

Seminari di Formazione Continua per Ispettori Seveso e Ambientali “Nuova classificazione armonizzata del Piombo. Riferimenti normativi e ricadute sull’industria dei metalli”

Applicazioni pratiche e documentazione ECHA

Dott. Mag. Chim. Domenico Marchesini

Concetti esposti

- Definizione di lega ai sensi del regolamento CLP
- Esempi di sostanze o articoli nelle leghe
- Esempi di composizione delle leghe metalliche
- Regolamento 197/2024/UE e nuova classificazione per il Piombo metallico e classificazione ai sensi CLP delle leghe
- Criteri CLP applicati ai metalli e leghe metalliche tramite protocollo sperimentale dettagliato T/D (trasformazione e dissoluzione) e metodologia CSA (Critical Surface Area) per la classificazione CLP di ecotossicità delle leghe metalliche
- Risultati di studi effettuati per la classificazione CLP delle leghe
- Criticità e documentazione necessaria per dimostrare la classificazione CLP

DEFINIZIONE DI LEGA AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP

Le **leghe** ai sensi del Regolamento REACH sono **miscele speciali**, composti da elementi metallici (considerando n. 31, Allegato I (0.11), come modificati dal Regolamento CE n. 1272/2008).

Nel valutare il rischio dell'uso di una o più sostanze incorporate in una speciale (ad esempio, le leghe), si tiene conto del modo in cui le sostanze costitutive sono legate nella matrice chimica.

Art. 2 Definizioni del CLP

27) lega: un materiale metallico, omogeneo su scala macroscopica, composto da due o più elementi combinati in modo tale da non poter essere facilmente separati con processi meccanici; le leghe sono **considerate miscele** ai fini del presente regolamento;

Articolo 23 Deroche alle disposizioni relative all'etichettatura in casi particolari

d) ai metalli in forma massiva, alle leghe, alle miscele contenenti polimeri, alle miscele contenenti elastomeri;

ESEMPI DI SOSTANZE O ARTICOLI NELLE LEGHE

In conclusione è necessario fare una valutazione caso per caso come per stabilire se siamo in presenza di sostanze o articolo. In generale perciò sono qualificabili come sostanze/miscele:

- Lingotti laminati e estrusi
- Lingotto in lega per rifusione
- Polveri



Polveri di ottone



Lingotti laminati

Sono articoli:

- Profilato estruso rotolo di lamiera
- Prodotto finale esempio lasta rivestita
- Pezzo fuso in lega



Pezzo fuso in lega

ESEMPI DI SOSTANZE O ARTICOLI NELLE LEGHE

Tipi di materie prime sotto forma di prodotti semifiniti in metallo e in lega simili a rotoli di lamiera e profilati sono: barre, sbozzi (per esempio tagliati, lavorati a macchina, pressati ecc.), rotoli di lamiera (rivestiti e non rivestiti), profilati estrusi, pellicole e filamenti, lamine e nastri, pezzi fucinati, piastre, tubi (fusi, senza saldatura e saldati), raccordi per tubi, prodotti finali e semifiniti sinterizzati, lastre e reggette (rivestite e non rivestite), pezzi stampati, vergelle e fili (rivestiti e non rivestiti).



Rotoli di lamiera



Lastre in lega



Billette

I tipi di materie prime simili al pezzo fuso in lega di alluminio sono: colate (per esempio, per centrifugazione, a pressione, di precisione, in sabbia, ecc.), forme a colata continua (per esempio, barre, billette, blumi, tondi, bramme). **Sarà in genere necessario effettuare una considerazione caso per caso per prendere la decisione finale sullo status di un materiale.**

Si rimanda alle linee guida le valutazioni di dettaglio ...

ESEMPI DI COMPOSIZIONE DI LEGHE METALLICHE

Dobbiamo trovare dei riferimenti per potere identificare le possibili composizioni chimiche per potere fare una valutazione, i riferimenti individuati sono:

- La norma UNI EN 10020 definisce la composizione degli acciai, distinguendo tra acciai legati, non legati, inossidabili e speciali
- La norma UNI EN 573-3 definisce la composizione chimica dei prodotti e dei semilavorati per l'alluminio e leghe di alluminio
- La UNI EN 12861 definisce la composizione chimica delle leghe a base di rame

ESEMPI DI COMPOSIZIONE DI LEGHE METALLICHE

Acciaio

- Acciaio: composto da Fe, C (Altri elementi presenti nell'acciaio sono: manganese, fosforo, zolfo, silicio ed in quantità minore azoto, alluminio ed ossigeno).
- Il carbonio è un elemento non metallico, C è il suo simbolo chimico; è l'elemento legante principale nelle leghe di acciaio ed il suo contenuto percentuale oscilla tra lo 0,002% ed il 2,1%, in termini di peso (nella maggior parte degli acciai difficilmente supera l'1%). L'aggiunta intenzionale di ulteriori elementi come nichel, cromo, molibdeno, manganese, titanio, boro, niobio e vanadio, modifica le caratteristiche dell'acciaio. La norma UNI EN 10020 definisce la composizione degli acciai, distinguendo tra acciai legati, non legati, inossidabili e speciali.
- Elementi presenti come leganti (max %): Al (0,30%), B (0,0008%), Bi (0,10%), **Co (0,30%)**, Cr (0,30%), Cu (0,40%), La Lantanidi (0,10% singolo), Mn (1,65%), Mo (0,08%), Nb (0,06%), **Ni (0,30%)**, **Pb (0,40%)**, Se (0,10%), Si (0,60%), Te (0,10%), Ti (0,05%), V (0,10%), W (0,30%), Zr (0,05%), altri (tranne C, P, S, N) (0,10%).

- Acciai inossidabili Cr max 10,5%, C 1,2%, **Ni max 2,5%**
- Acciai speciali S, N max 0,025%
- Acciai legati a grano fino Cr (0,50%), Cu (0,50%), Mn (1,80%), Mo (0,10%), Nb (0,10%), **Ni (0,50%)**, Ti (0,12%), V (0,12%), Zr (0,12%)


ESEMPI DI COMPOSIZIONE DI LEGHE METALLICHE

Alluminio e leghe di alluminio

- Le leghe di alluminio, dette anche leghe leggere, sono leghe ottenute principalmente con la combinazione tra alluminio e rame, zinco, manganese, silicio, o magnesio. La norma UNI EN 573-3 definisce la composizione chimica dei prodotti e dei semilavorati.
- Composizione Al non legato (99,99%)
- Nelle leghe (max%): Si (0,06-13,5%), Fe (0,006-2,0%), Cu (0,003-6,8%), Mn (0,002-1,5%), Mg (0,006-5,6%), Cr (0,01-0,35%), **Ni (0,03-1,4%)**, Zn (0,006-8,4%), Ti (0,003-0,20%), Ga (0,005-0,05%), V (0,005-0,20%)

Rame e leghe di rame

- Le leghe di rame sono oltre 400. Ad esempio: **Cu/Zn (Ottone)**, Cu/Sn (Bronzo), Cu/Ni (Cupronickel), Cu/Al (Bronzi all'Alluminio), Cu/Be (leghe Rame-Berillio), Cu/Zn/Ni (Alpacche), Cu/Zn/Sn/Pb (Gunmetal). La UNI EN 12861 definisce la composizione delle leghe a base di rame.
- La composizione prevede la presenza nel rame (max%): Cu (99,90%), Bi (0,0005%), P (0,001-0,06%), Pb (0,005%)
- Nelle leghe (max%): Cu (57-99,7%) Al (0,02%-1%), Bi (0,0005-0,002%), Fe (0,4-0,6%), **Ni (0,01-1%)**, P (0,001-0,10%), **Pb (0,04-3,5%)**, Sn (0,04-0,7%), Zn (0,04%-1,5%), altri (0,1-0,2% tot).

REGOLAMENTO 197/2024/UE E NUOVA CLASSIFICAZIONE PER IL PIOMBO METALLICO

Regolamento delegato (UE) 2024/197 della Commissione, del 19 ottobre 2023, che modifica il regolamento (CE) n. 1272/2008 per quanto riguarda la classificazione e l’etichettatura armonizzate di determinate sostanze

(4) Nel parere del 16 settembre 2021 sulla tossicità ambientale del piombo il RAC ha proposto diverse opzioni per aggiornare la classificazione armonizzata della sostanza riguardo alla tossicità per l'ambiente acquatico. Queste opzioni offrono la possibilità di utilizzare un'unica voce sia per il piombo in polvere («polvere di piombo») che in forma massiva («piombo massivo») o di mantenere due voci distinte, una per ciascuna forma. Tuttavia, poiché i dati relativi al piombo massivo indicano una dissoluzione in acqua inferiore a quella della polvere di piombo, il calcolo secondo l'allegato I, parte 4, del regolamento (CE) n. 1272/2008 comporta una classificazione meno severa per il piombo massivo. È pertanto opportuno modificare l'attuale classificazione della tossicità acquatica per la polvere di piombo in relazione al fattore M e introdurre una classificazione della tossicità acquatica diversa per il piombo massivo.

«082-013-00-1	polvere di piombo; [diametro delle particelle < 1 mm]	231-100-4	7439-92-1	Repr. 1 A Lact. Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H360FD H362 H400 H410	GHS08 GHS09 Dgr	H360FD H362 H410		Repr. 1 A; H360D: C ≥ 0,03 % M = 10 M = 100»	
«082-014-00-7	piombo massivo: [diametro delle particelle ≥ 1 mm]	231-100-4	7439-92-1	Repr. 1 A Lact. Aquatic Chronic 1	H360FD H362 H410	GHS08 GHS09 Dgr	H360FD H362 H410		M = 10»	



Viene introdotta una categoria di pericolo: l'ecotossicità che rientra nell'applicazione della Seveso E1 o E2

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

Tabella 4.1.1

Classificazione di una miscela in funzione del pericolo a breve termine (acuto), in base alla somma dei componenti classificati

Somma dei componenti classificati nella categoria:	Miscela classificata nella categoria:
Acuto 1 × M (*) ≥ 25 %	Acuto 1
(*) Per chiarimenti sul fattore M, cfr. punto 4.1.3.5.5.5.	

H400

Per il Piombo polvere < 1 mm

Aquatic Acute 1 H400 $M_{acuto}=10$

$10 \times 2,5\% = 25\%$ H400 Seveso E1 (SSI 100 ton – SSS 200 ton)

Aquatic Chronic 1 H410 $M_{cronico}=100$

$100 \times 10 \times 0,25\% = 25\%$ H411 Seveso E2 (SSSI 200 ton – SSS 500 ton)

Per il piombo ≥ 1 mm

Acquatic Chronic 1 H410 Fattore $M_{cronico}=10$

$10 \times 2,5\% = 25\%$ H410 Seveso E1

$10 \times 10 \times 0,25\% = 25\%$ H411 Seveso E2 (SSSI 200 ton – SSS 500 ton)

Tabella 4.1.2

Classificazione di una miscela in funzione del pericolo a lungo termine (cronico), in base alla somma delle concentrazioni dei componenti classificati

Somma dei componenti classificati nella categoria:	Miscela classificata nella categoria:
Cronico 1 × M (*) ≥ 25 %	Cronico 1
$(M \times 10 \times \text{Cronico 1}) + \text{Cronico 2} \geq 25\%$	Cronico 2
$(M \times 100 \times \text{Cronico 1}) + (10 \times \text{Cronico 2}) + \text{Cronico 3} \geq 25\%$	Cronico 3
$\text{Cronico 1} + \text{Cronico 2} + \text{Cronico 3} + \text{Cronico 4} \geq 25\%$	Cronico 4
(*) Per chiarimenti sul fattore M, cfr. punto 4.1.3.5.5.5.	

H410

H411

H412

H413

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

Considerando le **leghe come miscele**, applicando per il Piombo (≥ 1 mm) la classificazione armonizzata, con il fattore $M=10$, **quando non sono in forma di articolo** ai sensi del CLP e del REACH, è **sufficiente lo 0,25% di Piombo** per condurre ad una classificazione di ecotossicità, con il metodo della somma ed avere una classificazione Aquatic Chronic 2 H411 per rientrare negli adempimenti della direttiva Seveso **se si superano le 200 ton (colonna 2 Allegato 1 del D.lgs. 105/2015 – stabilimento di soglia inferiore)**

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA’

Risulta necessario fare una premessa sul concetto di classificazione CLP:

Parliamo di pericoli **intrinseci*** legati alla **presenza** di sostanze con determinate **potenziali di tossicità per la salute, l’ambiente o di tipo fisico**. Tali pericoli possono non manifestarsi perché non c’è **esposizione o lo stato fisico** lo impedisce come un oggetto massivo, che pur **contenente** sostanze **ecotossiche** per la dissoluzione nell’ambiente ci vorranno diversi centinaia di anni.

*Art 5 (1) 6 (1) 8 (6) CLP

Articolo 8 Produzione di nuove informazioni su sostanze e miscele

6. Le prove effettuate ai fini del presente regolamento hanno per oggetto la sostanza o la miscela nella forma o stato fisico o nelle forme o stati fisici in cui è immessa sul mercato e in cui si può ragionevolmente prevedere che sarà utilizzata.

La forma di una sostanza o di una miscela immessa sul mercato potrebbe essere tale che non è possibile testarla in questa forma, ad esempio se è sotto forma di **compresse o pellet**. In tali circostanze, i pericoli fisici della sostanza o della miscela devono essere presi in considerazione per la classificazione, soprattutto se sono friabili e producono effetti secondari dovuti all'abrasione o alla frantumazione durante la fornitura e l'uso. Se si verifica una separazione di fase, è necessario comunicare le proprietà pericolose della fase più pericolosa della sostanza o della miscela. (LG ECHA 2024 Guidance on the Application of the CLP Criteria) Version 6.0 – Jan 2024

Si parla di classificazione CLP nella forma e stato fisico commercializzato, questo è facile per stati fisici solidi con diverse granulometrie (nanoforme, microforme) soluzioni a diverse concentrazioni, stati fisici liquidi solidi, vapore o gas. **Il problema è la valutazione di forme massive come lingotti di leghe indentificati come miscele speciali**

Altro concetto è la **biodisponibilità**, cioè la quantità di sostanze che è resa disponibile nel bersaglio target dell’organismo. Questo aspetto è legato a studi di tossicocinetica/tossicodinamica. Si vuole introdurre tali i criteri per la valutazione del rischio (TOXNEXT GENERATION RISK ASSESSMENT), **ma ci vorrà del tempo prima di applicarli.**

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'



Fare un test sperimentale ecotossicologico rappresentativo in questa forma fisica non è possibile **ma solo in forma di polvere o di dimensioni di 1 mm. Dal punto di vista della Seveso, se non ci sono reattività particolari, la lega in forma massiva, come nelle fotografie, non dovrebbe presentare un pericolo per la salute e l'ambiente**

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

Tabella 4.1.0
Categorie di classificazione delle sostanze pericolose per l'ambiente acquatico

a) Pericolo a breve termine (acuto) per l'ambiente acquatico		
Categoria Acuto 1:	(Nota 1)	
CL ₅₀ a 96 ore (per i pesci)	≤ 1 mg/l e/o	
CE ₅₀ a 48 ore (per i crostacei)	≤ 1 mg/l e/o	
CrE ₅₀ a 72 o 96 ore (per le alghe o altre piante acquatiche)	≤ 1 mg/l	(Nota 2)
b) Pericolo a lungo termine (cronico) per l'ambiente acquatico		
i) Sostanze non rapidamente degradabili (Nota 3) per le quali sono disponibili dati adeguati sulla tossicità cronica		
Categoria Cronico 1:	(Nota 1)	
NOEC o EC _x cronica (per i pesci)	≤ 0,1 mg/l e/o	
NOEC o EC _x cronica (per i crostacei)	≤ 0,1 mg/l e/o	
NOEC o EC _x cronica (per le alghe o altre piante acquatiche)	≤ 0,1 mg/l	
Categoria Cronico 2:		
NOEC o EC _x cronica (per i pesci)	≤ 1 mg/l e/o	
NOEC o EC _x cronica (per i crostacei)	≤ 1 mg/l e/o	
NOEC o EC _x cronica (per le alghe o altre piante acquatiche)	≤ 1 mg/l	
ii) Sostanze rapidamente degradabili (Nota 3) per le quali sono disponibili dati adeguati sulla tossicità cronica		
Categoria Cronico 1:	(Nota 1)	
NOEC o EC _x cronica (per i pesci)	≤ 0,01 mg/l e/o	

NOEC o EC _x cronica (per i crostacei)	≤ 0,01 mg/l e/o
NOEC o EC _x cronica (per le alghe o altre piante acquatiche)	≤ 0,01 mg/l
Categoria Cronico 2:	
NOEC o EC _x cronica (per i pesci)	≤ 0,1 mg/l e/o
NOEC o EC _x cronica (per i crostacei)	≤ 0,1 mg/l e/o
NOEC o EC _x cronica (per le alghe o altre piante acquatiche)	≤ 0,1 mg/l
Categoria Cronico 3:	
NOEC o EC _x cronica (per i pesci)	≤ 1 mg/l e/o
NOEC o EC _x cronica (per i crostacei)	≤ 1 mg/l e/o
NOEC o EC _x cronica (per le alghe o altre piante acquatiche)	≤ 1 mg/l
iii) Sostanze per le quali non sono disponibili dati adeguati sulla tossicità cronica	
Categoria Cronico 1:	(Nota 1)
CL ₅₀ a 96 ore (per i pesci)	≤ 1 mg/l e/o
CE ₅₀ a 48 ore (per i crostacei)	≤ 1 mg/l e/o
CrE ₅₀ a 72 o 96 ore (per le alghe o altre piante acquatiche)	≤ 1 mg/l (Nota 2)
e la sostanza non è rapidamente degradabile e/o il BCF determinato in via sperimentale ≥ 500	
(o, se non disponibile, il log K _{ow} ≥ 4).	(Nota 3).
Categoria Cronico 2:	
CL ₅₀ a 96 ore (per i pesci)	> 1 fino a ≤ 10 mg/l e/o
CE ₅₀ a 48 ore (per i crostacei)	> 1 fino a ≤ 10 mg/l e/o
CrE ₅₀ a 72 o 96 ore (per le alghe o altre piante acquatiche)	> 1 fino a ≤ 10 mg/l (Nota 2)
e la sostanza non è rapidamente degradabile e/o il BCF determinato in via sperimentale ≥ 500	
(o, se non disponibile, il log K _{ow} ≥ 4).	(Nota 3).

Categoria Cronico 3:	
CL ₅₀ a 96 ore (per i pesci)	> 10 fino a ≤ 100 mg/l e/o
CE ₅₀ a 48 ore (per i crostacei)	> 10 fino a ≤ 100 mg/l e/o
CrE ₅₀ a 72 o 96 ore (per le alghe o altre piante acquatiche)	> 10 fino a ≤ 100 mg/l (Nota 2)
e la sostanza non è rapidamente degradabile e/o il BCF determinato in via sperimentale ≥ 500	
(o, se non disponibile, il log K _{ow} ≥ 4).	(Nota 3).
Classificazione «rete di sicurezza»	
Categoria Cronico 4:	
Casi nei quali i dati non consentono la classificazione in base ai criteri di cui sopra, ma sussistono comunque motivi di preoccupazione. In tali casi sono comprese, ad esempio, le sostanze scarsamente solubili per le quali non si registra tossicità acuta fino alle concentrazioni corrispondenti alla solubilità in acqua (Nota 4), che non sono rapidamente degradabili secondo il punto 4.1.2.9.5 e possiedono un fattore di bioconcentrazione determinato per via sperimentale BCF ≥ 500 (o, se non disponibile, un log K _{ow} ≥ 4), indicante un potenziale di bioaccumulo, che sono classificate in questa categoria, a meno che altri dati scientifici indichino che la classificazione non è necessaria. Tali dati comprendono le NOEC di tossicità cronica > solubilità nell'acqua o > 1 mg/l o altri dati di rapida degradazione nell'ambiente rispetto a quelli forniti dai metodi elencati al punto 4.1.2.9.5.	
Nota 1	
Quando si classificano sostanze nella categoria Acuto 1 e/o nella categoria Cronico 1 è necessario indicare anche un fattore moltiplicatore appropriato (cfr. tabella 4.1.3).	
Nota 2	
La classificazione si basa sulla CrE ₅₀ [= CE ₅₀ (tasso di crescita)]. Quando la base della CE ₅₀ non è specificata o non è registrata alcuna CrE ₅₀ , la classificazione si basa sul valore CE ₅₀ minimo disponibile.	
Nota 3	
Se non sono disponibili dati utili sulla degradabilità, siano essi determinati in via sperimentale o attraverso stime, la sostanza va considerata non rapidamente degradabile.	
Nota 4	
«Nessuna tossicità acuta» significa che la/le C(E)L ₅₀ è/sono superiore/i alla solubilità in acqua. Questo vale anche per le sostanze scarsamente solubili (solubilità in acqua < 1 mg/l), per le quali esistono dati indicanti che il test di tossicità acuta non fornisce la misura reale della tossicità intrinseca.	

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

PRINCIPI ALLA BASE DEI CRITERI CLP INDICATI NELLA TABELLA 4.1.0

1. Ambito di applicazione dei criteri CLP

• I criteri sono sviluppati principalmente per:

- ☐ Sostanze organiche o comunque solubili
- ☐ Sostanze che possono eventualmente biodegradarsi (trasformarsi nel comparto acquatico in CO₂, H₂O e Sali, per cui la biodegradazione non è applicabile ai metalli)

2. Concentrazione di riferimento (LC₅₀ / EC₅₀ / NOEC)

• La classificazione si basa sulla concentrazione in mg/L che provoca un effetto nel 50% degli organismi testati.

• Gli organismi rappresentano i tre livelli trofici:

- ☐ Pesci
- ☐ Crostacei
- ☐ Alghe

LG OECD n.23 GUIDANCE DOCUMENT ON AQUEOUS-PHASE AQUATIC TOXICITY TESTING OF DIFFICULT TEST CHEMICALS per dettagli sperimentali per sostanza difficili da testare, ma non vi sono approcci sperimentali specifici per le leghe

• I valori misurati si confrontano con le soglie (1-10-100 o 0,01-0,1-1 in mg/L) CLP:

- ☐ H400, H410, H411, H412, H413

3. Tipologia di effetti valutati

• Si considerano:

- ☐ Effetti acuti
- ☐ Effetti cronici

E per i composti poco solubili quali metalli o leghe metalliche come si possono applicare gli stessi criteri?

4. Dati acuti in assenza di dati cronici

• In assenza di dati cronici, è consentito utilizzare dati acuti secondo i criteri CLP

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

IV.5.6.1 Classificazione delle leghe e dei materiali contenenti metalli complessi (LG ECHA Guidance on the Application of the CLP v. 6.0 Jan 2024 Criteria pag. 609)

Le leghe metalliche, o prodotti per la produzione di leghe, non sono semplici miscele di metalli o composti metallici, poiché la lega ha proprietà chiaramente distintive rispetto a una miscela classica dei suoi componenti metallici. Giustificate dalle loro proprietà intrinseche, le proprietà di solubilità possono differire sostanzialmente da quanto osservato per ogni singolo costituente in quella lega (ad esempio, la velocità e l'estensione dei metalli rilasciati dai metalli puri sono diversi da quelli delle leghe).

La velocità e l'estensione con cui gli ingredienti della lega reagiscono con il mezzo per trasformarsi in forme solubili in acqua possono essere misurate allo stesso modo dei metalli (utilizzando il test di trasformazione/dissoluzione dell'OCSE (allegato 10 del GHS delle Nazioni Unite)). Tuttavia, le leghe spesso reagiscono lentamente e in misura molto limitata, rendendo più complessa l'applicazione del protocollo T/D. A questo proposito, è necessario prestare particolare attenzione al limite di rilevamento e alla determinazione accurata della superficie misurata. I test iniziali delle leghe, utilizzando il protocollo T/D, mostrano che questo può essere utile, ma si raccomandano ulteriori indicazioni aggiuntive su questo aspetto.

I metalli più complessi o i composti metallici contenenti sostanze inorganiche, come ad esempio i minerali e i concentrati, non sono semplici miscele di metalli o composti metallici. Giustificate dalle loro proprietà intrinseche, le proprietà di solubilità possono differire sostanzialmente da quanto osservato per ogni singolo costituente di quella sostanza complessa (ad esempio, la velocità e l'entità del rilascio di metalli da minerali/concentrati sono diverse da quelle dei metalli semplici). Tutti questi materiali non sono in genere facilmente solubili in qualsiasi mezzo acquoso. Inoltre, questi materiali sono spesso eterogenei per dimensioni e composizione su scala microscopica/macroscopica. Pertanto, quantità adeguate del materiale potrebbero essere utilizzate per valutare la misura in cui le sostanze possono essere disciolte, cioè la sua solubilità in acqua e/o la misura in cui i metalli possono reagire con il mezzo per trasformarsi in forme solubili in acqua, ad esempio attraverso prove di trasformazione/dissoluzione. Per le miscele di metalli complesse sono necessarie ulteriori indicazioni su questo aspetto.

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

IV.5.6.1 Classificazione delle leghe e dei materiali contenenti metalli complessi (LG ECHA Guidance on the Application of the CLP v. 6.0 Jan 2024 Criteria pag. 609)

Una fase di convalida dell'ecotossicità può essere importante per le leghe e i materiali contenenti metalli complessi (ad esempio minerali, concentrati, scorie), dove il legame del metallo ai siti di legame abiotici e biologici sarà in molti casi competitivo. Pertanto, la «modalità di additività» non è necessariamente valida e possono essere pertinenti informazioni aggiuntive.

Pertanto, le informazioni provenienti dalle fasi di convalida dell'ecotossicità potrebbero essere utili nei casi in cui ai dati di tossicità esistenti sia associata un'incertezza significativa. Questa convalida dell'ecotossicità dovrebbe essere derivata da prove che utilizzano la maggior parte delle specie sensibili a concentrazioni di ioni disciolti equivalenti a quelle misurate nel mezzo T/D. Tuttavia, le informazioni provenienti dai test di ecotossicità direttamente nel mezzo T/D non sono raccomandate perché è improbabile che la composizione di questo mezzo soddisfi i requisiti per media di prova standard per garantire una sopravvivenza e/o una riproduzione adeguate. Pertanto, le prove di ecotossicità avrebbero dovuto essere condotte in media standard dosati a concentrazione metallica equivalente al livello di concentrazione effettivamente misurato nel mezzo T/D.

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

Le dimensioni delle particelle testate e/o utilizzate per la classificazione e l'etichettatura dipendono dalla sostanza oggetto di valutazione e sono riportate nella tabella seguente:

Type	Particle size		Comments
Metal compounds	Smallest size sold	representative	Never larger than 1 mm
Metals – powders	Smallest size sold	representative	May need to consider different sources if yielding different crystallographic/morphologic properties
Metals – massive	1 mm		Default value may be altered if sufficient justification

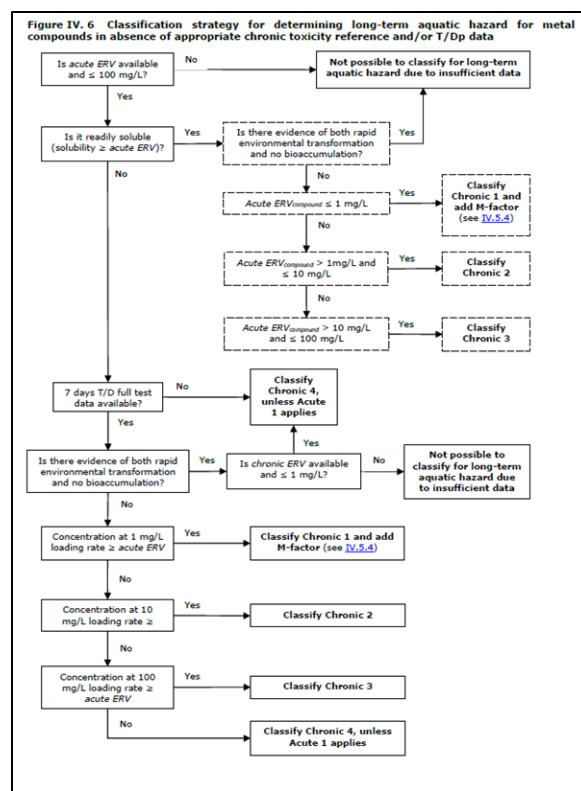
Le forme massive vengono solitamente testati come particelle di 1 mm. In alternativa, il test T/D di materiali con diverse aree superficiali può portare a equazioni cinetiche di dissoluzione altamente affidabili che consentono di definire il "diametro critico delle particelle" (CPD) per carichi appropriati per la valutazione del rischio acuto e a lungo termine.

E' possibile **per le polveri** trovare una correlazione matematica tra la superficie attiva, cioè la dimensione granulometrica e la quantità di metallo dissolto.

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

Nella linea guida ECHA si ritrovano diversi schemi per la classificazione con test di T/P (Annex 10 UN GHS)

- A 7 o 28 giorni
- Con concentrazioni di 1-10-100 mg/L di Loading rate
- Con concentrazioni di 0,01-0,1-1 mg/L di Loading rate
- Con dati ecotossicologici acuti o cronici



Poorly soluble metal compounds

Where the acute ERV_{compound} is less than or equal to 100 mg/L consideration must be given to the data available on the rate and extent to which these ions can be generated from the metal. Such rate and extend data, to be valid and useable should have been generated using the Transformation/Dissolution Protocol (Annex 10 to UN GHS) for a 7d period.

Where such 7d T/Dp data are unavailable, i.e. there is no clear data of sufficient validity to show that the transformation to metal ions will not occur; the safety net classification (Category Chronic 4) has to be applied.

Where T/Dp data are available but relevant chronic ERVs are absent, the results should be used to aid classification according to the following rules:

- Classify** the metal compound as **Category Chronic 1** if the dissolved metal ion concentration obtained from the 7 day transformation test at the low loading rate (1 mg/L) is greater than or equal to the acute ERV and there is no evidence of rapid environmental transformation and no bioaccumulation, an M-factor must also be established as part of this classification (see IV.5.4);
- Classify** the metal compound as **Category Chronic 2** if the dissolved metal ion concentration obtained from the 7 day transformation test at the medium loading rate (10 mg/L) is greater than or equal to the acute ERV and there is no evidence of rapid environmental transformation and no bioaccumulation;
- Classify** the metal compound as **Category Chronic 3** if the dissolved metal ion concentration obtained from the 7 day transformation test at the high loading rate (100 mg/L) is greater than or equal to the acute ERV and there is no evidence of rapid environmental transformation and no bioaccumulation;
- Classify** the metal compound as **Category Chronic 4** if the dissolved metal ion concentration obtained from the 7 day transformation test at the high loading rate (100 mg/L) is lower than the acute ERV and there is no evidence of rapid environmental transformation and no bioaccumulation.

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

ERV – Environmental Reference Value

Definizione: valore di riferimento ambientale che indica la concentrazione di un metallo (o ione) in soluzione, al di sotto della quale non si prevedono effetti tossici significativi sugli organismi acquatici. In pratica è un valore di $L(E)C_{50}$ (per effetto acuto) o NOEC (per effetto cronico)

Funzione: serve come soglia per confrontare i risultati dei test di dissoluzione (mg/L) con i dati ecotossicologici.

Esempio pratico:

- ❑ Se l'ERV per il rame è 0,01 mg/L, e il test di dissoluzione mostra un rilascio di 0,005 mg/L, la sostanza non viene classificata come pericolosa per l'ambiente acquatico.
- ❑ Se invece il rilascio è 0,02 mg/L, supera l'ERV → rischio ambientale → classificazione CLP necessaria.

In teoria questi concetti teorici permetterebbero di misurare solo le concentrazioni degli ioni in soluzione e usare dati di $EC_{50}/LC_{50}/NOEC$ di altri test sperimentali disponibili

TU – Toxicity Unit

Definizione: unità di tossicità che permette di esprimere la pericolosità di una sostanza in funzione della concentrazione misurata rispetto al valore di effetto ($LC_{50}/EC_{50}/NOEC$). Applicabile anche per più ioni in soluzione in quanto si considera il principio dell'additività dell'effetto ecotossico

Interpretazione:

TU = 1 → concentrazione pari al valore che causa effetto nel 50% degli organismi. Scatta classificazione CLP

TU < 1 → concentrazione inferiore, rischio ridotto.

TU > 1 → concentrazione superiore, rischio elevato.

Esempio pratico: LC_{50} per un pesce = 1 mg/L.

Concentrazione misurata = 0,25 mg/L.

TU = 0,25 → rischio basso. Se concentrazione = 2 mg/L, TU = 2 → rischio alto → classificazione CLP.

$$TU = \frac{\text{Concentrazione misurata (mg/L)}}{LC_{50} \text{ o } EC_{50} \text{ (mg/L)}}$$

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA

La CSA (Critical Surface Area) è l'**area superficiale critica (mm²/L)** in un mezzo che **fornisce un valore di riferimento ecotossicologico selezionato a quel mezzo**.

Il termine **SSA** (Specific Surface Area) è l'**area superficiale specifica misurata (m²/g)** del campione metallico, naturalmente è direttamente collegato al carico di area superficiale, perché banalmente dipende da quanta polvere viene sottoposta al test sperimentale.

L'area superficiale critica specifica misurata (SSA_{crit}) (m²/g) è l'area superficiale specifica misurata per i carichi (loading) basso, medio e alto (es .1-10-100 mg/L) associati alle rispettive categorie di classificazione di tossicità acquatica acuta e a lungo termine nello schema di classificazione per metalli e composti metallici.

Si deve determinare la relazione tra concentrazione di ione disciolto e l'area misurata nella polvere, una tipica equazione (vedi LG OECD n.29) per questa relazione per una data sostanza, mezzo acquatico, pH e tempo di dissoluzione è:

$$\log(\text{CMe}_{(\text{aq})}, \text{mg/L}) = a + b \log(\text{A}_{\text{meas}})$$

Dove:

- CMe_(aq) = concentrazione totale disciolta dello ione metallico (mg/L) dopo un certo tempo di test (es. 168 ore per test di trasformazione acuta), in condizioni specifiche (pH, mezzo, ecc.), come determinato dai test di trasformazione/dissoluzione con diversi carichi di area superficiale.
- a, b = coefficienti di regressione.
- A_{meas} = carico iniziale di area superficiale (mm²/L) misurata con la tecnica BET di adsorbimento-desorbimento dell'azoto

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA

La relazione tra CSA (Critical Surface Area) e SSA_{crit} (Superficial Specific Surface) è espressa da questa formula:

$$SSA_{crit}^{CP} = \left(\frac{10^{-3} CSA}{CP} \right) m^2/g$$

Questa metodologia stabilisce l'area superficiale specifica critica (SSA_{crit}^{CP} , espressa in m^2/g) che, a un dato carico (Classification Cutpoint, CP, es 1-10-100 mg/L), rilascerà ioni metallici sufficienti a raggiungere la concentrazione di riferimento di ecotossicità.

Il fattore 10^{-3} è incluso per garantire la coerenza tra le unità, dato che la CSA è tipicamente misurata in mm^2/L e il risultato finale è richiesto in m^2/g . Si passa al diametro equivalente di una sfera con la seguente formula:

$$DCP_{crit} = \frac{6}{\rho \times SSACP_{crit}} \mu m$$

ρ = densità in g/cm^3

6= costante di conversione che emerge quando si mette in relazione il volume (e quindi la massa) di una sfera con la sua area superficiale

$$A = \pi d^2, V = \pi d^3/6 \rightarrow A/V = 6/d.$$

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

- Si raccomanda di utilizzare laboratori GLP come previsto dal Regolamento REACH e CLP per il mutuo riconoscimento dei dati

Articolo 8 (CLP) Produzione di nuove informazioni su sostanze e miscele

4. Se effettuano nuove prove e analisi ecotossicologiche o tossicologiche, il fabbricante, l'importatore o l'utilizzatore a valle si conformano all'articolo 13, paragrafo 4, del regolamento (CE) n. 1907/2006.

Articolo 13 (REACH) Prescrizioni generali in materia di informazioni sulle proprietà intrinseche delle sostanze

4. I test e le analisi ecotossicologiche e tossicologiche sono eseguiti nel rispetto dei principi delle buone pratiche di laboratorio, enunciati nella direttiva 2004/10/CE, o di altre norme internazionali riconosciute equivalenti dalla Commissione o dall'Agenzia, e delle disposizioni della direttiva 86/609/CEE, ove applicabile.

- <https://www.salute.gov.it/portale/buonaPraticaLaboratorio/dettaglioContenutiBuonaPraticaLaboratorio.jsp?lingua=italiano&id=3677&area=buona%20pratica%20laboratorio&menu=certificazione>
- Di confrontarsi con le Autorità di Vigilanza per condividere l'approccio sperimentale nel dettaglio e nei risultati

PROTOCOLLO SPERIMENTALE DETTAGLIATO T/D E CSA PER LA CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE METALLICHE

Fase del Protocollo	Dettagli Sperimentali (T/D Protocol - T/DP)	Aspetti Critici e Note (GHS/CLP)
0. Preparazione e Caratterizzazione del Campione	Obiettivo: Definire il materiale in ingresso e le condizioni di test.	Affidabilità del Campione: Il materiale testato deve essere la sostanza come immessa sul mercato.
Materiale in esame: Leghe in forma massiva (ritagli) o polveri.	Dimensione delle Particelle: Per i metalli massivi, il valore predefinito da testare è 1 mm. Per le polveri, si usa la dimensione rappresentativa più fine venduta.	
Misurazione SSA: Misurazione dell'Area Superficiale Specifica (SSA) tramite tecnica (Brunauer-Emmet Teller).	Pre-trattamento: È fondamentale che il campione sia libero da strati di ossido/corrosione superficiale dovuti alla conservazione, che potrebbero alterare il tasso di trasformazione. Si raccomanda un appropriato pre-trattamento.	
1. Scelta del Mezzo e del pH	Mezzo acquoso: Soluzione standardizzata (es. ISO 6341 o simile) che mimica le condizioni ambientali.	Controllo pH: La prova deve essere eseguita a un pH che massimizzi la concentrazione degli ioni metallici disciolti. L'intervallo convalidato è per il test di 7 giorni è 6.0 a 8.5, e 5.5 a 8.5 per il test di 28 giorni (LG OECD n.29).
2. Test Completo T/D (Tossicità Acuta - 7 giorni)	Carichi (Loadings): Vengono testati tre carichi standard di sostanza: 1 mg/L ("basso"), 10 mg/L ("medio"), e 100 mg/L ("alto").	Significatività del Carico: Il Acuto 1 (il più severo) si basa sul rilascio di ioni metallici sufficiente a superare il Valore di Riferimento di Ecotossicità (ERV) acuto, ottenuto al carico più basso (1 mg/L).
Durata: (168 ore).	Agitazione: Deve essere standardizzata, sufficiente a garantire l'omogeneità della soluzione, ma senza causare abrasione meccanica delle particelle o della superficie della lega.	
Campionamento e Analisi: Campioni prelevati a intervalli stabiliti (es. 2h, 6h, 1d, 4d, 7d). Le soluzioni sono filtrate (es. filtro a membrana) per separare la fase solida da quella disciolta, acidificate e analizzate per il metallo totale disciolto (Me(aq)).	Riproducibilità e Volume: La variazione tra vasi replica dovrebbe essere inferiore al 20% . Il volume massimo campionato e sostituito non deve superare il 20% del volume iniziale.	
3. Test Completo T/D (Tossicità Cronica - 28 giorni)	Carichi: Vengono testati carichi bassi (a seconda del tasso di trasformazione): esteso a (672 ore). Carichi inferiori (0,1 mg/L o sono tecnicamente fattibili. In questi casi, è necessario derivare la 0,01 mg/L) possono essere richiesti o ottenuti tramite estrapolazione.	Limiti Tecnici: Spesso i carichi cronici più bassi (0,1/0,01 mg/L) non possono essere ottenuti tramite estrapolazione da dati a carichi più alti.

PROTOCOLLO SPERIMENTALE DETTAGLIATO T/D E CSA PER LA CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE METALLICHE

Fase del Protocollo	Dettagli Sperimentali (T/D Protocol - T/DP)	Aspetti Critici e Note (GHS/CLP)
4. Analisi dei Risultati e Classificazione (T/DP)	Calcolo Cinetiche: Tracciare la concentrazione di Me(aq) in funzione del tempo e, se possibile, determinare le cinetiche di trasformazione/dissoluzione (es. usando modelli cinetici specifici).	Giudizio Esplicito: Le leghe con risultati "borderline" (al limite della soglia di classificazione) devono essere valutate con un giudizio di esperti (Weight of Evidence).
Confronto con ERV: Confrontare la concentrazione di ioni metallici disciolti misurata al tempo finale (7d o 28d) con il Valore di Riferimento di Ecotossicità (ERV _{ion}) del metallo solubile.	Correzione Peso Molecolare: La concentrazione misurata per la lega (poco solubile) è confrontata direttamente con l' dell'ione metallico solubile (ERV _{ion}) senza correzione del peso molecolare, poiché il carico iniziale tiene già conto della massa della lega.	La scelta corretta del valore ERV _{ion} è importante dovrebbe essere utilizzato quello valutato dal RAC se disponibile
5. Applicazione dell'Approccio CSA (per Leghe)	Obiettivo: Stabilire una relazione predittiva per tutte le forme fisiche della lega (polvere, massiva, filo).	Fondamento teorico: L'approccio si basa sull'assunto che il rilascio di ioni metallici dipende dall'Area Superficiale della sostanza.
Sviluppo dell'Equazione: Sviluppare un'equazione di regressione affidabile che correli la concentrazione di ione metallico rilasciato (CMe(aq)) con il carico superficiale misurato (A _{meas}).	Affidabilità della Cinematica: L'affidabilità delle equazioni cinetiche è cruciale per estrapolare risultati a diverse aree superficiali e, quindi, per definire l'SSA critica.	Applicazione TU per la presenza di diversi metalli ecotossici Es. Cu, Zn, Pb
Calcolo CSA: Calcolare la Critical Surface Area (CSA) (area superficiale di carico in mm ² /L) che rilascia una concentrazione pari al L(C)50 (ERV acuto).	Classificazione Pratica: La lega viene classificata confrontando l' effettiva misurata (es. per una polvere commercializzata) con l' SSA _{crit} calcolata. Se SSA> SSA _{crit} , la lega è classificata per quel livello di pericolo.	
Calcolo CPD: Convertire la CSA o SA _{crit} nel Critical Particle Diameter (CPD) (diametro critico della particella) per determinare la classificazione per le forme massive (diametro≥ 1mm).	Uso del CPD: Se il calcolato è superiore al diametro predefinito (1 mm) per il carico di classificazione pertinente, la forma massiva non è classificata.	

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

PRINCIPI ALLA BASE DEI CRITERI CLP INDICATI NELLA TABELLA 4.1.0 – APPLICATI A COMPOSTI METALLICI E LEGHE

1. Test T/D (Transformation/Dissolution)

- Per metalli e leghe si utilizzano i test T/D con i loading che corrispondono a livelli soglia dei criteri CLP (1-10-100 o 0,01-0,1-1 mg/L).
- I test standard vengono eseguiti a:
 - ☐ 7 giorni
 - ☐ 28 giorni
- È possibile utilizzare solo il test a 7 giorni, se adeguatamente giustificato dal punto di vista tecnico-scientifico e previsto dalle LG ECHA e ANNEX 10 GHS

2. Concetto di CSA (Critical Surface Area)

- La CSA quantifica la superficie metallica ai valori soglia dei criteri CLP (1-10-100 o 0,01-0,1-1 mg/L). Si applica a:
 - ☐ Polveri metalliche
 - ☐ Forme massive
- I valori sono inizialmente misurati in mm^2/L (superficie esposta nel test).
- La superficie specifica normalmente ($\text{SSA}_{\text{critic}}$) viene misurata con metodo BET in m^2/g .
- Si determina l'equazione cinetica che correla la concentrazione dello ione in soluzione con l'area misurata ed esposta in soluzione
- La conversione da mm^2/L a m^2/g si ottiene conoscendo la massa del campione sottoposto al test.

3. Limiti di applicabilità della misurazione della superficie tramite BET (Brunauer–Emmett–Teller), che misura la superficie specifica dei solidi attraverso l'adsorbimento di gas

- Per materiali con superficie specifica $< 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ (limite di rilevabilità), la metodica BET non è applicabile.
- In questi casi si utilizza la superficie geometrica calcolata come: superficie esterna del campione divisa per la massa
- Approccio tipico per materiali compatti/massivi (es. lingotti). La BET va utilizzata per polveri, materiali porosi nanomateriali

CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE AI SENSI DEL REGOLAMENTO CLP – ECOTOSSICITA'

PRINCIPI ALLA BASE DEI CRITERI CLP INDICATI NELLA TABELLA 4.1.0 – APPLICATI A COMPOSTI METALLICI E LEGHE

4. Ruolo della superficie esposta e rilascio ionico

- La superficie esposta in soluzione determina il rilascio degli ioni metallici.
- Il rilascio ionico controlla il valore di $LC_{50}/EC_{50}/NOEC$ caratteristico della sostanza.
- Nella classificazione CLP:
 - ☐ Si considera principalmente l'effetto del catione metallico
 - ☐ L'effetto dell'anione è generalmente trascurato, ma può essere rilevante in alcuni casi particolari.

5. ERV e TU

- I concetti di: ERV (Environmental Release Value) TU (Toxicity Unit)
- Permettono di stimare la classificazione CLP tramite: misura della quantità di ioni metallici in soluzione (mg/L)
- È comunque raccomandata la validazione con test ecotossicologici sperimentali e non basarsi solo su misure di concentrazione dei metalli in soluzione.

6. Applicazione pratica per polveri e forme massive

- Dopo aver determinato la superficie critica (CSA) che controlla il rilascio ionico: è sufficiente **misurare la superficie del materiale reale**, per ottenere la classificazione CLP.

7. Diametro equivalente

- Dalla superficie critica è possibile ricavare il **diametro equivalente delle particelle che corrisponde alla Superficie Specifica Critica** che determina la classificazione. Questo parametro consente di correlare:
 - ☐ Superficie
 - ☐ Dimensione delle particelle
 - ☐ Potenziale di rilascio ionico

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

Classificazione delle polveri di nichel secondo il protocollo T/D e approccio CSA (estratto dall'articolo «A new approach to the hazard classification of alloys based on transformation/dissolution James M Skeaff, * David J Hardy, and Pierrette King»)

1. Metodo sperimentale

È stato applicato il protocollo di trasformazione/dissoluzione (T/DP) a pH 6 per valutare la pericolosità ambientale delle polveri di nichel. Sono stati testati carichi di massa di 1, 10 e 100 mg/L in mezzo acquoso standard (OECD 203). I campioni sono stati agitati in condizioni laminari e analizzati per la concentrazione di Ni^{2+} disciolto tramite ICP-MS/AES. I dati ottenuti sono stati confrontati con i valori ecotossicologici di riferimento (LC_{50} e NOEC).

2. Risultati principali

A 100 mg/L, la concentrazione di Ni(aq) raggiunge 541 $\mu\text{g/L}$ a 168 h, superando il valore LC_{50} per il nichel (68 $\mu\text{g/L}$). A 10 mg/L si osservano 46 $\mu\text{g/L}$, mentre a 1 mg/L si registrano 2.5 $\mu\text{g/L}$. Solo il carico da 100 mg/L supera il valore LC_{50} , quindi la polvere di nichel viene classificata come GHS Acute 3.

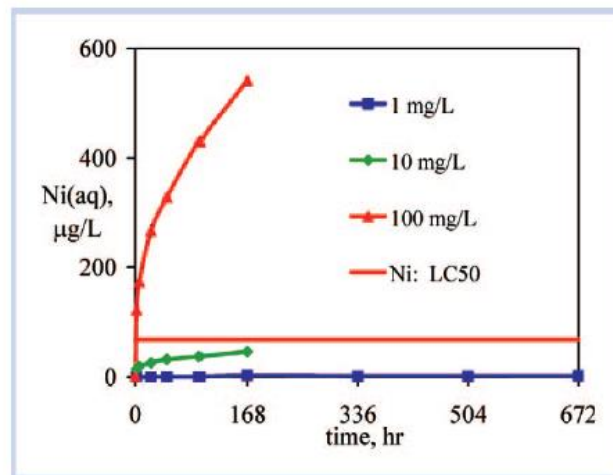


Figure 7. Net transformation/dissolution data at pH 6 for 1, 10, and 100 mg/L loadings of 50% <10- μm nickel metal powder.

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

Classificazione delle polveri di nichel secondo il protocollo T/D e approccio CSA (estratto dall'articolo «A new approach to the hazard classification of alloys based on transformation/dissolution James M Skeaff, * David J Hardy, and Pierrette King»)

3. Approccio CSA (Critical Surface Area)

Per superare i limiti della classificazione basata solo sulla massa, è stato introdotto un approccio basato sulla superficie specifica critica (CSA), che tiene conto della reattività in funzione dell'area superficiale.

Formula (1): Relazione tra concentrazione disciolta e area superficiale

$$\log[C_{\text{Ni(Aq)}}] = a + b \log(A)$$

Dove:

- C_{Ni(aq)}: concentrazione di Ni disciolto (µg/L)
- A: carico di area superficiale (mm²/L)

Coefficienti trovati per il nichel: $a = 2.41 \pm 0.30$, $b = 1.22 \pm 0.09$, $R^2 = 0.995$

$$\log(\text{CSA}) = \left(\frac{\log(\text{LC50}_{\text{Ni}}) - a}{b} \right)$$

Con $\text{LC}_{50}\{\text{Ni}\} = 68 \text{ µg/L}$, si ottiene $\text{CSA}\{\text{Ni}\} = 2950 \text{ mm}^2/\text{L}$

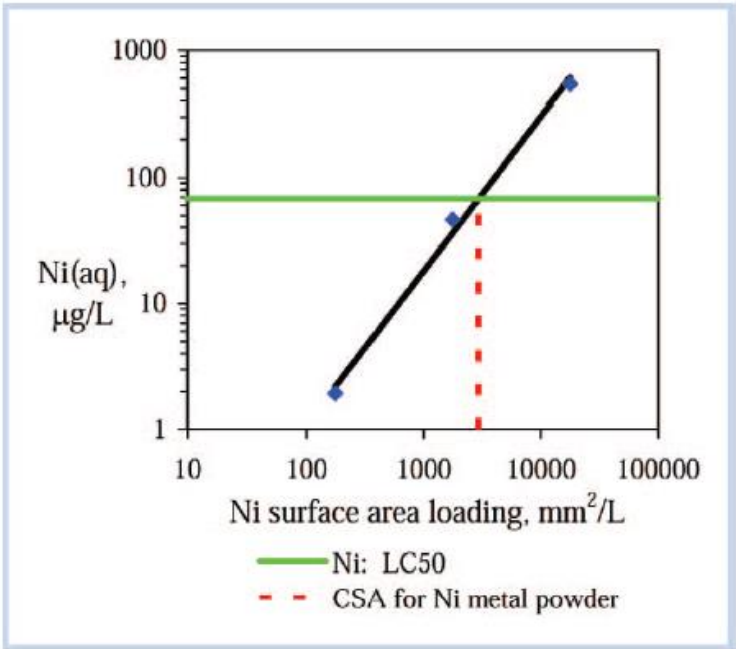


Figure 11. Calculation of CSA_{Ni} from transformation/dissolution data at pH 6 and 168 h for nickel metal powder. CSA, critical surface area.

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

Formula (3): Superficie specifica critica (SSA)

$$SSA_{crit}^{CP} = \left(\frac{10^{-3} CSA}{CP} \right) m^2/g$$

Formula (4): Diametro critico

$$D_{crit}^{CP} = \left(\frac{6}{\rho_{Ni} SSA_{crit}^{CP}} \right) \mu m$$

Dove $\rho\{Ni\} = 8.91 \text{ g/cm}^3$

Nota:

lo studio fa riferimento ai criteri GHS che prevedono non solo Acute 1, ma anche Acute 2 e 3 attualmente non previsti nel CLP, ma i principi sono gli stessi. Per il CLP ci fermeremo ad Acute 1

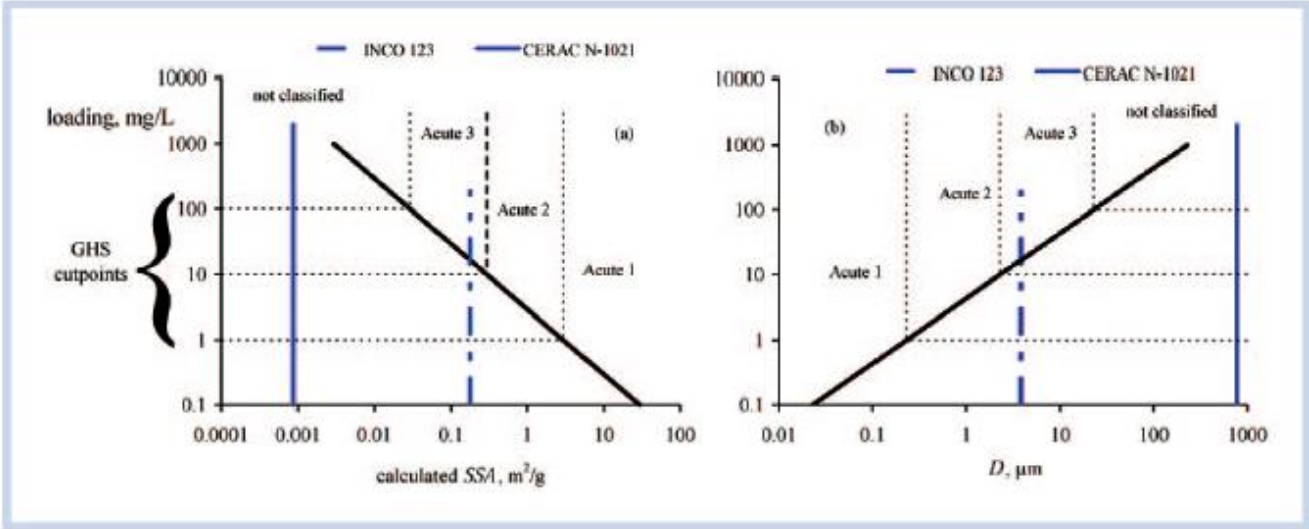


Figure 12. Hazard identification lines for nickel metal powder: (a) as a function of calculated specific surface area (SSA), and (b) as a function of diameter (D)

IL punto chiave dell'approccio CSA (Critical Surface Area): una volta nota la superficie specifica (SSA) di una forma massiva (polvere, granuli, sfere, fili, ecc.), è possibile: Determinare la classificazione GHS senza ulteriori test sperimentali. Applicare le linee di identificazione del pericolo (hazard identification lines) derivate dal protocollo T/D. Evitare sovrastime basate solo sulla composizione chimica.

In pratica:

Se $SSA > \text{valore critico}$ (es. $0.029 \text{ m}^2/\text{g}$ per Acute 3 nel caso del nichel), la forma massiva classifica.

Se $SSA < \text{valore critico}$, la forma non classifica.

Questo consente di: ☒ Classificare qualsiasi forma massiva (polvere, filo, sfera, pezzo) conoscendo solo la sua SSA o diametro equivalente.

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

Protocollo sperimentale per leghe con più di un elemento ecotossico, applicazione CSA –TU

1. Metodo sperimentale (T/DP applicato alle leghe di ottone)

Il protocollo di trasformazione/dissoluzione (T/DP) è stato applicato a cinque forme di lega di ottone (brass): polvere, fili di diametro 0.05 mm e 0.6 mm, e sfere di diametro 2 mm e 3 mm. I campioni sono stati immersi in mezzo acquoso a pH 6 e agitati in condizioni laminari. Sono stati prelevati campioni a intervalli regolari fino a 168 ore e analizzati per la concentrazione di rame (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) disciolti.

2. Risultati principali

I dati mostrano un aumento delle concentrazioni di $\text{Cu}(\text{aq})$ e $\text{Zn}(\text{aq})$ nel tempo, con maggiore reattività per il rame rispetto allo zinco. A 168 ore, per la polvere di ottone a 100 mg/L si sono osservati:

- $\text{Cu}(\text{aq})$: 399 $\mu\text{g/L}$
- $\text{Zn}(\text{aq})$: 309 $\mu\text{g/L}$

La somma delle concentrazioni disciolte rappresenta circa lo 0.7% del carico iniziale, indicando una reattività moderata della lega.

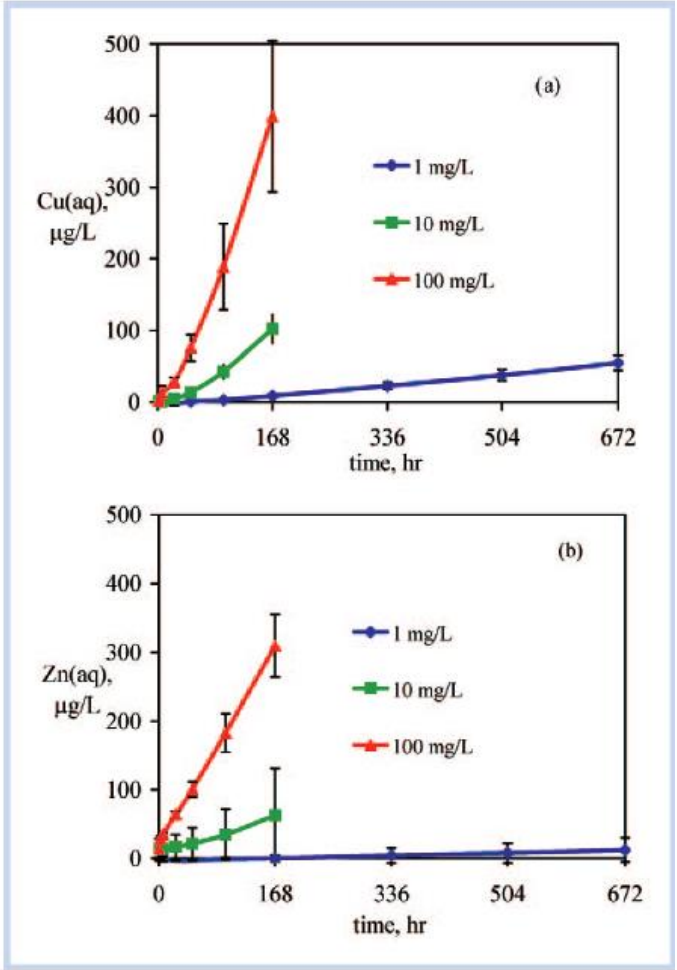


Figure 13. Net transformation/dissolution data for 100% >105- μm brass powder at pH 6: (a) $\text{Cu}(\text{aq})$, and (b) $\text{Zn}(\text{aq})$.

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

3. Approccio CSA-TU

Per classificare la lega di ottone è stato utilizzato l'approccio CSA-TU, che combina la superficie critica (CSA) con l'unità tossica (TU). Le concentrazioni disciolte sono state normalizzate rispetto ai valori LC₅₀:

- LC₅₀ Cu = 29 µg/L classificato Acute 1 H400 (< 1 mg/L Tabella 4.1.0)
- LC₅₀ Zn = 70 µg/L Classificato Acute 1 H400 (< 1 mg/L Tabella 4.1.0)

$$TU_{Me} = \frac{Me(aq)}{LC50_{Me}}$$

Formula TU per ciascun metallo:

$$TU_{\Sigma} = \sum_{Me=1}^n TU_{Me}$$

Somma delle TU:

$$TU_R = TU_Cu + TU_Zn$$

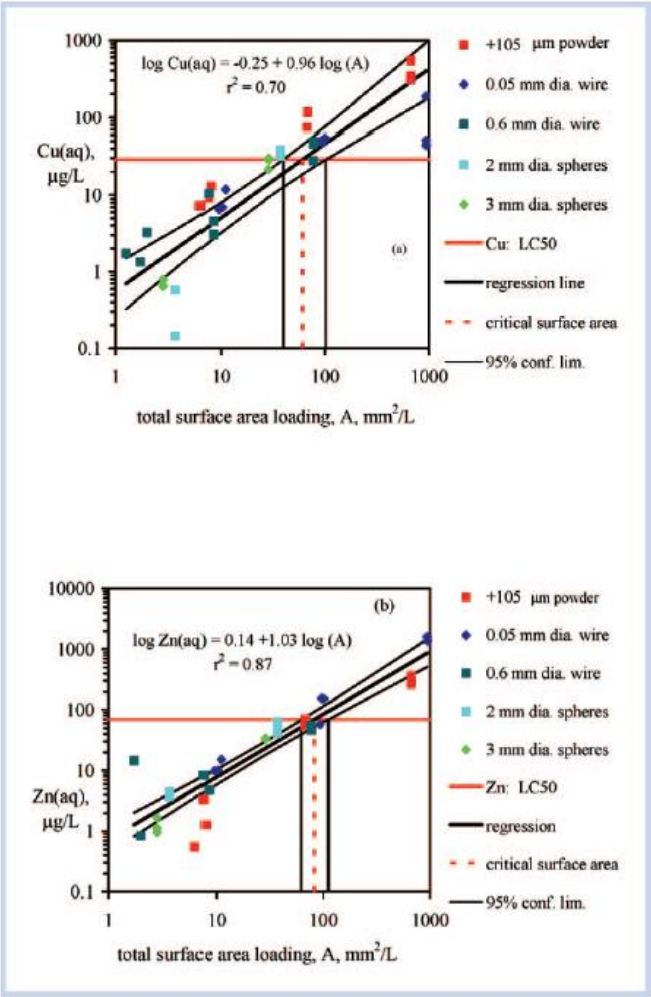


Figure 14. Net metal concentrations at 168 h as a function of total brass alloy surface area loading at pH 6: (a) Cu(aq) and (b) Zn(aq).

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

La CSA ottenuta per ottone è:

- CSA_TU = 28.5 mm²/L

Da cui si derivano le SSA critiche e i diametri critici per classificazione GHS:

- Acute 1: SSA > 0.0285 m²/g (D < 25 µm)
- Acute 2: SSA > 0.0029 m²/g (D < 246 µm)
- **Acute 3: SSA > 0.0003 m²/g (D < 2.46 mm)**

Nota:

lo studio fa riferimento ai criteri GHS che prevedono non solo Acute 1 , ma anche Acute 2 e 3 attualmente non previsti nel CLP, ma i principi sono gli stessi. Per il CLP ci fermeremo ad Acute 1

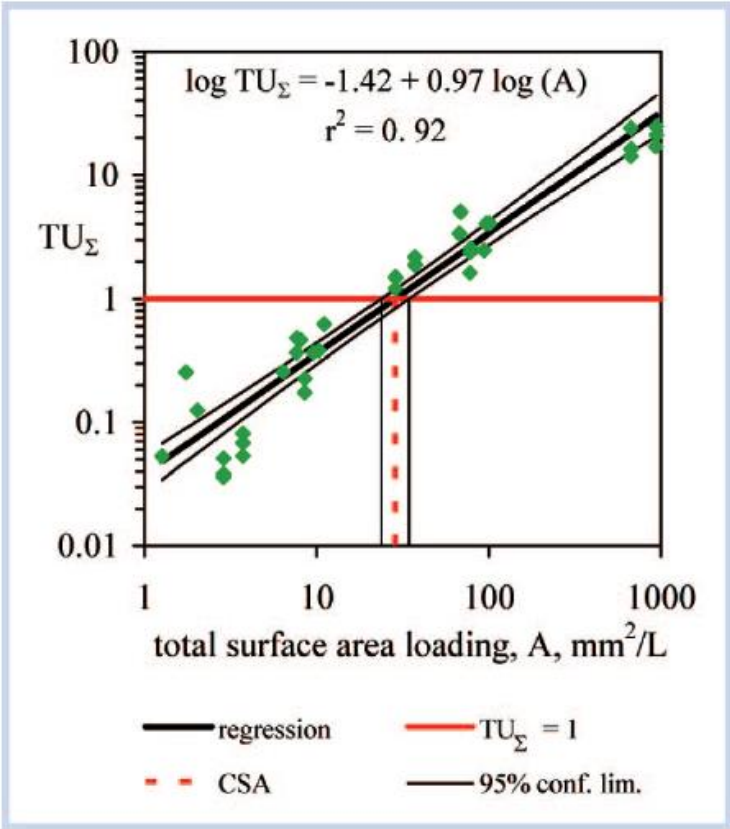


Figure 15. Toxic units, TU_Σ, at 168 h as a function of total brass alloy surface area loading.

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

4. Linee di classificazione e grafico finale

Le linee di classificazione GHS in funzione della SSA e del diametro mostrano che:

- Polvere e filo da 0.05 mm → Acute 2
- Filo da 0.6 mm e sfera da 2 mm → Acute 3
- Sfera da 3 mm → non classificabile

In sintesi, per l'ottone, l'Area Superficiale Specifica (SSA) e il diametro della particella (D) sono i principali fattori determinanti nella classificazione di pericolo: se l'SSA è inferiore al valore critico (0,0003) o se il diametro è superiore al diametro critico (2,46 mm), la sostanza non classifica per il pericolo acquatico acuto. Poiché la classificazione cronica GHS/CLP è spesso legata a quella acuta (ad eccezione di Chronic 4), la non-classificazione acuta per granulometrie così grandi comporta tipicamente l'assenza di classificazione cronica.

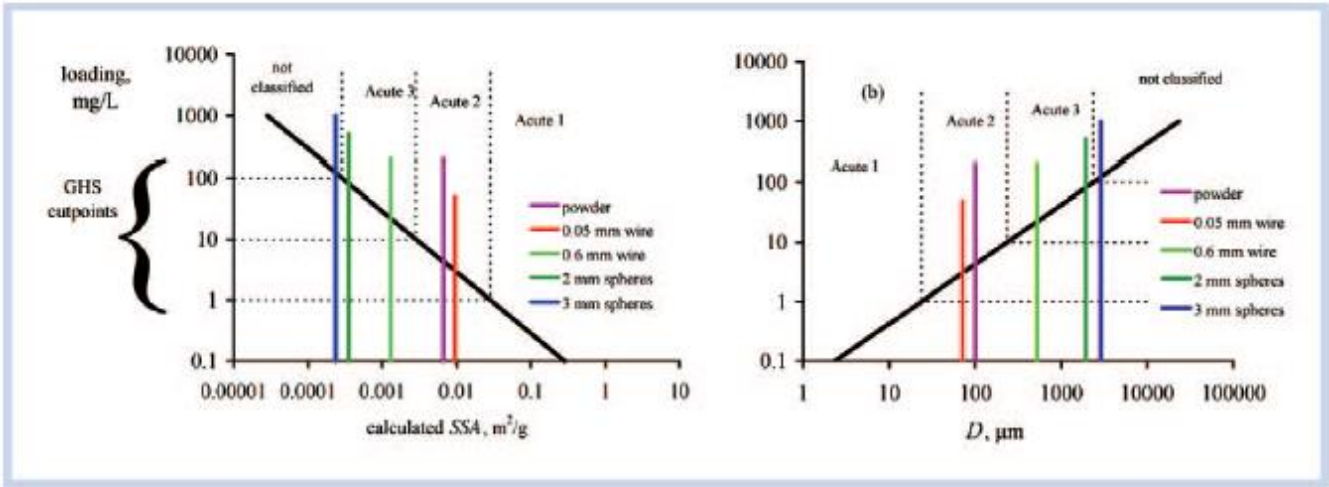


Figure 16. Hazard identification lines for brass giving hazard classification proposals for the 5 alloy forms tested: (a) as a function of calculated specific surface

Conclusioni e implicazioni pratiche

L'approccio CSA-TU consente di classificare qualsiasi forma massiva di lega di ottone conoscendo la sua superficie specifica (SSA) o diametro equivalente. Questo metodo evita sovrastime basate solo sulla composizione chimica e riduce la necessità di test sperimentali per ogni variante. È uno strumento efficace per la classificazione GHS di leghe multicomponente.

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

Osservazioni sugli studi illustrati:

- Il test sono stati effettuati solo a 7 giorni e non a 28 per il cronico, quindi hanno valutato effetti acuti o hanno considerato il metodo surrogato dei 7 giorni previsto per i metalli dal CLP e GHS (considerata la bassa reattività della lega e i costi andavano oltre lo scopo dello studio)
- Non è stata effettuata una validazione sperimentale, si sono utilizzati come riferimento solo gli ERV e non test specifici ecotossicologici
- Per la classificazione CLP con l'utilizzo del TU è sempre opportuno una validazione sperimentale, proprio per ottenere alla fine un valore di superficie critica o di diametro equivalente che rende inutile ulteriori test per la classificazione della forma massiva.
- Le linee guida ECHA sulla classificazione CLP illustrano il concetto della CSA anche con esempi di classificazione, ma come esplicitamente indicato sarebbero necessarie linee guida specifiche per le leghe
- Si deve considerare per le forme massive tipo lingotto la superficie attiva pari alla superficie geometrica, perché il limite di rilevabilità della BET è $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, vale bene per polveri e materiali porosi o nanomateriali, dove le superfici attive sono elevate, per forme massive come i lingotti avremo valori di superfici misurabili $\ll 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$

RISULTATI DI STUDI EFFETTUATI PER LA CLASSIFICAZIONE CLP DELLE LEGHE

Calcolo della Superficie Specifica per Lingotti di Diverse Leghe

Esempio di calcolo:

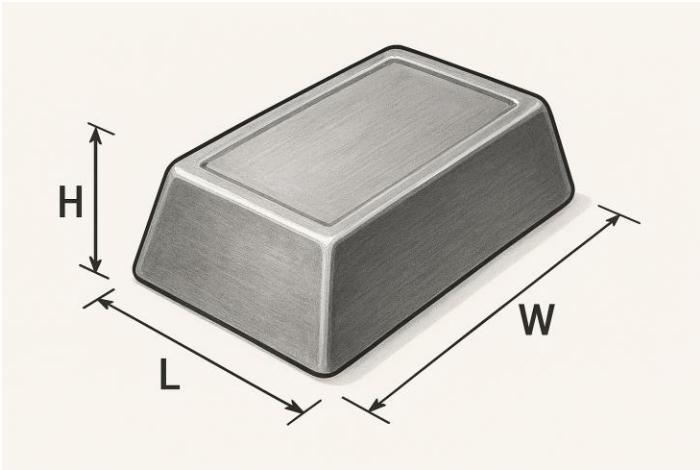
Dimensioni lingotto: L = 0.288 m, W = 0.144 m, H = 0.072 m

Volume = L × W × H = 0.002986 m³

Superficie = 2(LW + LH + WH) = 0.1452 m²

Per ogni lega, il peso è calcolato come: Peso = Densità × Volume.

SSA (Specific Surface Area) = Superficie / Peso (in grammi).



Lega	Peso (kg)	Volume (m ³)	SSA (m ² /g)
Ottone	25.082	0.002986	0.00000579
Rame	26.754	0.002986	0.00000543
Alluminio	8.062	0.002986	0.00001800
Acciaio	23.44	0.002986	0.00000619
Bronzo	26.277	0.002986	0.00000552

ARTICOLI SUL PROTOCOLLO T/D E CSA PER LA CLASSIFICAZIONE DELLE LEGHE METALLICHE

Titolo dell'Articolo	Autori Principali
A new approach to the hazard classification of alloys based on transformation/dissolution	Skeaff, J. M., Hardy, D. J. e King, P. (2008)
Advances in metals classification under the united nations globally harmonized system of classification and labelling of chemicals	Skeaff, J. M., Adams, W. J., Rodriguez, P., Brouwers, T. e Waeterschoot, H. (2011)
Transformation dissolution characterization of tungsten and tungsten compounds in an aqueous medium to derive un ghs and eu clp hazard classification proposals	Huntsman, P. et al. (2018)
Transformation/Dissolution Characteristics of a Nickel Matte	Skeaff, J. M. e Beaudoin, R. (2015)

RISULTATI PRESENTATI NELLE PUBBLICAZIONI

Materiale	Composizione principale	Forma	Dimensione reale	SSAcrit (m ² /g)	CSA (mm ² /L)	Test ecotossicologico di riferimento per ERV e come media	Classificazione
Ni Matte M143	66.7% Ni, 4.7% Fe, 30.7% S	Polvere	<100 µm	106.5	—	OECD 203, TU	Acute 2
Ni Concentrato C132	19.4% Ni, 22.6% Fe, 25.6% S	Polvere	<100 µm	73.0	—	OECD 203, TU	Acute 2
Ni Concentrato C133	7.33% Ni, 36.6% Fe, 29.3% S	Polvere	<100 µm	78.3	—	OECD 203, TU	Acute 3
Ni Concentrato C134	13.3% Ni, 16.7% Fe, 23.5% S	Polvere	<100 µm	62.8	—	OECD 203, TU	Acute 2
Ni Concentrato C142	28.8% Ni, 36.8% Fe, 34.4% S	Polvere	<100 µm	100.2	—	OECD 203, TU	Acute 2
Ottone – Polvere	70% Cu, 30% Zn	Polvere	<63 µm	0.0828	28.5	OECD 203, CSA+TU	Acute 1–3
Ottone – Sfere 3 mm	70% Cu, 30% Zn	Sfere	3 mm	~0.0003	—	—	Non classificato
Monel	68.5% Ni, 28.9% Cu	Polvere	74–105 µm	0.0077	106	OECD 203, CSA+TU	Acute 3
Inconel	76% Ni, 17% Cr, 8% Fe	Polvere	74–105 µm	0.0083	17450	OECD 203, CSA	Non classificato
Acciaio inox 304	11% Ni, 18.9% Cr, 68.9% Fe	Polvere	44–74 µm	0.0129	—	—	Non classificato

RISULTATI PRESENTATI NELLE PUBBLICAZIONI

Materiale	Composizione principale	Forma	Dimensione reale	SSAcrit (m ² /g)	CSA (mm ² /L)	Test ecotossicologico di riferimento per ERV e come media	Classificazione
Ni Matte M143	66.7% Ni, 4.7% Fe, 30.7% S	Polvere	<100 µm	106.5	—	OECD 203, TU	Chronic 1
Ni Concentrato C132	19.4% Ni, 22.6% Fe, 25.6% S	Polvere	<100 µm	73.0	—	OECD 203, TU	Chronic 2
Ni Concentrato C133	7.33% Ni, 36.6% Fe, 29.3% S	Polvere	<100 µm	78.3	—	OECD 203, TU	Chronic 3
Ni Concentrato C134	13.3% Ni, 16.7% Fe, 23.5% S	Polvere	<100 µm	62.8	—	OECD 203, TU	Chronic 2
Ni Concentrato C142	28.8% Ni, 36.8% Fe, 34.4% S	Polvere	<100 µm	100.2	—	OECD 203, TU	Chronic 2
Ottone – Polvere	70% Cu, 30% Zn	Polvere	<63 µm	0.0828	28.5	OECD 203, CSA+TU	Chronic 1–3
Ottone – Sfere 3 mm	70% Cu, 30% Zn	Sfere	3 mm	~0.0003	—	—	Non classificato
Monel	68.5% Ni, 28.9% Cu	Polvere	74–105 µm	0.0077	106	OECD 203, CSA+TU	Chronic 3
Inconel	76% Ni, 17% Cr, 8% Fe	Polvere	74–105 µm	0.0083	17450	OECD 203, CSA	Non classificato
Acciaio inox 304	11% Ni, 18.9% Cr, 68.9% Fe	Polvere	44–74 µm	0.0129	—	OECD 203, TU	Non classificato

ESEMPIO DI APPLICAZIONE DEL SSA IN UNA CLASSIFICAZIONE ARMONIZZATA

La classificazione del **Cu** CAS NR 7440-50-8 EC NR 231-159-6 INDEX NR 029-024-00-X

Aquatic Chronic 2 H411

Questa classificazione si applicherebbe per la seguente dimensione granulometrica: granulated copper; [particle length: from 0,9 mm to 6,0 mm; particle width: from 0,494 to 0,949 mm

Ma, con il 22 ATP dal 1° maggio 2026 viene soppressa. Con il 22° ATP (Regolamento Delegato UE 2024/2564) la situazione cambia: Il regolamento cancella / modifica precedenti voci CLP per il rame che potevano aver usato H411 per altre forme. Secondo il Comitato RAC-ECHA e l’International Copper Association, la soglia 0,67 mm²/mg corrisponde a una sfera di rame di ~1 mm di diametro.

La classificazione corretta diventa: CAS NR 7440-50-8 EC NR 231-159-6 INDEX NR 029-026-copper [**specific surface area > 0,67 mm²/mg**] (= 0,00067 m²/g)

Aquatic Acute 1 H400 e Aquatic Chronic 1 H410 M_{acuto}=10 M_{cronico}=1

Nella RAC OPINION del 01/12/2022 a pag.32

Classification conclusion

RAC agrees with the DS that copper warrants the following classification:

copper; [specific surface area ≤ 0.67 mm ² /mg]	231-159-6	7440-50-8	No classification				
copper; [specific surface area > 0.67 mm ² /mg]	231-159-6	7440-50-8	Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H400 H410	GHS09 Wng	H410	M=10 M=1

CRITICITA' E DOCUMENTAZIONE NECESSARIA PER ATTESTARE LA CORRETTA CLASSIFICAZIONE CLP

- I materiali massivi saranno solitamente testati come particelle da 1 mm. In alternativa, il test di trasformazione/dissoluzione (T/D) di materiali con diverse aree superficiali può fornire equazioni cinetiche di dissoluzione altamente affidabili, che consentono di definire il “Diametro Critico della Particella” (CPD) per carichi appropriati ai fini della valutazione del pericolo acuto e a lungo termine.
- Pochi laboratori in grado di fare questi test
- Studi da effettuare in GLP
- Report secondo quanto previsto dalle LG OECD, necessario fornire evidenze su ogni dettaglio sperimentale (scelta degli ERV, pH utilizzato, dimensioni testate, come sono state preparate, ecc..)
- **«Principi ponte»** da utilizzare per leghe con composizioni diverse degli stessi elementi
- Necessità di una linea guida specifica da parte di ECHA
- I modelli devono essere validati da test sperimentali, in quando il principio dell'attività sia per l'ecotossicità che per il rilascio non è detto che sia sempre vero
- Possibilità di sviluppare SW con modelli di calcolo validati sperimentalmente
- La misura tramite BET delle forme massive (lingotti) non si ritiene necessario è sufficiente il calcolo dell'area geometrica, visti i limiti di quantificazione 0,1 m²/g di e i valori estremamente bassi

CONCLUSIONE

Il futuro degli adempimenti Seveso per le leghe metalliche dipende dai dati: test T/Dp con definizione della CSA e del CPD, possono essere utili a dimostrare la corretta classificazione CLP delle forme massive metalliche, ma richiedono un approccio rigoroso

d.marchesini@arpalombardia.it