

O SISTEMA GLOBALMENTE HARMONIZADO DE CLASSIFICAÇÃO E ROTULAGEM DE PRODUTOS QUÍMICOS (GHS) – UMA INTRODUÇÃO PARA SUA APLICAÇÃO EM LABORATÓRIOS DE ENSINO E PESQUISA ACADÊMICA†

Wilhelm Martin Wallau* e José Augusto dos Santos Júnior

Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Campus Universitário, CP 354, 96010-900 Pelotas – RS, Brasil

Recebido em 9/5/12; aceito em 1/10/12; publicado na web em 18/2/13

THE GLOBALLY HARMONISED SYSTEM OF CLASSIFICATION, LABELLING AND PACKAGING OF CHEMICALS (GHS) – AN INTRODUCTION TO ITS APPLICATION IN ACADEMIC TEACHING AND RESEARCH LABORATORIES. The present article provides an overview of the Globally Harmonised System of Classification, Labelling and Packaging of Chemicals (GHS) and its implementation in Brazil. Although Classification and Packaging is beyond the scope of the responsibility of academic chemists, labelling of chemicals used in academic laboratories will be required by the competent authorities to ensure the safety of students and staff. Therefore, academic teachers and researchers responsible should be familiarised with the GHS principles outlined here and at least be able to label, by applying these principles, mixtures of substances previously classified by the competent authorities.

Keywords: GHS; laboratory safety; chemical education.

INTRODUÇÃO

Indiscutivelmente, a vida moderna por nós conhecida não seria possível sem o uso de produtos químicos em ampla escala, como mostraram as inúmeras contribuições durante o Ano Internacional de Química.¹ Por outro lado, a Química possui outra face, representada por acidentes ambientais e danos à saúde humana, muitas vezes mais presentes na percepção da Química pelo público leigo. Embora os perigos desta outra faceta da Química já fossem conhecidos no século XIX, eram considerados como mal necessário para o progresso econômico² e científico. O fato que até no nascimento do século XX se exigia nas universidades (alemãs) a habilidade de executar os trabalhos analíticos de casaca³ mostra a negligência com a proteção individual no meio acadêmico. Um dos autores ainda possui lembranças vivas como nos anos 80, numa universidade alemã, os professores trataram os perigos à saúde humana com uma espécie de humor negro, explicando a falta de avisos toxicológicos com a “desculpa” de que até água em grandes quantidades poderia causar a morte por afogamento.

Com este “humor negro” dissimulavam sua carência de noções toxicológicas, cujo ensino não está presente nos cursos de Química. Assim, na maioria dos casos os perigos à saúde humana eram apontados por instituições externas, como mostra a proibição do uso de aceto arsenito de cobre(II) pelo governo alemão em 1887.⁴ Tais medidas singulares deram espaço para uma regulamentação geral nos anos 1960, resultado da observação de efeitos secundários do uso de agrotóxicos.^{5,6} Restritos aos agrotóxicos, os primeiros regulamentos sobre o uso de produtos químicos no Brasil⁷ não trouxeram efeito para os laboratórios acadêmicos e somente a partir de 1998, foi exigido que produtos químicos perigosos portem “informações essenciais sobre sua classificação, os perigos que oferecem e as precauções de segurança que devam ser observadas”.⁸ O cumprimento dessa exigência legal é dificultado pelo fato de que se conhecem mais de 60 milhões de compostos químicos.⁹ Mesmo considerando que somente 1% desses compostos

são comercializados,¹⁰ a sua classificação ultrapassa a capacidade de um só país. Embora negligenciáveis do ponto de vista toxicológico, as diferenças entre os regulamentos nacionais requereriam a classificação dos produtos químicos separadamente em cada país para o qual seriam comercializados,¹¹ assim dificultando o comércio internacional.

Em vista desses fatos, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento recomendou o desenvolvimento de um Sistema Globalmente Harmonizado de classificação e rotulagem de produtos químicos (GHS - *Globally Harmonised System*).^{5,6,11-13} Este sistema está não somente facilitando o comércio internacional, mas também se espera que sua aplicação aumente a segurança nos laboratórios acadêmicos.¹³

O intuito desse artigo é demonstrar a estrutura do GHS para o público acadêmico, muitas vezes adverso às exigências consideradas burocráticas, ou simplesmente intimidado pelo volume dos regulamentos, que na União Europeia (UE)¹⁴ chegam a quase 2000 páginas. Não é a intenção deste artigo explicar o processo de classificação em todos os detalhes, mas sim resumir o conteúdo das Normas e Regulamentos e ilustrar a estrutura do sistema GHS na classificação dos perigos inerentes, especialmente à saúde humana e ao meio ambiente, das substâncias puras e misturas utilizadas comumente nos laboratórios de ensino e pesquisa. As informações básicas contidas neste artigo devem permitir a classificação de soluções simples de substâncias perigosas ou, pelo menos, indicar os meios para se obter as informações necessárias para o processo de classificação. Tais conhecimentos podem contribuir significativamente na melhoria da segurança nos laboratórios de ensino e pesquisa nas universidades. Além disso, muitos estudantes, não somente de Química, como também de outros cursos, podem se confrontar, na sua vida profissional com o problema de classificar misturas e soluções de substâncias perigosas e necessitam para isso, pelo menos, de noções básicas do sistema GHS e como se pode obter informações sobre os perigos inerentes dessas substâncias.

ESTRUTURA DO GHS

Os princípios do GHS estão detalhados no “Livro Púrpura”,¹⁵ editado pela *United Nations Economic Commission for Europe*, no

†In Memoriam Dr. iur. Horst-Günther Wallau (1932-2012)

*e-mail: martin_wallau@ufpel.edu.br

qual os perigos são divididos nos três gêneros: Perigos Físicos, Perigos à Saúde Humana e Perigos ao Meio Ambiente que, por sua vez, são subdivididos em classes de perigos. Por exemplo, para os Perigos ao Meio Ambiente existem as três classes: Perigoso ao ambiente aquático – Agudo, Perigoso ao ambiente aquático – Crônico e Perigoso à camada de ozônio.^{14,16} Estas classes de perigo são, em geral, subdivididas em diversas categorias ou divisões.^{15,16} O GHS, porém, não é uma norma legal e necessita a ratificação de sua adoção pelos estados singulares, bem como a criação de uma legislação nacional específica. Como este sistema abrange diversos setores, como segurança no transporte, proteção de trabalhadores, de consumidores e do meio ambiente, é estruturado de forma modular pelo “princípio de blocos de construção”,^{17,18} possibilitando a adequação às diversas exigências. Devido à estrutura modular, a implementação do GHS pela legislação não exige que todos os módulos descritos no “Livro Púrpura”¹⁵ sejam considerados, no entanto os elementos implementados pela legislação nacional não devem contrariar as normas do GHS. Para ilustrar este fato, algumas diferenças na aplicação realizada na Norma Brasileira¹⁶ e pelo Regulamento UE¹⁴ são apontados neste artigo.

Indicação dos perigos dos produtos químicos no GHS

Elementos de rotulagem exigidos no GHS

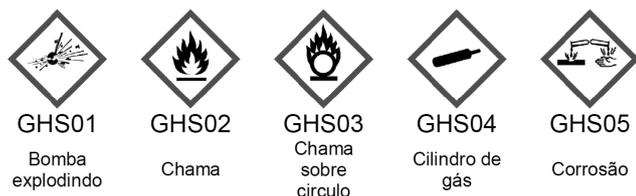
Segundo o GHS,¹⁵ a rotulagem de produtos químicos deve conter os seguintes itens, indicando os perigos inerentes e as medidas de prevenção adequadas pelos itens 2º a 5º, explicados detalhadamente a seguir.

1º Identificação e composição do produto químico; 2º Pictograma(s) de perigo; 3º Palavra de advertência; 4º Frase(s) de perigo; 5º Frase(s) de precaução e 6º Informações suplementares.

Pictogramas de perigo

Os pictogramas utilizados no GHS para indicar o perigo¹⁹ devem consistir em um símbolo preto, sobre um fundo branco dentro de um quadrado com borda vermelha apoiado num vértice.^{14,16} A Figura 1 mostra os pictogramas utilizados junto com o respectivo código^{14,17} e sua denominação segundo a Norma Brasileira.¹⁶ Observa-se que o símbolo GHS05 (Corrosão) indica tanto o perigo físico: Corrosivo para os metais, como os perigos para saúde: Corrosão à pele e Lesões oculares graves.

Pictogramas para identificação de perigos físicos



Pictogramas para identificação de perigos para saúde e do meio ambiente



Figura 1. Pictogramas de perigo utilizadas no GHS com código e denominação^{16,17,19}

Palavras de advertência

As palavras de advertência¹⁶ indicam o nível relativo da severidade do perigo inerente. A Norma Brasileira¹⁶ prevê o uso da palavra “PERIGO”, equivalente a *DANGER*, para indicar os perigos mais severos, na maioria dos casos utilizados nas categorias de perigo 1 e 2,¹⁵ e o uso da palavra “ATENÇÃO”, equivalente a *WARNING*, para uma periculosidade menor.

Frases de perigo

As frases de perigo definidas no GHS¹⁵ são textos padronizados atribuídos às diversas classes e categorias de perigo que descrevem a natureza e, sendo apropriado, a severidade do perigo. Embora as frases de perigo devam ser padronizadas, encontram-se pequenas divergências nas traduções destas frases, definidas originalmente em inglês no GHS¹⁵ para o português aplicado pela Norma Brasileira¹⁶ e pelo Regulamento da UE.¹⁴

Estas frases são identificadas por um código, que serve para referência, mas não faz parte da frase e nem deve ser utilizado para substituir a frase de perigo no rótulo de produtos perigosos. A estrutura do código das frases de perigo é ilustrada na Figura 2 e consiste na letra H, para indicação de Frase de perigo (*Hazard Statement*), um primeiro número indicando o gênero do perigo, conforme Figura 2, e dois números que correspondem à numeração sequencial dos perigos.

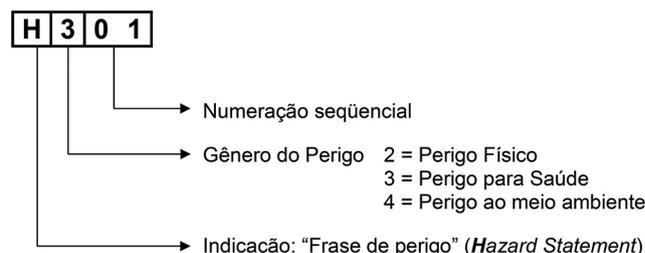


Figura 2. Codificação das frases de perigo no GHS¹⁴⁻¹⁶

Frases de precaução

Como as Frases de perigo, as Frases de precaução são textos padronizados que descrevem as medidas recomendadas para evitar ou limitar os efeitos nocivos que podem ocorrer pelo uso ou pela exposição ao respectivo produto perigoso. Somente em caso de perigos de grande gravidade o número de frases de precaução na rotulagem do produto deve exceder o máximo de 6 frases.^{16,17} Semelhante às frases de perigo, as frases de precaução são identificadas por um código cuja estrutura é mostrada na Figura 3. Este código consiste na letra P, indicando frase de Precaução (*Precautionary Statement*), um primeiro número indicando o tipo de prevenção, conforme a indicação na Figura 3, e dois números sequenciais para indicação da medida. As frases de precaução recomendadas para cada categoria de perigo podem ser encontradas no Regulamento da UE,¹⁴ no GHS¹⁵ e na 2ª edição da Norma Brasileira.¹⁶

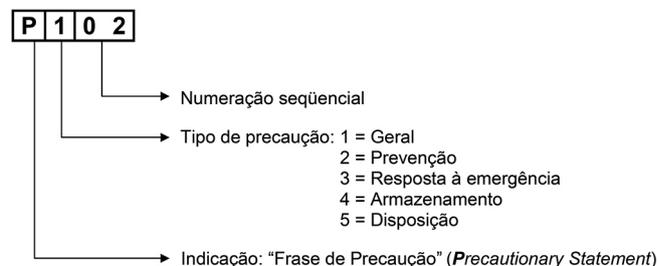


Figura 3. Codificação das frases de precaução no GHS¹⁴⁻¹⁶

Um exemplo de um rótulo, conforme o GHS, é mostrado na Figura 4. Este rótulo foi elaborado com a ajuda de um aplicativo *on-line* e de livre acesso²⁰ desenvolvido pela agência alemã de seguro público contra acidentes de trabalho na Indústria Química (*Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie*) para ajudar empresas de porte pequeno ou médio na confecção dos rótulos e das *Sicherheitsdatenblätter* (*Safety Data Sheets* ou Fichas de Dados de Segurança). A maior desvantagem desse aplicativo não é que ele é oferecido somente em alemão, mas que é adaptado ao Regulamento da UE,¹⁴ a qual utiliza em alguns casos valores de concentração limite mais brandos e não considera todas as categorias de perigos implementadas na Norma Brasileira.¹⁶ Mesmo assim, para uso acadêmico, este aplicativo pode ser de grande utilidade e talvez possa servir como sugestão para o desenvolvimento de um aplicativo semelhante para as necessidades da Indústria Brasileira.

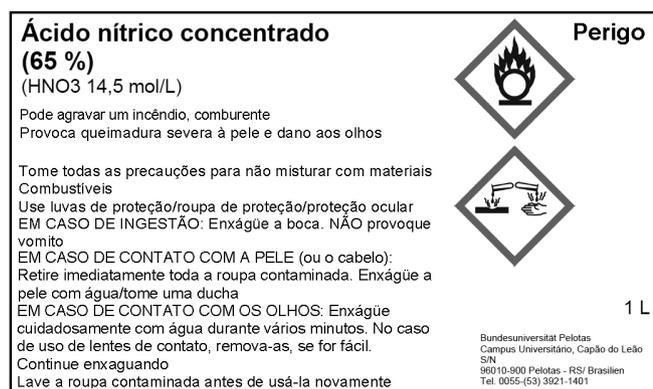


Figura 4. Exemplo para um rótulo conforme o GHS elaborado com o *Gemischrechner*²⁰ (segundo a Norma Brasileira¹⁶ deve se incluir no rótulo ainda a Frase: “A Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos deste produto químico perigoso pode ser obtida por meio de ...”)

IMPLEMENTAÇÃO DO GHS NO BRASIL

Em 2007, foi instituído um Grupo de Trabalho Interministerial com a atribuição de coordenar a implementação do GHS no país²¹ e, em 2009, a ABNT publicou as Normas Brasileiras ABNT NBR 14725 partes 1-4,¹⁶ que, baseadas no GHS, padronizam para os produtos químicos as informações sobre segurança, saúde e meio ambiente. Esta norma é obrigatória para classificação e rotulagem de substâncias puras desde 27/02/2011 e opcional para misturas até 31/05/2015,^{16,22} quando a classificação segundo o GHS será obrigatória para qualquer produto químico perigoso ou suas misturas.

Ressalta-se que, embora o Decreto 2657 de 03/07/1998⁸ tenha promulgado a ratificação da Convenção 170 da Organização Internacional do Trabalho (OIT) de 1990, que obriga os estados assinantes a “estabelecer sistemas e critérios específicos apropriados para classificar todos os produtos químicos em função do tipo e do grau dos riscos físicos e para a saúde”,⁸ bem como obriga que “os produtos químicos deverão portar, ainda, uma etiqueta ... que facilite informações essenciais sobre a sua classificação, os perigos que oferecem e as precauções de segurança que devam ser observadas”,⁸ o GHS propriamente dito, que fornece os critérios de classificação e as exigências para rotulagem e marcação de produtos químicos, não é formalmente ratificado pelo Brasil. O único documento legal que exige a aplicação do GHS no Brasil é a Norma Regulamentadora NR 26²³ do Ministério do Trabalho e Emprego na redação dada pela Portaria SIT 229, de 24/05/2011.²⁴ Esta Norma Reguladora sobre Sinalização de Segurança exige que a classificação “quanto aos perigos para a segurança e a saúde dos trabalhadores”,^{23,24} a “rotulagem

preventiva do produto químico classificado como perigoso”^{23,24} e “o formato e conteúdo da ficha com dados de segurança do produto químico”^{23,24} sigam “os critérios estabelecidos pelo Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS)”.^{23,24}

CLASSIFICAÇÃO DOS PERIGOS FÍSICOS NO GHS

A Tabela 1 mostra as diversas classes e categorias dos perigos físicos, os pictogramas e as palavras de advertência atribuídos aos produtos químicos no GHS,¹⁵ junto com as respectivas frases de perigo segundo a Norma Brasileira.¹⁶ Instruções que explicam detalhadamente a classificação no GHS são publicadas em diversos países por seus órgãos oficiais.^{17,18,25-29}

Para orientação geral, os métodos de classificação de produtos químicos são ilustrados por fluxogramas de decisão lógica¹⁴⁻¹⁶ e os critérios detalhados dos métodos de teste adequados são descritos para os gases oxidantes na norma ISO 101156:2010,³⁰ e para as outras classes de perigos físicos, nas Recomendações da Organização das Nações Unidas (ONU) relativas ao Transporte de Mercadorias Perigosas, Manual de Ensaio e Critérios.³¹ A Tabela 2 mostra quais compostos necessitam da classificação nas diversas classes de perigos físicos, revelando que para algumas classes, somente compostos contendo elementos ou grupos funcionais específicos ou que possuam certos estados de confecção necessitam de classificação.

Atualmente, já existem diversas compilações de substâncias com suas classificações nos termos do GHS, como o Regulamento da UE,¹⁴ incluindo mais de 3300 substâncias, a classificação pelo *National Institute of Technology and Evaluation* do Japão,³² incluindo aproximadamente 1500 substâncias e as Recomendações da ONU relativas ao Transporte de Mercadorias Perigosas – Regulamento-Tipo,³³ incluindo os gases puros sob pressão. Segundo a legislação brasileira,^{8,23} estas listas podem ser aplicadas para classificar produtos químicos perigosos. Em geral, os perigos físicos de misturas devem ser classificados através de resultados experimentais. A Tabela 3, porém, lista para alguns líquidos oxidantes os valores de concentração de corte/limite para sua classificação, publicados no Regulamento da UE,¹⁴ que também podem servir como orientação para classificação dos sais desses ácidos e suas soluções.

CLASSIFICAÇÃO DOS PERIGOS À SAÚDE HUMANA

Classificação de substâncias puras

A Tabela 4 enumera as classes e categorias dos perigos à saúde humana com os elementos de indicação necessários para rotulagem segundo o GHS¹⁵ e a Norma Brasileira.¹⁶ Na classificação das substâncias, devem ser utilizados os métodos de ensaios padronizados, como aqueles elaborados pela *Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD).³⁴ Porém, para a maioria das substâncias presentes nos laboratórios acadêmicos, a classificação dos perigos pode ser encontrada em compilações publicadas pela UE,¹⁴ pelo *National Institute of Technology and Evaluation* do Japão³² ou nas FISPQ, obrigatoriamente fornecidas pelo distribuidor, importador ou produtor de produtos químicos perigosos.

Controvérsias na classificação dos perigos para a saúde humana

Embora na classificação dos perigos à saúde humana sejam aplicados métodos padronizados,³⁴ a interpretação dos resultados necessita da perícia de especialistas em toxicologia e farmacologia. As controvérsias na classificação de perigos à saúde humana são amplamente discutidas por Morita *et al.*,³⁵ especialmente para mutagenicidade.³⁶

Tabela 1. Classes e categorias de perigos físicos com seus respectivos pictogramas, palavras de advertência e frases de perigo^{15,16}

| Classe | Pictograma | Categoria/Palavra de advertência/Frase de perigo | | | | | | |
|---|---|---|--|---|--|--|---|--|
| Explosivos* |  | Explosivos instáveis | Divisão 1.1 | Divisão 1.2 | Divisão 1.3 | Divisão 1.4 | Divisão 1.5 [†] | |
| | | Perigo | Perigo | Perigo | Perigo | Atenção | Perigo | |
| | | Explosivo instável | Explosivo, perigo de explosão em massa | Explosivo, perigo grave de projeção | Explosivo, perigo de incêndio, deslocamento de ar ou projeções | Perigo de incêndio ou projeções | Perigo de explosão em massa em caso de incêndio | |
| Gases inflamáveis (incluindo os gases quimicamente instáveis) |  | 1 | 2 [†] | Quimicamente instável A [†] | | Quimicamente instável B [†] | | |
| | | Perigo | Atenção | Não exigida | | Não exigida | | |
| | | Gás extremamente inflamável | Gás inflamável | Pode reagir explosivamente mesmo na ausência de ar | | Pode reagir explosivamente mesmo na ausência de ar em pressão e/ou temperaturas elevada(s) | | |
| Aerossóis |  | 1 | 2 | | 3 [†] | | | |
| | | Perigo | Atenção | | Atenção | | | |
| | | Aerossol extremamente inflamável/Recipiente pressurizado: pode romper se aquecido | Aerossol inflamável/Recipiente pressurizado: pode romper se aquecido | | Recipiente pressurizado: pode romper se aquecido | | | |
| Gases oxidantes |  | 1 | | | | | | |
| | | Perigo | | | | | | |
| | | Pode provocar ou agravar um incêndio, oxidante | | | | | | |
| Gases sob pressão |  | Comprimido | Liquefeito | Liquefeito refrigerado | | Dissolvido | | |
| | | Atenção | Atenção | Atenção | | Atenção | | |
| | | Contém gás sob pressão: pode explodir sob ação de calor | | Contém gás refrigerado: pode causar queimaduras ou lesões criogênicas | | Contém gás sob pressão: pode explodir sob ação de calor | | |
| Líquidos inflamáveis |  | 1 | 2 | | 3 | 4 [†] | | |
| | | Perigo | Perigo | | Atenção | Atenção | | |
| | | Líquido e vapores extremamente inflamáveis | Líquido e vapores altamente inflamáveis | | Líquidos e vapores inflamáveis | Líquido combustível | | |
| Sólidos inflamáveis |  | 1 | | | | | | |
| | | Perigo | | | | | | |
| | | Sólido inflamável | | | | | | |
| Substâncias e misturas autorreativas [‡] |  | A [§] | B** | C e D ^{††} | | E e F ^{††} | | |
| | | Perigo | Perigo | Perigo | | Atenção | | |
| | | Pode explodir sob ação do calor | Pode explodir ou incendiar sob ação do calor | Pode incendiar sob ação do calor | | | | |
| Líquidos pirofóricos |  | 1 | | | | | | |
| | | Perigo | | | | | | |
| | | Inflama-se espontaneamente em contato com o ar | | | | | | |
| Sólidos pirofóricos |  | 1 | | | | | | |
| | | Perigo | | | | | | |
| | | Inflama-se espontaneamente em contato com o ar | | | | | | |
| Substâncias e misturas sujeitas a autoaquecimento |  | 1 | | | 2 | | | |
| | | Perigo | | | Atenção | | | |
| | | Sujeito a autoaquecimento, pode se inflamar | | | Sujeito a autoaquecimento em grandes quantidades, pode se inflamar | | | |
| Substâncias e misturas que, em contato com a água, emitem gases inflamáveis |  | 1 | | 2 | | 3 | | |
| | | Perigo | | Perigo | | Atenção | | |
| | | Em contato com a água desprende gases inflamáveis que podem inflamar-se espontaneamente | | Em contato com a água desprende gases inflamáveis | | | | |
| Líquidos oxidantes |  | 1 | | | 2 | | 3 | |
| | | Perigo | | | Perigo | | Atenção | |
| | | Pode provocar incêndio ou explosão, muito comburente | | | Pode agravar um incêndio, comburente | | | |
| Sólidos oxidantes |  | 1 | | | 2 | | 3 | |
| | | Perigo | | | Perigo | | Atenção | |
| | | Pode provocar incêndio ou explosão, muito comburente | | | Pode agravar um incêndio, comburente | | | |
| Peróxidos orgânicos [‡] |  | A [§] | B** | | C e D ^{††} | E e F ^{††} | | |
| | | Perigo | Perigo | | Perigo | Atenção | | |
| | | Pode explodir sob ação do calor | Pode explodir ou incendiar sob ação do calor | | Pode incendiar sob ação do calor | | | |
| Corrosivo para os metais |  | 1 | | | | | | |
| | | Atenção | | | | | | |
| | | Pode ser corrosivo para os metais | | | | | | |

*existe divisão 1.6 sem indicação no rotulo; [†]sem pictograma; [‡]existe categoria G sem indicação no rotulo; [§]somente Bomba explodindo como pictograma; ^{**}Bomba explodindo e Chama como pictograma; ^{††}somente Chama como pictograma.

Tabela 2. Especificações para classificação dos perigos físicos de produtos químicos¹⁵

| Classe de Perigo Físico | Compostos a classificar | | | |
|---|-------------------------|------------------|------------------|--|
| | Gases | Líquidos | Sólidos | Especificação |
| Explosivos | × | sim | sim | Moléculas contendo: ligações -C-C- não saturadas; ligações C-metal ou N-metal; átomos vizinhos ao nitrogênio; átomos vizinhos ao oxigênio; ligação N-O; ligação N-halogênio; ligação O-halogênio |
| Gases inflamáveis | sim* | × | × | × |
| Aerossóis | sim | sim | sim | × |
| Gases oxidantes | sim | × | × | × |
| Gases sob pressão | sim | × | × | × |
| Líquidos inflamáveis | × | sim | × | × |
| Sólidos inflamáveis | × | × | sim | Substâncias: pulverizadas, granuladas ou pastosas |
| Substâncias e misturas autorreativas | × | sim | sim | Moléculas contendo: <i>cross-reacting groups</i> (Aminonitrilas, haloanilinas, sais orgânicos de ácidos oxidantes); S=O; P-O; anéis tensionados; ligações não saturadas |
| Líquidos pirofóricos | × | sim | × | × |
| Sólidos pirofóricos | × | × | sim | × |
| Substâncias e misturas sujeitas a autoaquecimento | × | sim [†] | sim | × |
| Substâncias e misturas que, em contato com água, emitem gases inflamáveis | × | sim | × | Compostos contendo: metais ou metalóides |
| Líquidos oxidantes | × | sim | × | Compostos contendo: Oxigênio, cloro ou flúor ligado a elementos diferentes de carbono ou hidrogênio |
| Sólidos oxidantes | × | × | sim | Compostos contendo: Oxigênio, cloro ou flúor ligado a elementos diferentes de carbono ou hidrogênio |
| Peróxidos orgânicos | × | sim | sim | Compostos orgânicos contendo: “-O-O-“ |
| Corrosivo para os metais | sim [‡] | sim | sim [‡] | × |

*método de teste ISO 10156;³¹ †método de teste somente designado para sólidos; ‡método de teste somente designado para líquidos.

Tabela 3. Classificação de líquidos oxidantes encontrados em laboratórios de ensino e pesquisa segundo o Regulamento da UE¹⁴

| Composto | Concentração limite | | Categoria | Frase de perigo |
|------------------------|---------------------|-------------------|-----------|--|
| | % | mol/L | | |
| Peróxido de hidrogênio | ≥ 70 | ≥ 26,15 | 1 | Pode provocar incêndio ou explosão, comburente potente |
| | 50 ≤ c < 70 | 17,32 ≤ c < 26,15 | 2 | Pode agravar um incêndio, comburente |
| Ácido perclórico | > 50 | > 6,35 | 1 | Pode provocar incêndio ou explosão, comburente potente |
| | ≤ 50 | ≤ 6,35 | 2 | Pode agravar um incêndio, comburente |
| Ácido nítrico | ≥ 65 | ≥ 13,21 | 3 | Pode agravar um incêndio, comburente |

Uma fonte de erro na classificação pode ser a presença de impureza ou contaminante concomitantemente com o produto avaliado. Por exemplo, estireno foi originalmente classificado como cancerígeno (categoria 2), mas posteriormente as observações foram atribuídas à exposição concomitante ao butadieno³⁵ e, atualmente, estireno não é mais classificado como cancerígeno.^{14,32} Devido à falta de perícia, a classificação dos perigos à saúde humana está além do horizonte dos químicos e nos laboratórios acadêmicos a classificação das substâncias puras deve se basear nas listas publicadas^{14,32,33} ou nas informações da respectiva FISPQ.

Classificação de misturas

Classificação da toxicidade aguda baseada no princípio de aditividade

A Tabela 5 mostra a classificação da toxicidade aguda.^{15,16} Enquanto na classificação de substâncias puras é usada, dependendo da via de ingestão, a dose ou a concentração letal (DL₅₀ ou CL₅₀), a classificação de misturas é feita utilizando-se a estimativa da toxicidade aguda (ETA) enumerada para cada categoria de toxicidade aguda na Tabela 5. Assim, não há necessidade de conhecer para cada composto tóxico a sua respectiva dose ou concentração letal, e uma mistura é classificada pela ETA_{mistura} encontrada através da Equação

1 - Determinação da estimativa de toxicidade aguda (ETA) de misturas com toxicidade conhecida.¹⁴⁻¹⁷

$$\frac{100}{ETA_{mistura}} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{ETA_i} \quad (1)$$

Em caso de misturas contendo substâncias de toxicidade desconhecida numa concentração acima de 10%, a Equação 1 deve ser corrigida utilizando-se a Equação 2 - Determinação de ETA de misturas contendo > 10% de componentes com toxicidade desconhecida,¹⁴⁻¹⁷ ajustando-se assim a concentração dos componentes com toxicidade desconhecida (c_d).¹⁴⁻¹⁷

$$\frac{100 - (\sum c_d)}{ETA_{mistura}} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{ETA_i} \quad (2)$$

Por exemplo, cianeto de potássio é classificado na categoria 1 para toxicidade aguda via contato com a pele,¹⁴ correspondendo a uma ETA de 5 (Tabela 5). Considerando a água como substância não tóxica, soluções aquosas de 10; 0,6; 0,45 e 0,2%, correspondendo a concentrações molares de 1,53; 0,05; 0,07 e 0,03 mol/L, e que possuem ETA_{mistura} de 50, 300, 1100 e 2500, devem ser classificadas

Tabela 4. Classes e categorias dos perigos para a saúde humana com os pictogramas, palavras de advertência e frases de perigo atribuídos^{15,16}

| Classe | Toxicidade aguda | | | | | Mutagenicidade em células germinativas/ Carcinogenicidade/Toxicidade à reprodução [‡] | | |
|-------------------------------|--|--|--|--|---|--|--|---|
| Categoria | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1A | 1B | 2 |
| Pictograma |  |  |  |  | - |  |  |  |
| Palavra de advertência | Perigo | Perigo | Perigo | Atenção | Atenção | Perigo | Perigo | Atenção |
| Frase de perigo ¹⁶ | Fatal se ingerido* | Fatal se ingerido* | Tóxico se ingerido* | Nocivo se ingerido* | Pode ser nocivo se ingerido* | Pode provocar defeitos genéticos [†] | Pode provocar defeitos genéticos [†] | Suspeito de provocar defeitos genéticos [†] |
| Classe | Corrosão/irritação à pele | | | | | Lesões oculares graves/irritação ocular | | |
| Categoria | 1A | 1B | 1C | 2 | 3 | 1 | 2A | 2B |
| Pictograma |  |  |  |  | - |  |  | - |
| Palavra de advertência | Perigo | Perigo | Perigo | Atenção | Atenção | Perigo | Atenção | Atenção |
| Frase de perigo ¹⁶ | Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos | Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos | Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos | Provoca irritação à pele | Provoca irritação moderada à pele | Provoca danos oculares graves | Provoca irritação ocular séria | Provoca irritação ocular |
| Classe | Toxicidade para órgãos-alvo específicos – Exposição única | | | Sensibilização | | Toxicidade para órgãos-alvo específicos - Exposição repetida/Perigo por aspiração | | |
| Categoria | 1 | 2 | 3 | respiratória (categoria 1A e B) | à pele (categoria 1A e B) | 1 | 2 | |
| Pictograma |  |  |  |  |  |  |  | |
| Palavra de advertência | Perigo | Atenção | Atenção | Perigo | Atenção | Perigo | Atenção | |
| Frase de perigo ¹⁶ | Provoca danos aos órgãos ... [§] se ... ^{**} | Pode provocar danos aos órgãos ... [§] se ... ^{**} | Pode provocar irritação das vias respiratórias/ Pode provocar sonolência e vertigem | Quando inalado pode provocar sintomas alérgicos, de asma ou dificuldades respiratórias | Pode provocar reações alérgicas na pele | Provoca danos aos órgãos ... [§] por exposição repetida ou prolongada ^{**} ; ^{††} | Pode provocar danos aos órgãos ... [§] por exposição repetida ou prolongada ^{**} ; ^{††} | |

*Para toxicidade oral; para toxicidade dérmica substitua “se ingerido” por “em contato com a pele”; e toxicidade por inalação substitua “ingerido” por “inalado”; †para Mutagenicidade em células germinativas; para Carcinogenicidade substitua “defeitos genéticos” por “câncer”; para Toxicidade à reprodução: categoria 1A e 1B usa frase de perigo: “Pode prejudicar a fertilidade ou o feto”, categoria 2 “Suspeita-se que prejudique a fertilidade ou o feto”. ‡Para Toxicidade à reprodução existe categoria adicional para efeitos sobre ou via lactação indicado somente pela frase de perigo: “Pode ser nocivo às crianças alimentadas com leite materno”; sem pictograma e palavra de advertência atribuída. §Descrever todos os órgãos afetados, se conhecidos; **Descrever a via de exposição se for provado que não há outras vias de exposição que causem perigo. ††Para toxicidade para órgãos-alvo específicos - Exposição repetida; para Perigo por aspiração categoria 1 usa frase de perigo: “Pode ser fatal se ingerido e penetrar nas vias respiratórias”; categoria 2 usa frase de perigo: “Pode ser nocivo se ingerido e penetrar nas vias respiratórias”.

Tabela 5. Valores limites DL₅₀/CL₅₀ e estimativa da toxicidade aguda (ETA) para classificação da toxicidade aguda^{15,16}

| Via de exposição | Limites superiores e ETA | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|------|------------------------------------|-----|------------------------------------|------|------------------------------------|------|
| | Categoria 1 | | Categoria 2 | | Categoria 3 | | Categoria 4 | | Categoria 5 | |
| | DL ₅₀ /CL ₅₀ | ETA | DL ₅₀ /CL ₅₀ | ETA | DL ₅₀ /CL ₅₀ | ETA | DL ₅₀ /CL ₅₀ | ETA | DL ₅₀ /CL ₅₀ | ETA |
| Oral (mg/kg peso corpóreo) | 5 | 0,5 | 50 | 5 | 300 | 100 | 2000 | 500 | | 2500 |
| Dérmica (mg/kg peso corpóreo) | 50 | 5 | 200 | 50 | 1000 | 300 | 2000 | 1100 | | 2500 |
| Gases (µl/L; ppm) | 100 | 10 | 500 | 50 | 2500 | 700 | 5000 | 3000 | 5000 | - |
| Vapores (mg/L) | 0,5 | 0,05 | 2,0 | 0,5 | 10 | 3 | 20 | 11 | | - |
| Poeiras e névoas (mg/L) | 0,05 | 0,005 | 0,5 | 0,05 | 1,0 | 0,5 | 5 | 1,5 | | - |

para toxicidade aguda via contato com a pele nas categorias 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Classificação da corrosão/irritação à pele e lesões oculares graves/irritação ocular

A Tabela 6 mostra as concentrações somatórias aplicadas na classificação de misturas corrosivas ou irritantes à pele e causadoras de lesões oculares graves ou irritação ocular, segundo o GHS¹⁵ e a Norma Brasileira.¹⁶ Por exemplo, classificam-se misturas de triclorossilano,

classificado na categoria 1A^{14,32} (Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos) da classe Corrosão/irritação à pele, em um solvente como etilbenzeno, classificado na categoria 3 (Provoca irritação moderada à pele) dessa classe, com a ajuda da Tabela 6 da seguinte maneira: para concentrações $\geq 0,324$ mol/L ($\geq 5\%$), a solução de SiHCl₃ em etilbenzeno será classificada como a substância pura na categoria 1A, e concentrações entre $0,324$ mol/L $> c \geq 0,065$ mol/L ($5\% > c \geq 1\%$) na categoria 2 (Provoca irritação à pele). Para uma concentração de SiHCl₃ $< 0,065$ mol/L a mistura é classificada como

Tabela 6. Concentração de componentes de uma mistura para classificação corrosão/irritação à pele e lesões oculares graves/irritação ocular¹⁵⁻¹⁷

| Soma das concentrações classificadas nas categorias | Concentração limitante para classificação | | |
|--|---|-------------------|--------------|
| | Corrosivo | Irritante | |
| Efeitos cutâneos | Categoria 1A, B ou C* | Categoria 2 | Categoria 3 |
| Categoria 1 cutânea | ≥ 5% | 1% ≤ c < 5% | - |
| Categoria 2 | - | ≥ 10% | 1% ≤ c < 10% |
| Categoria 3 cutânea | | | ≥ 10% |
| (10 × categoria 1 cutânea) + categoria 2 cutânea | | ≥ 10% | 1% ≤ c < 10% |
| (10 × categoria 1 cutânea) + categoria 2 cutânea + categoria 3 cutânea | | | ≥ 10% |
| Efeitos oculares | Lesivo | Irritante | |
| | Categoria 1 | Categoria 2A ou B | |
| Categoria 1 ocular ou cutânea | ≥ 3% | 1% ≤ c < 3% | |
| Categoria 2 ocular ou cutânea | - | ≥ 10% | |
| (10 × categoria 1) ocular + (categoria 2 ocular + categoria 2 cutânea) | - | ≥ 10% | |
| Categoria 1 cutânea + categoria 1 ocular | ≥ 3% | 1% ≤ c < 3% | |
| 10 × (Categoria 1 cutânea + categoria 1 ocular) + categoria 2 ocular | - | ≥ 10% | |

*Nos casos de subcategorias para a categoria 1, a soma de todos os componentes de uma mistura classificada como categorias 1A, 1B ou 1C, respectivamente, deve ser individualmente > 5% para classificar a mistura como categorias 1A, 1B ou 1C. No caso da soma dos componentes da categoria 1A para pele ser < 5%, mas a soma dos componentes das categorias 1A + 1B para a pele ser ≥ 5%, a mistura deve ser classificada como categoria 1B para pele. Da mesma maneira, no caso da soma das categorias 1A + 1B ser < 5%, mas a soma das categorias 1A + 1B + 1C para pele ser ≥ 5%, a mistura pode ser classificada como categoria 1C.

o solvente puro na categoria 3, segundo a Norma Brasileira.¹⁶ Como o Regulamento da UE¹⁴ não considera na classe Corrosão/irritação à pele a categoria 3, tanto para o solvente puro como para a mistura com uma concentração de SiHCl₃ < 0,065 mol/L, a classificação de perigo é dispensada nessa classe pelo Regulamento da UE.¹⁴

Ressalta-se, porém, que a classificação de certos tipos de substâncias nas classes corrosão/irritação à pele e lesões/irritação oculares não pode ser possível à base da abordagem aditiva, ilustrada no parágrafo anterior.¹⁴⁻¹⁷ Soluções dessas substâncias, como ácidos e bases, sais inorgânicos, aldeídos, fenóis e surfactantes, que são classificadas na categoria 1 dessas classes, também devem ser classificadas nessa categoria se a sua concentração for maior ou igual a 1%, ou em caso de ácidos e bases, se a mistura possui um valor de pH ≤ 2 ou ≥ 11,5.¹⁴⁻¹⁷ Se uma substância é classificada na categoria 2 das classes corrosão/irritação à pele e lesões/irritação oculares, as misturas contendo essas substâncias também devem ser classificadas nessa categoria se a soma de suas concentrações for maior ou igual a 3%.¹⁴⁻¹⁷

Por outro lado, o Regulamento da UE,¹⁴ em conformidade com o GHS,¹⁵ esclarece na subdivisão 3.2.2.1, que “a análise deverá partir dos dados e experiências com seres humanos e animais de exposições únicas ou repetidas, visto ambos darem diretamente informações acerca dos efeitos”. O Regulamento da UE¹⁴ estabeleceu, a partir de tais experiências, para alguns ácidos e bases praticamente onipresentes em laboratórios de ensino e pesquisa, os valores de corte/limite para esta classificação, que são mostrados na Tabela 7.

Classificação de misturas em respeito à mutagenicidade em células germinativas, carcinogenicidade, toxicidade à reprodução, sensibilização respiratória e à pele, toxicidade para órgãos-alvo específicos (TOAE) e perigo por aspiração

A Tabela 8 mostra, para as classes mutagenicidade em células germinativas, carcinogenicidade, toxicidade à reprodução e lactação, sensibilização respiratória, sensibilização à pele, toxicidade para órgãos-alvo específicos (TOAE) e perigo por aspiração, as respectivas concentrações de corte/limite para classificação de misturas estabelecidas na Norma Brasileira.¹⁶ Com exceção das classes mutagenicidade em células germinativas e perigo por aspiração, o GHS¹⁵ deixa para o parecer da autoridade local competente estabelecer os limites de corte dentro de uma faixa definida. Assim, o Regulamento da UE¹⁴ adotou os valores de corte/limite mais brandos, enumerados também na Tabela 8.

Tabela 7. Classificação dos perigos cutâneos e oculares de ácidos e bases frequentemente utilizados em laboratórios de ensino e pesquisa, como estabelecida no Regulamento da UE¹⁴

| Compostos | Classe | Categoria | Concentração (%) | Concentração (mol/L) |
|--------------------------------|---------|-----------|------------------|----------------------|
| H ₂ SO ₄ | Cutânea | 1A | ≥ 15 | ≥ 1,69 |
| | | 2 | 5 ≤ c < 15 | 0,53 ≤ c < 1,69 |
| | Ocular | 2 | 5 ≤ c < 15 | 0,53 ≤ c < 1,69 |
| HCl | Cutânea | 1B | ≥ 25 | ≥ 7,71 |
| | | 2 | 10 ≤ c < 25 | 2,87 ≤ c < 7,71 |
| | Ocular | 2 | 10 ≤ c < 25 | 2,87 ≤ c < 7,71 |
| H ₃ PO ₄ | Cutânea | 1B | ≥ 25 | ≥ 2,93 |
| | | 2 | 10 ≤ c < 25 | 1,08 ≤ c < 2,93 |
| | Ocular | 2 | 10 ≤ c < 25 | 1,08 ≤ c < 2,93 |
| HNO ₃ | Cutânea | 1A | ≥ 20 | ≥ 3,54 |
| | | 1B | 5 ≤ c < 20 | 0,81 ≤ c < 3,54 |
| | | 1A | ≥ 90 | ≥ 23,34 |
| Ácido fórmico | Cutânea | 1B | 25 ≤ c < 90 | 5,76 ≤ c < 23,34 |
| | | 2 | 2 ≤ c < 25 | 0,44 ≤ c < 5,76 |
| | Ocular | 2 | 2 ≤ c < 25 | 0,44 ≤ c < 5,76 |
| Acido acético | Cutânea | 1A | ≥ 90 | ≥ 15,95 |
| | | 1B | 25 ≤ c < 90 | 4,29 ≤ c < 90 |
| | Ocular | 2 | 10 ≤ c < 25 | 1,69 ≤ c < 4,29 |
| NaOH | Cutânea | 1A | ≥ 5 | ≥ 1,32 |
| | | 1B | 2 ≤ c < 5 | 0,51 ≤ c < 1,32 |
| | Ocular | 2 | 0,5 ≤ c < 2 | 0,13 ≤ c < 0,51 |
| KOH | Cutânea | 1A | ≥ 5 | ≥ 0,93 |
| | | 1B | 2 ≤ c < 5 | 0,36 ≤ c < 0,93 |
| | Ocular | 2 | 0,5 ≤ c < 2 | 0,09 ≤ c < 0,36 |

Por outro lado, o GHS¹⁵ admite que para as classes de sensibilização respiratória, sensibilização à pele, mutagenicidade em células germinativas, carcinogenicidade, toxicidade à reprodução e TOAE, na classificação, sejam utilizados os dados de ensaios e experiências

Tabela 8. Concentrações de corte/limite segundo a Norma Brasileira e o Regulamento da UE para as classes de perigos para a saúde humana onde não se aplica o princípio da aditividade

| Classe/Categoria | Concentração de corte/limite | |
|--|--------------------------------|------------------------------|
| | Norma Brasileira ¹⁶ | Regulamento UE ¹⁴ |
| Sensibilização respiratória/categoria 1 (sólidos/líquidos) | ≥ 0,1% | ≥ 1% |
| Sensibilização respiratória/categoria 1 (gases) | ≥ 0,1% | ≥ 0,2% |
| Sensibilização à pele/categoria 1 | ≥ 0,1% | ≥ 1% |
| Mutagenicidade/categoria 1A ou 1B | ≥ 0,1% | ≥ 0,1% |
| Mutagenicidade/categoria 2 | ≥ 1% | ≥ 1% |
| Carcinogenicidade/categoria 1A ou 1B | ≥ 0,1% | ≥ 0,1% |
| Carcinogenicidade/categoria 2 | ≥ 0,1% | ≥ 1% |
| Toxicidade reprodutiva/categoria 1A ou 1B | ≥ 0,1% | ≥ 0,3% |
| Toxicidade reprodutiva/categoria 2 | ≥ 0,1% | ≥ 3% |
| Toxicidade reprodutiva – Efeitos sobre ou via lactação | ≥ 0,1% | ≥ 0,3% |
| TOAE* - Exposição única /Categoria 1 ou 2 | ≥ 1% | ≥ 10% |
| TOAE* - Exposição repetida/Categoria 1 ou 2 | ≥ 1% | ≥ 10% |
| Perigo por aspiração/Categoria 1 ou 2 | ≥ 10% [†] | ≥ 10% [†] |

*Toxicidade para órgãos-alvo específicos; [†]com viscosidade cinemática a 40 °C ≤ 20,5 mm²/s para categoria 1 ou ≤ 14 mm²/s para categoria 2.

sobre as misturas numa base caso-a-caso. A partir de tais dados, o Regulamento da UE¹⁴ classifica algumas substâncias nessas classes aplicando concentrações abaixo dos respectivos valores de corte/limite enumerados na Tabela 8. Algumas substâncias, classificadas pela UE com valores de corte/limite abaixo dos valores estabelecidos na Norma Brasileira¹⁶ e que eventualmente podem ser encontradas nos laboratórios de ensino e pesquisa, são enumeradas na Tabela 9.

CLASSIFICAÇÃO DOS PERIGOS AO MEIO AMBIENTE

Classificação de substâncias puras e misturas como Perigoso ao ambiente aquático

As classes e categorias previstas no GHS¹⁵ e na Norma Brasileira¹⁶ para compostos Perigosos ao ambiente aquático, junto com os

respectivos elementos de indicação, podem ser encontradas na Tabela 10.

Para classificar substâncias puras como Perigoso ao ambiente aquático – Agudo ou Perigoso ao ambiente aquático – Crônico, devem ser aplicados métodos de ensaios internacionalmente reconhecidos como, por exemplo, os descritos nas *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*.³⁴ Por outro lado, muitas substâncias já são classificadas com respeito aos perigos para o ambiente aquático no Regulamento da UE¹⁴ ou pelo *National Institute of Technology and Evaluation* do Japão.³² A Tabela 11 mostra os critérios para atribuição das diversas categorias de perigo. Para a classe Perigoso ao ambiente aquático – Agudo, a classificação é baseada nos dados de toxicidade aguda utilizando a concentração letal para peixes depois de uma exposição de 96 h (CL₅₀ 96 h), as concentrações efetivas para crustáceos depois de uma exposição de 48 h (CE₅₀ 48 h) e as concentrações efetivas para algas e outras plantas aquáticas depois de uma exposição de 72 ou 96 h (CER₅₀ 72 h ou 96 h). Na classificação como Perigoso ao ambiente aquático – Crônico, deve-se levar ainda em consideração a degradabilidade e a bioacumulação dessas substâncias. Informações detalhadas a respeito desses fatores podem ser encontradas no GHS¹⁵ e no Regulamento da UE.¹⁴

A bioacumulação de uma substância deve, preferencialmente, ser caracterizada pelo fator de bioconcentração (BCF - *bioconcentration factor*), definido como a razão entre a concentração encontrada no organismo e a concentração presente no ambiente. Na falta de dados sobre o BCF, o mesmo pode ser substituído pelo coeficiente de distribuição octanol – água (*K_{ow}* - *octanol-water partition coefficient*), definido como a razão da concentração de equilíbrio da substância em octanol e da concentração de equilíbrio da substância em água.¹⁴⁻¹⁶ A classificação nas categorias 2-4 de Perigoso ao ambiente aquático – Crônico, somente será necessária se a concentração para a qual não se observam efeitos sobre os organismos aquáticos (NOEC - *non observed effect concentration*) for ≤ 1 mg/L.¹⁴⁻¹⁶

Na classificação como Perigoso ao ambiente aquático – Agudo e Perigoso ao ambiente aquático – Crônico de misturas cujos componentes já são classificados, pode-se usar o método somatório especificado na Tabela 12, com os fatores multiplicativos enumerados na Tabela 13, ou a equação da aditividade (Equação 3 - aditividade para classificação da toxicidade aquática aguda.^{14,15}). No último caso, a CL₅₀ e/ou os respectivos valores EC₅₀ e ECr₅₀ são utilizados para calcular os valores CL_{50m}, EC_{50m} e ECr_{50m} da mistura com a Equação 3. Os valores obtidos com esta Equação permitem a classificação da mistura com os dados enumerados na Tabela 11. De maneira semelhante, pode-se calcular a toxicidade crônica equivalente (EqNOEC_m)

Tabela 9. Exemplo de compostos cuja classificação exige, no Regulamento da UE, valores de corte/limite abaixo dos valores aplicados na Norma Brasileira

| Composto | Classe de perigo | Categoria | Concentração de corte/limite na classificação caso-a-caso aplicado no Regulamento da UE ¹⁴ |
|---|-----------------------------|-----------|---|
| Sulfato/cloreto/nitrato/perclorato de níquel(II) | Sensibilização à pele | 1 | c ≥ 0,01% |
| Sulfato de dimetilo | Mutagenicidade | 2 | c ≥ 0,01% |
| Éter diclorometílico | | 1A | c ≥ 0,001% |
| Dipropilnitrosamina | | 1B | c ≥ 0,001% |
| Dimetilnitrosamina | Carcinogenicidade | 1B | c ≥ 0,001% |
| Fluoreto/cloreto ou sulfato de cádmio(II) | | 1B | c ≥ 0,01% |
| Cloreto/sulfato/acetato/nitrato ou carbonato de cobalto(II) | | 1B | c ≥ 0,01% |
| Cloreto de cromilo | | 3 | 0,5% ≤ c < 5% |
| Fosfato de tricresilo ou fosfato de tritolila | TOAE exp. úni.* | 2 | 0,2% ≤ c < 1% |
| Dióxido de nitrogênio ou tetraóxido de dinitrogênio | | 3 | c ≥ 0,5% |
| Tetra-alquilas de chumbo | | 2 | c ≥ 0,05% |
| Sulfato/cloreto/nitrato ou perclorato de níquel(II) | | 2 | 0,1% ≤ c < 1% |
| Sulfato de cádmio | TOAE exp. rep. [†] | 2 | 0,1% ≤ c < 1% |
| Dimetil- ou dietil mercúrio | | 2 | c ≥ 0,05% |

*Toxicidade para órgãos-alvo específicos - Exposição única; [†] Toxicidade para órgãos-alvo específicos - Exposição repetida.

Tabela 10. Classes e categorias dos perigos para o meio ambiente com os pictogramas, palavras de advertência e frases de perigo atribuídos¹⁴⁻¹⁶

| Classe | Perigoso ao ambiente aquático - Agudo | | | Perigoso ao ambiente aquático - Crônico | | | | Perigoso à camada de ozônio | |
|------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|--|--|--|---------|
| | Categoria | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | | 4 |
| Pictograma | | - | - | - | | | - | - | |
| Palavra de advertência | Atenção | - | - | - | Atenção | - | - | - | Atenção |
| Frases de perigo | Muito tóxico para os organismos aquáticos | Tóxico para os organismos aquáticos | Nocivo para os organismos aquáticos | Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados | Tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados | Nocivo para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados | Pode provocar efeitos nocivos prolongados para os organismos aquáticos | Provoca danos à saúde pública e ao meio ambiente pela destruição da camada de ozônio | |

Tabela 11. Classificação do perigo ao ambiente aquático e da toxicidade aquática crônica segundo a Norma Brasileira¹⁶

| Perigoso ao ambiente aquático - Agudo | |
|--|--|
| Categoria | CL ₅₀ 96 h/CE ₅₀ 48 h ou CE ₅₀ 72 ou 96 h |
| 1 | ≤ 1 mg/L |
| 2 | 1 < c ≤ 10 mg/L |
| 3 | 10 < c ≤ 100 mg/L |
| Perigoso ao ambiente aquático - Crônico | |
| Categoria | CL ₅₀ 96 h/CE ₅₀ 48 h ou CE ₅₀ 72 ou 96 h |
| 1* | ≤ 1 mg/L |
| 2† | 1 < c ≤ 10 mg/L |
| 3† | 10 < c ≤ 100 mg/L |
| 4† | Substâncias que motivam cuidados, mas não permitem uma classificação segundo critérios formais (p.e. compostos pouco solúveis sem toxicidade aquática aguda que não são rapidamente degradados e com potencial de bioacumulação) |
| Toxicidade aquática crônica de misturas pela aditividade | |
| Categoria | EqNOEC _m |
| 1 | ≤ 0,01 mg/L |
| 2 | ≤ 0,1 mg/L |
| 3 | ≤ 1,0 mg/L |

*Se a substância não for rapidamente degradável e/ou $\log_{10}K_{ow} \geq 4$. Desconsiderar o valor $\log_{10}K_{ow}$ quando existir valor de BCF ≥ 500 , determinado por via experimental; †Se a substância não for rapidamente degradável e/ou $\log_{10}K_{ow} \geq 4$. Desconsiderar o valor $\log_{10}K_{ow}$ quando existir valor de BCF ≥ 500 , determinado por via experimental, e a menos que a toxicidade crônica, NOEC, seja > 1 mg/L.

aplicando-se a Equação 4 - aditividade para classificação da toxicidade aquática crônica^{14,15} e a classificação da mistura é feita segundo os valores mostrados na Tabela 12.

$$\frac{\sum c_i}{C(E)L_{50m}} = \sum_n \frac{c_i}{C(E)L_{50i}} \quad (3)$$

onde: c_i = concentração do componente i (percentagem em peso); $C(E)c_{50i} = CL_{50}$, EC_{50} ou ECr_{50} para o componente i em (mg/L); n = número de componentes com i variando de 1 a n ; $C(E)L_{50m} = C(E)L_{50}$ da parte da mistura para a qual existem dados de ensaio

$$\frac{\sum c_i + \sum c_j}{EqNOEC_m} = \sum_n \frac{C_i}{NOEC_i} + \sum_n \frac{c_j}{0,1 \times NOEC_j} \quad (4)$$

Tabela 12. Classificação de misturas como Perigoso ao ambiente aquático - Agudo e Perigoso ao ambiente aquático - Crônico, pelo método somatório^{15,16}

| Soma da concentração dos componentes | Classificação |
|--|---------------|
| Categoria 1 × M* > 25 % | Categoria 1 |
| (M* × 10 × categoria 1) + categoria 2 > 25 % | Categoria 2 |
| (M* × 100 × categoria 1) + (10 × categoria 2) + categoria 3 > 25 % | Categoria 3 |
| Somente para Perigoso ao ambiente aquático - Crônico | |
| Categoria 1 + categoria 2 + categoria 3 + categoria 4 > 25 % | Categoria 4 |

*Fator multiplicativo conforme Tabela 13. Fatores multiplicativos para classificação de substâncias classificadas na categoria 1 das classes Perigoso ao ambiente aquático - Agudo ou Perigoso ao ambiente aquático - Crônico pelo método somatório^{15,16}.

Tabela 13. Fatores multiplicativos para classificação de substâncias classificadas na categoria 1 das classes Perigoso ao ambiente aquático - Agudo ou Perigoso ao ambiente aquático - Crônico pelo método somatório^{15,16}

| Valor de CL ₅₀ ou CE ₅₀ (mg/L) | Fator multiplicativo M |
|--|------------------------|
| 0,1 < c ≤ 1 | 1 |
| 0,01 < c ≤ 0,1 | 10 |
| 0,001 < c ≤ 0,01 | 100 |
| 0,0001 < c ≤ 0,001 | 1000 |
| 0,00001 < c ≤ 0,0001 | 10000 |

onde: c_i = concentração do componente i (percentagem em peso) para os componentes rapidamente degradáveis; c_j = concentração do componente j (percentagem em peso) para os componentes não rapidamente degradáveis; $NOEC_i = NOEC$ (concentração para qual não se observa efeitos) do componente i , para os componentes rapidamente degradáveis, em mg/L; $NOEC_j = NOEC$ (concentração para qual não se observa efeitos) do componente j , para os componentes não rapidamente degradáveis, em mg/L; n = número de componentes, com i e j a variar de 1 a n ; $EqNOEC_m = NOEC$ equivalente da parte da mistura para a qual existem dados de ensaio

Classificação de substâncias puras e misturas como Perigoso à camada de ozônio

A Tabela 10 também mostra a classe "Perigoso à camada de ozônio", com seus elementos de indicação, definida nas 3ª e 4ª edições do

GHS,^{15(c,d)} na versão consolidada do Regulamento da UE,¹⁴ publicada em 2011, e na 2ª edição da Norma Brasileira,¹⁶ publicada em 2012. Na classificação como “Perigoso à camada de ozônio”, deve ser considerada qualquer substância pura enumerada no Protocolo de Montreal sobre substâncias que empobrecem a camada de ozônio³⁷ ou as misturas contendo estes compostos numa concentração somatória maior ou igual a 0,1%.^{14,15}

CONSIDERAÇÕES FINAIS

É deveras importante que a comunidade envolvida com o uso de produtos químicos, sejam químicos academicamente formados ou outros profissionais que também trabalham com produtos químicos, tenha acesso irrestrito e esclarecido às fontes das normas aqui debatidas. O conhecimento das regras de rotulagem e manuseio permite uma maior segurança na lida com produtos químicos e aceleram as tomadas de decisão em caso de acidentes.

Naturalmente, como o Brasil possui sua própria codificação de regras para o tema, todos devem estudar tal material e avaliar suas minúcias, repensar tais regras e, se possível, melhorar o compêndio das mesmas. Com o passar do tempo, surgem novos materiais que, provavelmente, exigirão novas formas de avaliação, de classificação, de rotulagem, de riscos e de procedimentos de segurança. Um exemplo disso é o caso dos produtos prejudiciais para a camada de ozônio, somente inseridos na Norma Brasileira¹⁶ durante a preparação desse artigo ou futuramente, os nanomateriais cujos métodos de síntese e purificação ainda não permitem padronizações definitivas e comuns a todos os fabricantes,³⁸ acarretando em insegurança na determinação dos seus reais perigos e, assim, fragilizando o aceite dos resultados obtidos em pesquisas pelos consumidores.

Todavia, diferentes profissionais criando padronizações novas para novos materiais tendem a gerar divergências e, assim, as padronizações novas podem acabar formando uma Torre de Babel onde a divergência irá imperar. Como consequência, muito se deve trabalhar para que as regras unificadas sejam universalmente aplicadas e comecem a fazer parte da vida da comunidade desde os tempos das disciplinas escolares e, assim, permitir a avaliação da periculosidade de diversos produtos da maneira mais objetiva possível. No apagar das luzes, dois pontos nunca podem ser esquecidos num sistema padronizado: racionalização e universalização. O primeiro ponto torna o sistema realmente efetivo e o segundo, torna seu uso aplicado a todos os lugares. Em uma sociedade onde a economia e a informação são “globalizadas”, nada mais natural que as regras aqui discutidas também o sejam.

AGRADECIMENTOS

Às Profas. Dras. D. Bianchini e A. J. R. W. A. dos Santos pela revisão ortográfica e gramatical da versão final do artigo. Também devem ser agradecidas as indicações do Assessor sobre a situação legal da implementação do GHS no Brasil, bem como a permissão da *Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie* para utilizar, neste artigo a etiqueta confeccionada com o aplicativo “*Gemischrechner*” como Figura.

REFERÊNCIAS

- Zucco, C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 733.
- Krätz, O.; *Historische chemische Versuche*, 4ª ed., Aulis Verlag Deubner & Co KG: Köln, 1997, p. 243.
- Haustein, M.; *Chem. Unserer Zeit* **2011**, *45*, 398.
- Andréas, H.; *Chem. Unserer Zeit* **1996**, *30*, 23.
- Garcia, E. G.; Bussacos, M. A.; Fischer, F. M.; *Ciênc. Saúde Coletiva* **2008**, *13* (suppl. 2), 2279.
- Winder, C.; Azzi, R.; Wagner, D.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *125*, 29.
- Lei Nº 7.802, de 11/07/1989, http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L7802.htm, acessada em Maio 2012.
- Decreto nº 2657, de 03/07/1998, https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d2657.htm, acessada em Maio 2012.
- <http://www.cas.org/newsevents/releases/60millionth052011.html>, acessada em Maio 2012.
- Römpp Lexikon Chemie*; Falbe, F.; Regitz, M., eds.; 10ª ed., Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1996, p. 689.
- Silk, J. C.; *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2003**, *206*, 447.
- Pratt, I. S.; *Toxicol. Lett.* **2002**, *128*, 5.
- Hill Jr., R. H.; *J. Chem. Health Saf.* **2010**, *17*, 5.
- Regulamento (CE) nº 1272/2008 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16/12/2008, publicado no *Jornal Oficial da União Europeia*, de 31/12/2008, p. 1-1355, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:pt:PDF>, acessada em Maio 2012; versão consolidada, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2008R1272:20110419:PT:PDF>, acessada em Maio 2012.
- Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, 1ª ed., United Nations: New York, 2003, http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev00/00files_e.html, acessada em Março 2012; *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, 2ª ed., United Nations: New York, 2007, http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev02/02files_e.html, acessada em Maio 2012; *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, 3ª ed., United Nations: New York, 2009, http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev03/03files_e.html, acessada em Maio 2012; *Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)*, 4ª ed., United Nations: New York, 2011, http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/04files_e.html, acessada em Maio 2012.
- Produtos químicos – Informações sobre segurança e meio ambiente, partes 1-4, Norma Brasileira ABNT NBR 14725*, Associação Brasileira de Normas Técnicas, ed.; Rio de Janeiro, 2009, <http://www.abntcatalogo.com.br>, procurar a Norma pelo número, acessada em Maio 2012; 2ª ed., 2012, acessada em Junho 2012.
- Das Neue Einstufungs- und Kennzeichnungssystem für Chemikalien nach GHS – kurz erklärt* -, Koch, J.; Stark, C.; eds.; Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2009, <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3973.pdf>, acessada Janeiro 2013.
- O que é GHS? – Sistema harmonizado globalmente para a classificação e rotulagem de produtos químicos*, Associação Brasileira da Indústria Química, Departamento de Assuntos Técnicos (ed.); ABIQUIM/DETEC: São Paulo, 2005, http://www.anvisa.gov.br/reblas/reblas_public_manual_ghs.pdf, acessada em Maio 2012.
- GHS pictogramas*, UNECE, <http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/pictograms.html>, acessada em Maio 2012.
- Gemischrechner der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie*, <https://ssl.gischem.de/gemischrechner/index.htm>, acessada em Agosto 2012.
- Decreto sem número de 26/06/2007, https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/dnn/dnn11288.htm, acessada em Maio 2012.
- http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/implementation_e.html#c25750, acessada em Maio 2012.
- Norma Regulamentadora NR 26 - Sinalização de Segurança, Ministério do Trabalho e Emprego, http://portal.mte.gov.br/data/files/8A7C816A31190C1601312A0E15B61810/nr_26.pdf, acessada em Agosto 2012.
- Ministério do Trabalho e Emprego; Portaria No. 229 de 24/05/2011, http://portal.mte.gov.br/data/files/8A7C812D302E6FAC013031C980D74AC9/p_20110524_229.pdf, acessada em Maio 2012.
- National Institute of Technology and Evaluation - NITE; *Technical*

- Guidance Document on GHS Classification*, Tóquio, 2005, http://www.safe.nite.go.jp/english/pdf/ghs_guidance_e.pdf, acessada em Maio 2012.
26. National Institute of Technology and Evaluation - NITE; *GHS Classification Manual*, Tóquio, 2005, http://www.safe.nite.go.jp/english/pdf/ghs_manual_e.pdf; acessada em Maio 2012.
27. National Institute of Technology and Evaluation - NITE; *GHS Classification Guidance for the Japanese Government*, 2nd ed., Tóquio, 2010, http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/files/ghs/GHS_guidance_2nd_rivised/GHS%20Classification%20Guidance%20for%20government%202nd.pdf, acessada em Maio 2012.
28. National Institute of Technology and Evaluation - NITE; *GHS Classification Guidance for Enterprises*, 2nd ed., Tóquio, 2010, http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/files/ghs/GHS_guidance_2nd_rivised/GHS%20Classification%20Guidance%20for%20enterprise%202nd.pdf, acessada em Maio 2012.
29. National Institute of Technology and Evaluation - NITE; *Guidance on a Consumer Product Risk Assessment for GHS Labelling*, Tóquio, 2008, http://www.safe.nite.go.jp/english/ghs/consumer_product.html, acessada em Maio 2012.
30. International Organization for Standardization; *ISO 101156:2010: Gases and gas mixtures -- Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets*, Genebra, 2010; *apud* ref. 15; http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=44817, acessada em Maio 2012.
31. United Nations; *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Manual of Tests and Criteria*, 5th ed.; United Nations: New York, 2009; <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/danger/publi/manual/Rev5/English/ST-SG-AC10-11-Rev5-EN.pdf>, acessada em Maio 2012.
32. http://www.safe.nite.go.jp/english/ghs_index.html#results, acessada em Maio 2012.
33. United Nations; *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods – Model Regulations*, 17th ed.; United Nations: New York, 2011, http://www.unece.org/trans/danger/publi/unrec/rev17/17files_e.html, acessada em Maio 2012.
34. Organisation for Economic Co-operation and Development; *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*, <http://www.oecd.org/env/ehs/testing/oecdguidelinesforthetestingofchemicals.htm>, acessada Janeiro 2013.
35. Morita, T.; Morikawa, K.; *Ind. Health* **2011**, *49*, 559.
36. Morita, T.; Hayashi, M.; Nakajima, M.; Tanaka, N.; Tweats, D. J.; Morikawa, K.; Sofuni, T.; *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2009**, *55*, 52.
37. Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer; http://ozone.unep.org/Publications/MP_Handbook/Section_1.1_The_Montreal_Protocol/, acessada em Maio 2012.
38. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.03.038>, acessada em Maio 2012.