debe diferenciarse claramente entre los casos en que el clasificador no dispone de información y los casos en que se han hecho pruebas con resultados negativos. En el caso de que se considere necesario dar información sobre las propiedades de distintos componentes, ha de indicarse claramente a qué se refiere los datos.

Si existe información fiable según la cual, en la práctica, las propiedades físico-químicas de las sustancias y preparados (excepto los peróxidos de orgánicos) difieren de las que revelan los métodos de ensayo descritos en el anexo V, dichas sustancias y preparados se deberán clasificar en función del riesgo que pudieran representar para las personas que los manipulen o para otras personas.

Como consecuencia de las propiedades físico-químicas de los productos químicos estos se pueden denominar como:

1.- Peligrosas, según la normativa vigente, clasificándose, según el anexo VI, de la siguiente manera<sup>6</sup>:

## **EXPLOSIVOS**

Las sustancias y preparados se clasificarán como explosivos y se les asignarán el símbolo "E" y la indicación de peligro "explosivo", en función de los ensayos a que se refiere el anexo V, y en la medida en que las sustancias y los preparados sean explosivos en la forma en que se comercialicen. Es obligatorio incluir una frase de riesgo, cuya elección se basará en lo siguiente:

**R2** Riesgo de explosión por choque, fricción, fuego u otras fuentes de ignición.

**R3** Alto riesgo de explosión por choque, fricción, fuego u otras fuentes de ignición

## **COMBURENTES**

Las sustancias y preparados se clasifican como comburentes y se les asignará el símbolo "O" y la indicación de peligro "comburente" en función de los resultados de los ensayos a que se refiere el anexo V. Es obligatoria la inclusión de una frase de riesgo; su elección se basará en los resultados de los ensayos, teniendo en cuenta lo siguiente:

**R7** Puede provocar incendios (peróxidos orgánicos)

**R8** Peligro de fuego en contacto con materiales combustibles (peróxidos orgánicos)

**R9** Peligro de explosión al mezclar con materiales combustibles (ej., mezcla de peróxidos inorgánicos con ciertos cloratos)

Los peróxidos orgánicos o preparados que los contenga en la forma en que es comercializado se clasificarán como explosivos según el anexo V.

Los que no se hayan clasificados como explosivos se clasificarán como comburentes si el peróxido o su formulación contiene:

- más del 5% de peróxido orgánico, o
- más de 0,5% de oxígeno disponible procedente de los peróxidos orgánicos, y más del 5% del peróxido de hidrógeno.

## **EXTREMADAMENTE INFLAMABLE**

Las sustancias y preparados se clasifican como extremadamente inflamables y se les asignará el símbolo "F<sup>+</sup>" y la indicación de peligro "extremadamente inflamable" en función de los resultados de los ensayos a que se refiere el anexo V. Es obligatoria la inclusión de una frase de riesgo; su elección se basará en los resultados de los ensayos, teniendo en cuenta lo siguiente:

### **R12** Extremadamente inflamable

- Sustancias y preparados cuyo punto de inflamación sea inferior a 0 °C y su punto de ebullición (o intervalo de ebullición, la temperatura inicial de ebullición) sea inferior o igual a 35 °C
- Sustancias y preparados gaseosos que sean inflamables en contacto con el aire a temperatura y presión normales.

## **FÁCILMENTE INFLAMABLES**

Las sustancias y preparados se clasifican como fácilmente inflamables y se les asignará el símbolo "F" y la indicación de peligro "fácilmente inflamable" en función de los resultados de los ensayos a que se refiere el anexo V. Es obligatoria la inclusión de una frase de riesgo; su elección se basará en los resultados de los ensayos, teniendo en cuenta lo siguiente:

### **R11** Fácilmente inflamable

- Sustancias y preparados sólidos susceptibles de inflamarse fácilmente después de un breve contacto con una fuente de ignición y que continúan ardiendo o consumiéndose después de la eliminación de dicha fuente.
- Sustancias y preparados líquidos cuyo punto de inflamación sea inferior a 21 °C, pero que no sean extremadamente inflamables.

### **R15** Reacciona con el agua liberando gases extremadamente inflamables

- Sustancias y preparados que, en contacto con el agua o aire húmedo, desprenden gases extremadamente inflamables en cantidades peligrosas a razón de un l/kg/h.

### **R17** Se inflama espontáneamente en contacto con el aire

- Sustancias y preparados susceptibles de calentarse y, finalmente, de inflamarse en contacto con el aire a temperatura ambiente sin aporte de energía.

## **INFLAMABLES**

Las sustancias y preparados se clasificarán como inflamables en función de los resultados de los ensayos a que se refiere el anexo V. Las frase de riesgo se asignará según los criterios siguientes:

### **R10 Inflamable**

- Sustancias y preparados líquidos cuyo punto de inflamación sea igual o superior a 21 °C, e inferior o igual a 55 °C. (en la práctica no tendrán que clasificarse como inflamables si el preparado no puede, en ningún caso, favorecer la combustión).

## **OTRAS PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS**

### **R1 Explosivo en estado seco**

- Sustancias y preparados explosivos comercializados en solución o en forma húmeda como, por ejemplo, la nitrocelulosa con más del 12,5 % de nitrógeno.

### **R4 Forma compuestos metálicos explosivos muy sensibles**

- Sustancias y preparados que puedan originar derivados metálicos explosivos sensibles como, por ejemplo, el ácido pícrico y el ácido estroncio.

### **R5 Peligro de explosión en caso de calentamiento**

- Sustancias y preparados inestables al calor, no clasificados como explosivos, como por ejemplo, el ácido perclórico > 50%.

### **R6 Peligro de explosión, en contacto o sin contacto con el aire**

- Sustancias y preparados inestables a temperatura ambiente como, por ejemplo, el acetileno.

### **R7 Puede provocar incendios**

- Sustancias y preparados reactivos como, por ejemplo, el fluor y el hidrosulfito sódico.

### **R14 Reacciona violentamente con el agua**

- Sustancias y preparados que reaccionan de forma violentamente con el agua como, por ejemplo, el cloruro de acetilo, los metales alcalinos y el tetracloruro de titanio.

### **R16 Puede explosionar en mezcla con sustancias comburentes**

- Sustancias y preparados que reaccionan de forma explosiva en presencia de agentes comburentes como, por ejemplo, el fósforo rojo.

### **R18 Al usarlo, pueden formarse mezclas aire/vapor explosivas/inflamables**

- Sustancias y preparados no clasificados como inflamables pero que contienen compuestos volátiles inflamables en el aire.

### **R19 Puede formar peróxidos explosivos**

- Sustancias y preparados que pueden formar peróxidos explosivos durante su almacenamiento como, por ejemplo, el éter dietílico y el 1,4-dioxano.

**R30** Puede inflamarse fácilmente al usarlo

- Preparados no clasificados como inflamables pero que pueden convertirse en inflamables por pérdida de componentes volátiles no inflamables.

**R44** Riesgo de explosión al calentarlo en ambiente confinado

Existen otros riesgos, que aunque no están clasificados de forma explícita por la normativa, durante el almacenamiento, la manipulación y en el caso de accidentes de sustancias y preparados químicos pueden afectar a la salud y al medio ambiente que dependen sus efectos de las propiedades físico-químicas, pudiendo destacar los siguientes:

- Asfixiantes, son aquellos que impiden o dificultan el suministro de oxígeno a los tejidos. Pueden ser simples: disminuyen la concentración de oxígeno del aire respirado ( gases como hidrógeno, Nitrógeno, butano,..) o compuestos: varían la constitución de las moléculas, es decir, actúan por reacción química. Son más peligrosos que los anteriores ( monóxido de carbono, plomo).
- Otras características físico-químicas influyen en la formación de gases, en la forma de dispersión en el medio acuático, en la acumulación en los tejidos grasos de los seres vivos (bioacumulación), la conducción de la corriente eléctrica, etc

En conclusión, la evaluación de las propiedades físico-químicas nos proporcionan una valiosa información, además de para poder clasificar las sustancias y preparados como peligrosos, para poder predecir el comportamiento de esos productos en distintas circunstancias y poder tomar decisiones con mayor garantías.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- 1.- R.D.. 99/2003, de 24 de enero por el que se sustituye el Anexo XI (Guía para la elaboración de FDS), del Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, aprobado por el R.D. 363/95, de 10 de marzo
- 2.- J.R. Young, M.J. How, A.P. Walter y W.M.H. Worth (1988) "Classification as corrosive or irritant to skin of preparations containing acidic or alkaline substances, without testing on animals" Toxic. In vitro 2 (1): 19-26.
- 3.- Reglamento sobre notificación de sustancias nuevas y clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas, aprobado por el R.D. 363/95, de 10 de marzo (Reglamento de sustancias).
- 4.- Anexo V del Reglamento de sustancias.
- 5.-Orden de 16 de julio de 1999, por la que se modifica los anexos I y V del Reglamento de sustancias.
- 6.-Orden PRE/2317/2002 de 16 de septiembre por la que se modifican los anexos I, II, III, IV, V, VI, VII y VIII del Reglamento de sustancias.