

Relatório de Auditoria:

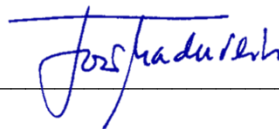
Vazamento acidental de dietil disseleneto a 13 de setembro de 2022, no laboratório 111 do Instituto de Química



Entrada do Lab 111 no piso térreo do prédio principal do Instituto de Química

Niterói, 4 de outubro de 2022

João Paulo Lopes Madureira (Relator)



Fabiana Monteiro de Oliveira

Pablo Forlam Ribeiro Batista

Índice

1. Introdução	4
2. Linha do tempo	5
3. Identificação do composto liberado e avaliação de riscos à sua exposição	7
3.1. Identidade do composto	7
3.2. Metodologia de síntese e descrição do vazamento acidental dos vapores reacionais	7
3.3. Propriedades físicas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeSeCH}_2\text{CH}_3$	8
3.4. Propriedades químicas de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeSeCH}_2\text{CH}_3$	9
3.5. Informações toxicológicas	10
4. Usuários afetados pela exposição ao agente químico e sintomas apresentados	13
5. Prestação de primeiros socorros:	15
6. Medidas de segurança	16
6.1. Precauções individuais, equipamentos de proteção e procedimentos de emergência	16
6.2. Precauções ambientais	18
6.3. Capelas de Exaustão de Gases (CEG)	18
7. Conclusões	25
8. Anexos	27
9. Bibliografia	31

1. Introdução

A meio da tarde de 13 de Setembro de 2022, no Laboratório 111 (Lab 111), situado no piso térreo do prédio principal do Instituto de Química, ocorreu um vazamento accidental de um gás ou vapor de cheiro forte e desagradável. Após algum tempo, o Diretor do IQ decidiu a evacuação do edifício e o cancelamento das atividades acadêmicas e outras até ao dia seguinte; quando foram retomadas. No dia seguinte, a Direção do IQ solicitou formalmente à Comissão de Biossegurança do IQ a realização de uma auditoria (Ofício nº 27/2022/EGQ) com a tripla finalidade de:

- averiguar o ocorrido,
- avaliar as possíveis não-conformidades em biossegurança e,
- elencar medidas para minimizar a possibilidade de recorrência.

Os procedimentos desencadeados incluíram:

- entrevista conjunta aos intervenientes diretos e à responsável do grupo de pesquisa, no dia 19 de setembro;
- recolha de depoimentos de usuários afetados pelo vazamento;
- identificação dos compostos químicos liberados e análise dos riscos a eles associados;
- avaliação das condições de funcionamento do sistema de extração de gases;
- avaliação do provável percurso de circulação das matérias voláteis;
- avaliação dos procedimentos de segurança seguidos e das condições do Lab 111;
- estabelecimento da cronologia dos fatos;
- elaboração do relatório da equipe auditora

A auditoria foi realizada por três elementos da CBio-IQ, sob presidência do Prof. João Madureira, no período de 14 de setembro a 26 de setembro, após o qual se elaborou este relatório, que agora se entrega.

2. Linha do Tempo

O incidente no Lab 111 aconteceu aproximadamente às 15 h do dia 13 de setembro e envolveu a estudante de graduação Cristal Virgínia Tenório Martins (IC) e o Doutor Acácio Silva de Souza. O incidente consistiu no vazamento acidental e não controlado de um organosseleneto. Após o acontecido, foi feito o descarte do material em contentor adequado e a limpeza do material envolvido, o que não teria demorado mais de 10 minutos depois do vazamento.

A Sra.^a Maria de Fátima Rodrigues Athanzio, que se situava no pátio do segundo piso (Xerox) sentou um cheiro intenso pouco depois das 15 h, tendo apresentado sintomas de intoxicação. Outras pessoas que apresentaram sintomas que foi possível confirmar incluem a Prof.^a Christiane Beatrice Duyck (GQA) e uma sua aluna, que se encontravam na sala 214, e a Prof.^a Rafaella Regina Alves Peixoto (GQA) e uma sua aluna (Adriani Mello de Souza Lima), que se encontravam no Lab. 310 do prédio Anexo, mas sem ser conhecido o horário em que apresentaram os sintomas. No terceiro piso, os professores Júlio César Martins da Silva e Luciano Tavares da Costa (GFQ) terão sentido o cheiro e desceram ao piso térreo procurando a sua origem. Posteriormente o servidor técnico-administrativo Leandro Dutra Pereira (EGQ) veio ao Lab 111 também para se informar do acontecido. Mais tarde, ele voltou solicitando ao pesquisador Doutor Acácio Silva de Souza que o acompanhasse para explicar o sucedido a alguns professores que se encontravam na entrada do prédio, tendo identificado o Prof. Raphael da Costa Cruz (GFQ) e o servidor técnico-administrativo Rafael Lopes Oliveira (GEO). Este último disse ter tido de se ausentar do Lab. 108, próximo do Lab 111, devido ao cheiro insuportável, por volta das 15h40, juntamente com a aluna de doutorado Janaína de Assis Matos (GEO) e a aluna de IC Júlia da Silva Rego. Enquanto isso, começaram a descer algumas turmas de alunos, atemorizadas pelo cheiro parecido com o de gás. Uma dessas turmas era da Prof.^a Fabiana Monteiro de Oliveira. Ela não sentiu cheiro na sala de aula, mas os alunos ficaram a par de que algo de estranho estaria ocorrendo através de mensagens no WhatsApp. Ao abrir a porta para o corredor, a Prof.^a Fabiana sentiu um cheiro muito intenso, tendo descido com a turma nesse momento. O servidor técnico Rafael Lopes Oliveira relata ter observado uma aluna descer amparada por outras duas pessoas. Estes acontecimentos terão ocorrido de 40 a 60 min depois do vazamento. A Prof.^a Fabiana disse que ninguém sentiu dor de cabeça mas que os alunos desmobilizaram. A Prof.^a Luana da Silva Magalhães Forezi referiu a existência de troca de mensagens relativas à existência de um gás tóxico e que a maioria decidiu por segurança, descer as turmas.

A informação chegou ao grupo de WhatsApp da CBio-IQ às 17 h 38 com a indicação de liberação de um gás de selênio no Lab 111 e de que várias pessoas se sentiram mal. Estando em casa, e após contactar de imediato o Diretor, que estava ausente devido à presença em banca, foi



entendido que devido à reduzida informação disponível seria mais segura a evacuação do prédio até se fazer a avaliação. Às 17 h46 foi comunicada oficialmente a evacuação do prédio. Às 18 h30 encontrei-me com o Diretor, Professor Ricardo Cassella, para avaliar a situação. Não foi possível aceder ao laboratório pois este estava fechado e a Direção não dispunha de chave para acesso. Também não foi indicado o composto liberado, apenas uma indicação genérica da sua classe. Foram canceladas as aulas da noite e retomadas as atividades no dia seguinte.

3. Identificação do composto liberado e avaliação de riscos à sua exposição

Uma das primeiras medidas desencadeadas pela CBio-IQ, mesmo antes de ter sido notificada pela Direção, foi a de procurar identificar o composto a que os usuários do IQ estiveram expostos e, concomitantemente, procurar conhecer os riscos para a saúde das pessoas que a ele estiveram expostas.

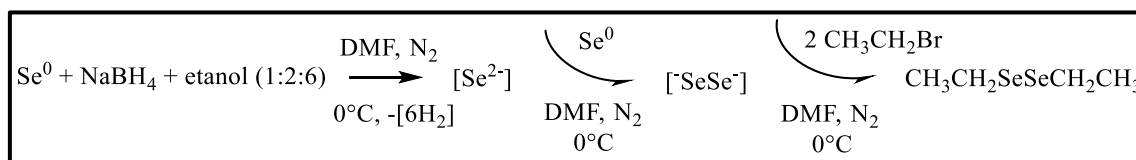
O vazamento de um composto na forma de um gás ou vapor de cheiro muito intenso ocorreu aproximadamente às 15 h do dia 13 de setembro. Aproximadamente 40 min depois do vazamento do composto, houve a indicação de que se tratava de um composto organoselênico. No entanto, a sua identificação plena só foi obtida a 19 de setembro, quando foi feita a entrevista aos pesquisadores envolvidos (a estudante de graduação Cristal Virgínia Tenório Martins (IC) e o Doutor Acácio Silva de Souza (Pós-doc)). Na entrevista esteve também presente a Prof.^a Luana da Silva Magalhães Forezi, do GQO, coordenadora do grupo de pesquisa.

3.1 Identidade do composto

O composto sintetizado e liberado foi o dietil disseleneto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{EtSeSeCH}_2\text{CH}_3$), de códigos CAS 628-39-7 e EC 211-042-6 (EINECS).

3.2. Metodologia de síntese e descrição do vazamento acidental dos vapores reacionais

Os pesquisadores encontravam-se a reproduzir um processo de síntese da literatura,¹ como um teste para trabalhos experimentais em curso, relativos ao Trabalho de Conclusão de Curso da aluna de graduação Cristal Martins. A metodologia seguida na preparação do dietil disseleneto é resumida no esquema 1.



Esquema 1 – Esquema da síntese de dietil disseleneto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeSeCH}_2\text{CH}_3$) realizada em banho de gelo e sob atmosfera de nitrogênio.

O problema aconteceu após a última etapa da reação, que consiste na adição de 10 mmol de bromoetano, em pequenas porções, sob banho de gelo e em atmosfera inerte. A adição do reagente demorou menos de 5 minutos. Houve mudança instantânea da cor do meio, o que sugere que a reação é rápida. A bibliografia seguida pelos pesquisadores aponta um tempo de reação de 1 h e um rendimento quantitativo.

O incidente aconteceu durante a remoção da agulha do septo. Este despreendeu-se do balão e os vapores escaparam do vaso reacional, enquanto o ar contaminava a mistura, antes sob atmosfera de N_2 e pressão positiva. Os pesquisadores referem que os vapores foram sugados pela exaustão da capela e jogados para cima, dado não terem sentido mais cheiro no laboratório. Na altura dos acontecimentos, eles consideraram o ocorrido como um inconveniente laboratorial, mas não mais do que isso, tendo permanecido no laboratório.

Embora o rendimento limite seja de 1 g de $CH_3CH_2SeSeCH_2CH_3$, é provável que parte do ânion disseleneto ainda não tivesse reagido quando do incidente. Com a entrada de ar o reagente forma imediatamente selênio vermelho elementar.² Já os organosselenetos embora reajam com diversos radicais e ozono na atmosfera, formando aerossóis e particulados, fazem-no mais lentamente, num período de várias horas.³

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada e a consulta a uma especialista nesse tipo de sínteses (Prof.^a Vanessa Nascimento, do GQO), não é provável que tenha ocorrido formação e liberação de CH_3CH_2SeH ou de H_2Se diretamente do meio reacional, nas condições experimentais utilizadas. O primeiro composto deve apresentar perigosidade semelhante à de $CH_3CH_2SeSeCH_2CH_3$.⁴ Já o segundo, seria muito mais perigoso.^{5,6} Apesar da elevada toxicidade de H_2Se , a sua fácil oxidação a selênio vermelho na superfície das membranas mucosas do nariz e da garganta⁷ contribui para que não sejam conhecidos relatos de acidentes com fatalidades.

3.3. Propriedades físicas de $CH_3CH_2SeSeCH_2CH_3$ ⁸

Trata-se de um líquido de cor vermelha, de densidade $1,23 \text{ g/cm}^3$ e que apresenta um ponto de ebulição elevado ($199,2 \text{ }^\circ\text{C}$, à pressão ambiente, e 85°C a 21 mmHg).⁹ Apesar da reduzida pressão de vapor ($0,489 \text{ mmHg}$)¹⁰ os seus vapores são facilmente detectados devido ao odor pungente, cheiro muito desagradável, característica de muitos compostos organosselênicos, particularmente os de cadeia curta. Os seus vapores são inflamáveis (ponto de fulgor de 22°C), devendo ser conservado abaixo de 5°C .¹¹ $CH_3CH_2SeSeCH_2CH_3$ apresenta um estado de oxidação -1, pouco comum, dado que os NOXs habituais são -2 (como Na_2Se , H_2Se , $(CH_3)_2Se$, etc.), 0 (Se elementar), +4 (SeO_2 , H_2SeO_3 , Na_2SeO_3) e +6 (H_2SeO_4 , Na_2SeO_4).

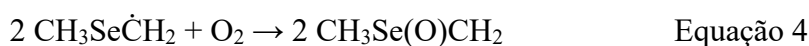
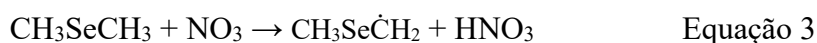
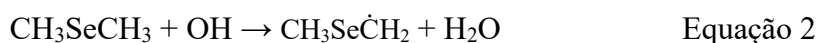
3.4. Propriedades químicas de CH₃CH₂SeSeCH₂CH₃

O dietil disseleneto, tal como outros selenetos orgânicos voláteis (dimetil seleneto, metil selenol e dimetil selenil sulfeto), é sensível à presença de ar,¹² sendo mais instável do que a maioria,¹³ e permanece no ambiente, como material particulado, por longos períodos.¹⁴ As formas orgânicas voláteis acabam por se transformar em aerossóis sólidos por meio de reações com oxidantes atmosféricos, mas o processo de transformação é complexo, podendo gerar espécies inorgânicas voláteis (as mais conhecidas são selênio elementar, seleneto de hidrogênio e dióxido de selênio) ou ainda material particulado. As espécies inorgânicas voláteis são muito instáveis na atmosfera e o seu tempo de vida é curto, transformando-se em material particulado.¹³

Segundo Ross, a reação de compostos organosselênicos com o oxigênio do ar resulta na formação de selenol e formaldeído,¹⁵ como exemplificado para CH₃SeSeCH₃ na equação 1. É ainda possível a repetição do processo de saída do grupo metil (obtem-se formaldeído) que resulta na formação do seleneto inorgânico H₂Se.



Os selenetos reagem com espécies atmosféricas (OH, NO_x ou O₃),^{16,17} sendo algumas delas radicais livres. Os principais processos relativos à formação de aerossóis são exemplificadas nas equações 2 e 3 para CH₃SeCH₃. Forma-se o radical CH₃SeĈH₂ que prossegue a sua reação com O₂ (Equação 4), formando o respectivo óxido.^{13,18} Por analogia com o enxofre, Wen e Carignan propuseram que esse óxido se pode transformar em espécies inorgânicas (Se, SeO₂ ou H₂Se) por uma série de reações de oxidação onde ocorre remoção dos grupos metil, de maneira análoga à equação 1.¹³



Um estudo relativo à oxidação ao ar de (CH₃)₂Se com O₃ e com as espécies radicais OH e NO₃ indica (CH₃)₂SeO como o principal produto no primeiro caso e uma proeminência de mecanismos de quebra da ligação Se–C, no segundo caso, resultando na formação do selenol

(CH₃SeH) e formaldeído (HC(O)H),¹⁹ por meio dos intermediários [CH₃Se(O)OH] e (CH₃)₂SeO. Reações semelhantes são esperadas para (CH₃CH₂)₂Se.

O tempo de vida na atmosfera das formas voláteis orgânicas de selênio é reduzido, limitando o seu transporte na forma gasosa através de distâncias muito grandes. Por exemplo, o tempo de vida do dimetil seleneto varia de minutos a algumas horas na presença de oxidantes atmosféricos (OH, NO₃ ou O₃).¹⁶ Com base em estudos QSAR com o modelo OPERA para a degradação abiótica (fotólise e hidrólise) com a espécie radicalar atmosférica OH,²⁰ os valores previstos para a constante de velocidade da decomposição de dietil disseleneto e dimetil disseleneto são de $2,62 \times 10^{-12}$ e $7,72 \times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, respectivamente,²¹ o que resulta em tempos limites de 18 h e 6 h, respectivamente. Devido à probabilidade de se transformarem em espécies inorgânicas mais estáveis de selênio, os compostos resultantes da degradação irão permanecer por longos períodos no ambiente.

3.5. Informações toxicológicas²²









As propriedades toxicológicas do dietil disseleneto são resumidas na Tabela 1. Existe perigo de toxicidade aguda, tanto na ingestão, como na inalação, e irritação à pele, se em contacto com ela, mas os riscos são de nível moderado, como se constata na Tabela A3 (em Anexo).

As espécies organosselênicas são tipicamente menos tóxicas que as espécies inorgânicas de selênio,²³ mas a informação disponível para o composto em causa é muito limitada, não havendo dados de toxicidade aguda por inalação em humanos. Apenas é referido que a inalação pode causar irritação dos pulmões e sistema respiratório, e mais algumas afirmações genéricas como a de que a sobre-exposição pode resultar em doença séria ou mesmo a morte,²⁴ ou ainda que sintomas de envenenamento podem ocorrer mesmo algumas horas depois, pelo que deve ser mantida observação médica durante pelo menos 48 h após o acidente.^{22b}

O composto mais semelhante é o dimetil disseleneto que apresenta mais dados relativos aos sintomas de sobre-exposição e que se acredita serem semelhantes, mas mais intensos devido à sua maior pressão de vapor. São eles: dor de cabeça, náusea e vômitos, tonturas e cansaço.²⁵

A um nível de exposição crónica/repetida poderá provocar danos aos órgãos e, tal como muitos compostos de selênio, pode ser considerado um veneno cumulativo.

Tabela 1 - Classes e categorias de perigos associados ao disseleneto de etila: pictogramas, palavras de advertência e frases de perigos, segundo o Sistema GSH.^{22e,22f}

Nome		CAS		EC	
Disseleneto de etila		628-39-7		211-042-6	
<i>Classe de Riscos</i>	<i>Categoria</i>	<i>Códigos</i>	<i>Frases de Risco</i>	<i>Pictograma</i>	<i>Palavra de advertência</i>
Toxicidade aguda	3	H301	Tóxico se ingerido		Perigo
Toxicidade aguda	3	H311	Tóxico se em contacto com a pele		Perigo
Irritante da Pele	2	H315	Causa irritação de pele		Aviso
Irritante dos olhos	2	H319	Causa séria irritação ocular		Aviso
Toxicidade aguda	3	H331	Tóxico se inalado		Perigo
Toxicidade específica para órgão alvo, exposição repetida	2	H373	Causa danos em órgãos através de exposição prolongada ou repetida		Aviso
Perigoso para ambiente aquático, risco agudo	1	H400	Muito tóxico para vida aquática		Aviso
Perigoso para ambiente aquático, risco crónico	1	H410	Muito tóxico para vida aquática e com efeitos duradouros		Aviso

Dada a possibilidade de transformação gradual do dietil disseleneto em aerossóis orgânicos secundários ou em material particulado por reação com o ar, e a plausível formação de selênio elementar, dióxido de selênio, seleneto de hidrogênio, e acetaldeído, é preciso ter em conta a toxicidade destes outros compostos quando exposto ao vazamento ou contaminação com dietil disseleneto. A descrição dos sintomas resultantes da inalação dos principais compostos de selênio e acetaldeído resultantes da decomposição atmosférica de dietil disseleneto é indicada na Tabela 2.

Por se tratar de um dos compostos de decomposição hipoteticamente formados, e o mais perigoso destes, vale a pena referir alguns valores relativos à toxicidade de H_2Se e a sua possibilidade de detecção através do olfato. O valor de 0,18 ppm ($0,7 \text{ mg/m}^3$) é indicado como a sua menor concentração tóxica.²⁶ Baseado em estudos de inalação aguda em humanos, o Instituto Estado-unidense de Segurança Ocupacional e Saúde (NIOSH) definiu 1 ppm como a concentração imediatamente perigosa para a vida ou saúde (IDLH),²⁷ e concentrações de 1,5 ppm são já consideradas intoleráveis devido a irritação ocular e nasal.^{28,29}

Apesar da perigosidade, ele é facilmente detectado, dado o intenso cheiro descrito como rábano podre.³⁰ Uma concentração de 0,3 ppm é, em média, facilmente detectada pelo odor.³¹ Embora o limite inferior de detecção registrado para o odor seja de 0,5 ppb ($0,0016 \text{ mg/m}^3$), para pessoas menos sensíveis ao cheiro ele chega a ser de 3 ppm, o dobro da concentração capaz de causar irritação nas vias respiratórias.²⁹

Tabela 2 - Possíveis produtos de decomposição de dietil disseleneto.

Produtos de decomposição	Limite Permitido de Exposição ³²		Sintomas resultantes da inalação aguda
	ppm	mg/m^3	
Aerossóis orgânicos secundários			Inflamação alérgica das vias respiratórias, com danos nas células epiteliais. ¹⁷
Acetaldeído	25	45	Dor de cabeça, náuseas e vômitos, visão desfocada, inconsciência, convulsões, edema pulmonar, espirros e tosse, respiração superficial. Os efeitos podem ser tardios. ³³
H_2Se	0,05	0,2	Sensação de queimadura, tosse e dor de garganta, irritação do trato respiratório e outros problemas associados (edema pulmonar, bronquite severa e pneumonia brônquica), náusea e vômitos, sabor metálico, bafo de alho, respiração difícil e cansaço. ^{5,34}
SeO_2			Dificuldade em respirar, irritação do trato respiratório e outros problemas pulmonares (edema pulmonar, espasmos brônquicos, bronquite persistente), náusea, vômitos, dores de estômago, pulso acelerado, pressão baixa e irritabilidade. ^{35,36} Reage com água das mucosas formando H_2SeO_3 e causa irritação severa.
$Se(0)$		0,2 ³⁷	Tonturas, fadiga, irritação das membranas mucosas e efeitos respiratórios. ³⁶

4. Usuários afetados pela exposição ao agente químico e sintomas apresentados

Foi possível determinar que alguns dos usuários do IQ foram afetados pelo vazamento, ou seja, não se tratou apenas de um incidente, mas de um acidente. Os nomes aqui indicados não correspondem a uma lista exaustiva, pois não foi possível identificar todos eles. Assim foi possível determinar que:

- A Sra^a Maria de Fátima Rodrigues Athanzio, que se situava no pátio do segundo piso (Xerox) relatou dores de cabeça, ardor de lábios e de boca/garganta e um ataque de tosse.
- A Prof^ª Christiane Beatrice Duyck (GQA), que se encontrava na sala 214, dando aulas, indicou que os que estavam presentes sentiram irritação no trato respiratório e das mucosas, que ela apresentou tonturas e ficou com dor de cabeça durante duas horas, e que melhorou depois, mas que a irritação do trato respiratório se prolongou por três dias. Relatou ainda que uma aluna da sua turma passou mal.
- A Prof^ª Rafaella Regina Alves Peixoto (GQA), que se encontrava no Lab. 310 do prédio anexo, dando aula prática relatou dor de cabeça nesse dia e durante a noite. Informou ainda que a sua aluna Adriani Mello de Souza Lima apresentou náuseas e vômitos, e que a sua colega Prof^ª Silvana Vianna Rodrigues lhe reportou ter tido náuseas.
- Embora não se tenha sentido mal, o Químico e Servidor Técnico Rafael Lopes Oliveira, que teve de se ausentar do Lab. 108 devido ao cheiro insuportável, relatou ter observado uma aluna descer amparada por outras duas pessoas.

Os sintomas apresentados pelas pessoas acima referidas incluem os esperados para sobre-exposição com um organosseleneto (dor de cabeça, náusea e vômitos, tonturas e cansaço) mas outros são mais característicos de produtos de decomposição (tosse intensa e prolongada, correspondente à irritação do trato respiratório, ardor nas mucosas) indicados na Tabela 2. É, por isso, provável a transformação do composto em aerossóis orgânicos, por reação com o ar, e a plausível formação de espécies inorgânicas voláteis, como selênio elementar. Numa primeira fase estes devem ser os principais produtos de decomposição, mas com o passar do tempo é de esperar que haja produção de dióxido de selênio a partir dos aerossóis, por ação de radicais atmosféricos. Não é possível descartar a presença de pequenas quantidades de seleneto de hidrogênio, mas este é altamente reativo no ar, sendo rapidamente oxidado a selênio elementar e água,¹⁴ mas se a inalação do mesmo ocorrer perto do local da sua formação essa transformação dar-se-á nas mucosas.⁷



a) Lab 111 visto da Xerox no 2º piso



b) Lab.111 visto do Lab 310



c) Lab. 310 visto da sala 214

Figura 1 - Fotos dos principais espaços atingidos pelo vazamento de dietil disseleneto do Lab 111.

5. Prestação de primeiros socorros: análise crítica das medidas tomadas

Embora as primeiras vítimas potenciais fossem os próprios pesquisadores, uma combinação de fatores terá contribuído para que estes não tenham sido afetados. A razão principal é a de usarem EPIs adequados. O rápido descarte do material reacional também contribuiu para uma rápida diminuição da concentração no Lab 111. Não houve, nesse momento, por parte dos pesquisadores, a percepção do grau de contaminação que ocorreria e de como se espalharia. Vale, por isso, realçar a importância dos pesquisadores avisarem qualquer ocorrência de segurança aos usuários de espaços vizinhos e à Direção do IQ, assim como de uma atempada e completa informação sobre o composto liberado.

A decisão de evacuar o prédio e a deslocação para o exterior das pessoas presentes foi uma importante medida, recomendada para intoxicações por inalação de selênio e compostos derivados, como pode ser confirmado na FISPQ do dietil disseleneto.²² No entanto, tal medida demorou a ser tomada, não houve uma ação concertada, ou uma sinalização de emergência, mas dependeu, amiúde, do posicionamento individual, tanto na saída do IQ, como no retorno. Não foi utilizado nenhum canal próprio para comunicação de emergências a todos os usuários do IQ, pois tal é inexistente. A informação circulou a partir da Direção para as Chefias Departamentais e informalmente através de redes sociais. Tais comportamentos não são inesperados tendo em conta a inexistência de um Plano de Contingência aprovado. Embora o *Manual de Gerenciamento de Resíduos Químicos da Universidade Federal Fluminense* (2016) possua uma seção intitulada §1.2 *Procedimento de Isolamento e Evacuação de Pessoas em Caso de Acidentes nos Laboratórios*, fica claro que o procedimento implica que ele é realizado por pessoal técnico capacitado para o efeito, que fará parte de uma equipe operacional. Assim, não foi criado, num primeiro momento, um perímetro de segurança, para proceder posteriormente à identificação do produto e tomada de decisão.

Um outro aspecto é a recomendação de que as vítimas de intoxicação por inalação sejam observadas por um médico, mostrando-lhe a FISPQ do produto, e/ou haja contacto com um centro de envenenamento. Nenhuma dessas ações foi desencadeada. Na verdade, não existe posto de saúde no campus do Valonguinho! A única informação complementar sobre atendimento médico disponibilizada nesse *Manual* é a de que em caso de mal-estar ou de acidente, os docentes ou servidores técnico-administrativos devem procurar atendimento médico junto à Coordenação de Atenção Integral à Saúde e Qualidade de Vida (CASQ): sme.das.casq@id.uff.br / 21 2629-5410.

6. Medidas de segurança

6.1. Precauções individuais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência

Os cuidados a ter no manuseio e em reações que envolvam esta substância estão descritos nas FISPQs dos fornecedores. Entre os principais cuidados a ter estão:

- usar equipamento de proteção individual,
- evitar respirar os seus vapores,
- assegurar uma ventilação adequada;
- evacuar as pessoas para áreas seguras, em caso de incidentes

Para além das orientações da FISPQ, os pesquisadores trabalhando com compostos de selênio devem seguir também as recomendações das organizações nacionais ou internacionais da área da saúde que se referem especificamente à exposição a esta classe de compostos químicos.^{38,39} Refere-se aqui uma lista de recomendações habitualmente encontrada na literatura de síntese de compostos organosselênicos:⁴⁰

- óculos de proteção fechados (com elástico) e proteção lateral,
- respirador de meia-face com filtro adequado para vapores orgânicos,
- sapatos fechados,
- luvas de nitrilo (ou reconhecidamente não permeáveis a organosselênico),
- touca descartável para cobrir os cabelos,
- jaleco,
- capela de exaustão de gases (CEG) contendo solução de NaOH a 50%,
- ventilação local,
- extintor de incêndio,
- detetor de fumo
- um kit de emergência para derramamentos acidentais (contendo areia ou vermiculita, bicarbonato de sódio, pá e vassoura)

Segundo o relato dos pesquisadores envolvidos, a reação decorria em capela de exaustão de gases, exclusiva para a reação, e estes estariam usando óculos de proteção, máscara, jaleco e luvas de nitrilo.

Foi possível constatar a circulação de ar junto ao local do acidente, proporcionada pela porta do laboratório e uma janela, ambas abertas, no alinhamento paralelo à área das CEGs.

O laboratório possui um número suficiente de extintores. Um deles encontrava-se colocado junto à capela e outro na entrada/saída do laboratório (figura 2).

As FISPQs são utilizadas na preparação dos experimentos, mas são exclusivamente utilizadas na sua versão eletrônica, não estando imediatamente disponíveis em papel, em uma pasta para o efeito, em caso de necessidade de utilização emergencial para qualquer utilizador do laboratório. Durante a reação, as condições do experimento são afixadas na capela. No caso de reações prolongadas, eventualmente não acompanhadas, são igualmente assinaladas as ações a executar emergencialmente.

Durante a auditoria ao Lab 111 não foi observada, ou referida pelos pesquisadores, a presença de alguns dos itens acima indicados, nomeadamente o uso de touca, a utilização de soluções neutralizadoras na capela, ou a existência de um kit de emergência para derrames acidentais.

Foi possível constatar que o vidro da capela se encontrava quebrado, e foram referidos alguns problemas de exaustão do sistema de capelas, que serão discutidos num ponto específico.

De uma forma geral, o procedimento dos pesquisadores teve em conta as precauções para proteção individual, mas, num primeiro momento, não houve comunicação da ocorrência aos demais membros da comunidade. Isso contribuiu, certamente, para que alguns dos usuários do IQ tenham sido expostos à ação tóxica dos compostos de selênio.



Figura 2 – Extintores posicionados junto à capela (imagem da esquerda) e junto à saída do laboratório (imagem à direita)

6.2. Precauções ambientais

Os compostos organosselênio são perigosos para o meio ambiente. Em particular são muito tóxicos para os seres vivos do meio aquático, seja quando a exposição é aguda ou crônica. As precauções a seguir para estes compostos incluem:

- evitar o prolongamento do vazamento se for seguro fazê-lo;
- não permitir que o produto entre na canalização;
- não descartar para o ambiente.

Logo após o vazamento acidental, e de acordo com a descrição das suas ações na entrevista e segundo informação suplementar de outros usuários do IQ, a preocupação mais imediata dos pesquisadores foi o descarte do material contido no vaso reacional em uma bombona adequada para os rejeitos desta classe, não tendo havido contacto com a canalização.

6.3. Capelas de Exaustão de Gases (CEG)

As reações com compostos organosselênicos são efetuadas em capelas de exaustão de gases, dada a natureza volátil dos mesmos, odor pungente e desagradável, e, por vezes, elevada toxicidade. Reconhecendo que a pesquisa experimental em Química comporta riscos que lhe são inerentes, as capelas de exaustão de gases representam um tipo de EPC cuja ação é crítica no caso de liberação acidental. Uma exaustão adequada, comprovada pela realização de inspeções periódicas realizada por técnicos capacitados, a existência de medidas complementares, como a capacidade incorporada de filtros de carvão ativo, lavagem de gases, ou a presença de base forte neutralizadora, e a realização de ações de manutenção programada são essenciais para assegurar a contenção e encaminhamento dos gases de forma a minimizar os riscos de saúde dos usuários do IQ.

Em visita ao laboratório foi possível avaliar a atuação da capela de exaustão de gases utilizada na síntese do dietil disseleneto. Foi também aplicado um questionário referente à parte de uma *Lista de verificação de inspeção de segurança*, desenvolvida pela CBio-IQ, que se refere a *Exaustores e Ventilação*. As questões e as respostas dos membros do grupo são apresentadas na Tabela 3 (a itálico as observações da equipe auditora).

O sistema de exaustão é composto por 3 capelas em linha, com posição simples do vidro (subido ou descido). A capela utilizada na reação foi a do meio (Figura 3). Ela apresenta um vidro partido, o que impede a correta vedação dos vapores liberados. No entanto, dado que só possui duas posições e tem de permanecer aberta para ser operada, é maior o risco de que um vazamento

se faça para fora da capela. A terceira capela não está em uso, devido a problemas do motor, sendo utilizada para guardar um banho e outros materiais. Os usuários do Lab 111 taparam a saída de ar dessa capela para evitar o retorno da exaustão, mas trata-se de um remendo pouco eficaz (Figura 4), o que não é ajudado por essa capela poder ser deixada aberta. É também possível observar um remendo, com fita durex, feito na tubuladura de saída do sistema de capelas, com a finalidade de minimizar a exaustão de gases para o próprio laboratório; situação perigosa, ineficaz e inadequada.

Tabela 3 - Questionário da avaliação de exaustores e ventilação

Questão	Resposta
A. Possui capela de exaustão de gases (CEG)?	Sim
B. O exaustor opera normalmente	Não
C. O sistema de alarme da CEG está habilitado?	Não
D. O fluxo de ar da CEG está desobstruído? Não desordenada, respeitando uma distância de 15 cm da entrada, com itens grandes em blocos e área defletora desobstruída (passagem de ar por baixo do bloco é possível)?	Sim. <i>A capela estava vazia</i>
E. A capela não é usada para armazenamento (a menos que seja designada para isso e esteja assinalado)?	Não. <i>Capela 3 é usada mas sem essa sinalização.</i>
F. A capela possui coletor de gases adequado para eliminar gases ou fumos perigosos quando estes são criados?	Não
G. A capela de exaustão possui exaustor especial, com canalização adequada para lavagem, em caso de trabalhos de alto risco (ácidos perclórico ou fluorídrico, ou radioisótopos)?	Não. Esses ácidos não são utilizados <i>Não pode ir para descarte na canalização</i>
H. As bombas de vácuo ventitam para o sistema de exaustão?	<i>n.a.</i> usa equalizador (bexiga com N ₂).
I. A capela de exaustão é operada e mantida com as janelas fechadas?	Sim <i>Observado um vidro quebrado</i>
J. Existe uma tomada de ar exterior suficiente para suprir o ar sugado pelas capelas (renovação do ar)? Há fortes correntes de ar em portas fechadas	Não. A sucção da capela é reduzida
K. É realizado teste periódico às CEGs? É realizado ensaio de certificação anual?	Não. Não.
L. O grupo/departamento/instituto tem técnicos capacitados que realizam testes periódicos nas capelas para detectar eventuais problemas e oferecer um feedback de como corrigi-lo?	Não
M. Existe um registro geral das avaliações, certificação e ocorrências das CEGs?	Não



Figura 3 - Capela onde decorreu a reação mostrando as duas posições disponíveis para o posicionamento da janela: aberta (cimo, à esquerda), fechada (cimo, à direita); e exaustão no teto da capela (imagem em baixo).

Obs – As bombonas colocados acima das capelas estão vazias.



Figura 4 - Capela sem exaustão ligada em série às restantes: ocupada com materiais (cimo, à esquerda), remendo com fita durex no tubo de saída da exaustão (cimo, à direita); e remendo com cartão na saída da exaustão no teto da capela (imagem em baixo, com detalhe no canto inferior direito).

A parte externa da exaustão também apresenta problemas. O diâmetro de saída é estreito, a tubagem vai do térreo ao telhado (Figura 5) e não há motor de reforço na saída (Figura 6), o que aumenta a perda de carga na tubagem e a desaceleração do gás. Refira-se, por comparação, que nas figuras 5 e 6 é possível observar a exaustão de bombas do quarto piso, que apresentam tubuladura de maior diâmetro, com motor de reforço na saída e proteção contra intempérie.

Embora a exaustão das capelas esteja a funcionar, as deficiências já assinaladas e as próprias respostas dos pesquisadores permitem-nos afirmar que a exaustão das mesmas é insuficiente para garantir a segurança dos usuários do Lab 111 e, indiretamente, dos demais usuários do IQ. Assim, não é possível excluir a possibilidade de alguma fuga para o laboratório e, por sua vez, para o exterior, através da porta e janela, dado que a circulação de ar assim a favorece. O fato do forte cheiro ter sido sentido em um laboratório vizinho (108) e os sintomas apresentados pela Sr.^a Maria de Fátima, quase de imediato após o vazamento, suportam esta via de escoamento. Por outro lado, o fato de os gases de selênio serem mais pesados do que o ar e a reduzida velocidade com que estes devem chegar à saída no telhado fazem com que os vapores não se afastem e possam retornar para a atmosfera do IQ, em particular na zona dos pátios internos e junto às entradas, inclusive para o prédio anexo, dado que os laboratórios virados para o prédio principal apresentam as janelas abertas. Há também a possibilidade de fugas através da tubagem, dado que esta apresenta danos na única fixação, localizada no 2º piso.

Independentemente da circulação do vapor do organosseleneto se ter dado pela exaustão da capela até ao telhado ou ser proveniente do interior do laboratório, as pessoas que mais sofreram com a sua presença são as que podem receber a contaminação pelas duas vias. Por exemplo, do local da Xerox, onde se encontrava a Sr.^a Maria de Fátima, é possível ver a saída do Lab 111, dado darem para o mesmo pátio, ao mesmo tempo que esse pátio aberto receberá mais facilmente o retorno do gás expulso pela tubulação. A mesma leitura pode ser feita para o Lab. 310 do prédio anexo, cujas janelas permaneceram abertas durante a aula e estão viradas para as janelas do Lab 111 (Figura 1).

Para reações com vapores ou gases densos e tóxicos é necessário o uso de filtros de gases, com carvão ativo, ou sistemas de lavagem de gases (esta água não pode ser descartada na canalização devido à sua elevada toxicidade para os seres vivos do meio aquático). Nas circunstâncias observadas, as capelas não têm condição para continuarem a ser utilizadas neste tipo de sínteses, ou em outras que envolvam formação de vapores tóxicos, uso de solventes voláteis tóxicos, ou de ácidos e bases que podem ser corrosivos ou apresentar liberação de vapores.

Os problemas identificados exigem manutenção urgente das capelas. Recorde-se a obrigatoriedade de certificação anual das CEGs por determinação do Ministério da Saúde e das Normas Internacionais (EN 14175 e ASHRAE Std 110-1995).⁴¹ Outros aspectos relevantes incluem a determinação de se há fugas ao longo do tubo e da velocidade final (m/s) para os vapores

à saída do duto de exaustão no telhado. As ações de inspeção e manutenção preventiva devem ser realizadas por pessoal técnico capacitado para essas ações, sejam da UFF ou externas.



Figura 5 – Tubulação externa da exaustão das capelas para saída no telhado.

Obs – A tubulação na vertical está presa apenas no suporte do segundo piso, por meio de uma anilha enferrujada e quebrada.



Figura 6 – Vista do Telhado onde está assinalada a tubulação da exaustão do Lab 111 (a verde) e de sistemas do quarto piso (a rosa), com detalhes das respectivas áreas.

7. Conclusões

Com base nas deficiências acima assinaladas, conclui-se que o sistema de exaustão das capelas do Lab 111 não garante as condições de segurança para a realização da reação química que foi ensaiada. Mais ainda, as condições de segurança não podem ser garantidas para o uso de compostos ou em reações que originem a libertação de gases ou vapores tóxicos. A retomada dessas reações requer a correção das não-conformidades detectadas e a avaliação do sistema de exaustão por um técnico habilitado.

O uso da CEG sem as condições adequadas foi o que gerou a extensão do incidente, a ponto de que este se transformasse em acidente. Embora um vazamento químico seja um risco inerente à atividade de pesquisa química, tanto os pesquisadores como a responsável do grupo de pesquisa não podem ser isentos de responsabilidades, por conhecerem as condições operacionais inadequadas do sistema de exaustão e a toxicidade dos compostos de selênio. Os detalhes que foram observados, como o vidro partido, a saída mal fechada, e o remendo inadequado na tubagem, demonstram esse conhecimento; indicando que os riscos foram assumidos.

O fato de os pesquisadores não terem associado um vazamento já significativo com a falta de condições da CEG acentuou o problema de contaminação. Realce-se a importância de reportar atempadamente qualquer incidente, dando prioridade aos que possam vir a ser mais atingidos pelo mesmo e às entidades responsáveis pelas decisões a tomar. O laboratório deve também dispor de um registro de ocorrências, de *incidentes*, de *quase acidentes* e de *acidentes*, para que possa ser utilizado na implementação de uma cultura de biossegurança e como apoio a inspeções e auditorias internas e externas.

É recomendável que todos os usuários do Lab 111, eventuais visitantes e os laboratórios vizinhos sejam informados antes de se começarem reações que envolvam maior periculosidade ou substâncias mais tóxicas. É também da responsabilidade dos pesquisadores envolvidos que as FISPQs dos compostos utilizados estejam disponíveis quando do início da reação, para garantir que a informação de biossegurança seja transmitida imediatamente em uma emergência.

A falta de acesso do pessoal de vigilância ao interior do IQ, fora do horário de funcionamento, assim como do acesso aos próprios laboratórios, faz com que a prática relatada de deixar reações sem supervisão durante a noite seja um risco acrescido de incidentes e de danos ao patrimônio, pois ninguém pode intervir em uma emergência. Devem ser encontradas soluções efetivas, para que tais situações possam ser permitidas.

O encerramento do laboratório no dia do acidente, sem que algum órgão operacional ou decisional do IQ pudesse a ele ter acesso foi uma falha de segurança, mas não é, infelizmente incomum. Há a necessidade urgente de criar um claviculário, com chaves de **todos** os espaços físicos, edificados ou não, que dependam da administração do Instituto de Química.

A retoma da utilização do sistema de exaustão de gases deve ser precedida das necessárias obras de reparo e manutenção, seja nas capelas, motores, tubagens e saída no telhado, assim como de avaliação por técnico habilitado. Após tais medidas, deve ser mantida a prática de inspeção periódica e certificação anual, sendo devidamente assinaladas, em um registro, as datas de tais operações. A realização de autoinspeções periódicas é um cuidado fundamental a implementar nos laboratórios de pesquisa, com vista à melhoria gradual das condições de biossegurança.

A situação detectada nas capelas do Lab 111 não é certamente uma exceção no IQ. Deve ser requerida a apresentação dos comprovantes de manutenção preventiva anual aos responsáveis dos laboratórios, pois tal procedimento é obrigatório.

Outros erros nos procedimentos de segurança aqui indicados não podem ser atribuídos ao grupo de pesquisa, na medida que têm de ser atribuídos a toda a Unidade e requerem ações concertadas entre os usuários, a CBio-IQ, a Direção, a UFF e entidades operacionais que venham a ser criadas. Esses assuntos não serão mais discutidos neste relatório, e serão motivo, a breve trecho, de uma análise da CBio-IQ, de que resultará uma proposta, elencando as ações a serem tomadas consideradas mais urgentes.

Anexo - Normativas seguidas para a classificação de riscos (GHS)

A classificação de perigo utilizada foi a do Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, da ONU (GHS), dado que a legislação em vigor no Brasil assim o indica. Entre a legislação mais pertinente refira-se:

- a Norma Regulamentadora nº 26 do Ministério do Trabalho e Emprego (NR26/2011; Portaria nº 229, de 24 de maio de 2011) para a classificação de perigos para a segurança e a saúde dos trabalhadores e a sua indicação nas FISPQs.
- A Norma Brasileira ABNT NBR 14725 de 26 de agosto de 2009, em particular as suas partes 2 (Sistema de Classificação de Perigo e 4 (FISPQ) intitulada *Produtos químicos – Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente*, e a emenda de 13 de junho de 2019 da Parte 2 e a correção de 26 de janeiro de 2010 da Parte 4.

Pictogramas GHS

Os pictogramas GHS e as frases de perigo (H) e de precaução (P) foram obtidas a partir da mais recente versão do Sistema de Harmonização Global publicada pelas Nações Unidas (2021). A codificação dos pictogramas de perigo foi retirada diretamente da tabela A3.4.1 no Anexo 3 da referida publicação, que se transcreve abaixo.










Code	Hazard pictogram	Symbol
GHS01		Explosion
GHS02		Flame
GHS03		Flame over circle
GHS04		Gas cylinder
GHS05		Corrosion
GHS06		Skull and crossbones
GHS07		Exclamation mark
GHS08		Health hazard
GHS09		Environment

Tabela A1 - Pictogramas do Sistema GHS conforme Tabela A3.4.1 do Anexo 3 em Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 9th revised edition, United Nations, 2021.

Classes e categorias de perigos com pictogramas, frases de perigo e de advertência

(figuras A1 a A3 e Tabelas A2 e A3 transcritas de W. M. Wallau, J. A. dos Santos Júnior, *O Sistema Globalmente Harmonizado de Classificação e Rotulagem de Produtos Químicos (GHS) – Uma Introdução para sua Aplicação em Laboratórios de Ensino e Pesquisa Acadêmica*, Quím. Nova, 2013, 36(4), 607-617).



Figura A1 – Pictogramas de perigo utilizadas no GHS

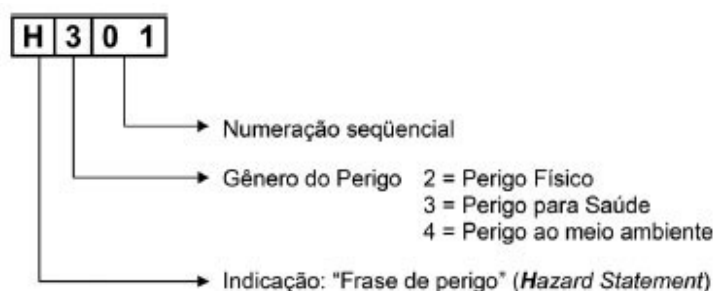


Figura A2 – Codificação das frases de perigo no GHS

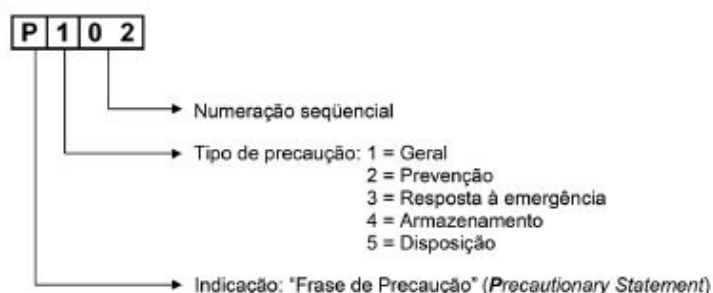






































Figura A3 – Codificação das frases de precaução no GHS

Tabela A2 - Classes e categorias de perigos físicos com pictogramas, palavras de advertência e frases de perigo

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

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

Tabela A3 - Classes e categorias dos perigos para a saúde humana com os pictogramas, palavras de advertência e frases de perigo atribuídas.

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”.

9. Bibliografia

- ¹ - a) A. Krief, M. Derock, Condition-Driven Selective Syntheses of Dialkyl Diselenides Involving Elemental Selenium and Sodium Borohydride, *Synlett*, 2005, (6), 1012-1014; b) A. Krief, M. Trabelsi, W. Dumont, M. Derock, Conditions-Driven Selective Synthesis of Selenides and Selenols from Elemental Selenium, *Synlett*, 2004, (10), 1751-1754.
- ² - C. H. Mathewson, The selenides of sodium, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, 29(6), 1907, 867-880.
- ³ - Z.-Q. Lin, Fate of biogenic volatile Se in the atmosphere in *Encyclopedia of Ecology*, 2008, 3700-3705.
- ⁴ - Landolt-Börnstein Substance / Property Index, European regulations regarding ethaneselenol (C₂H₆Se, CAS 593-69-1), 2009, em https://lb.chemie.uni-hamburg.de/static/RN/1_592-41-6%20...%20594-53-6.php?content=law/101/jx6gHjKl#246.
- ⁵ - <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen-selenide#>
- ⁶ - <https://haz-map.com/Agents/516>.
- ⁷ - L. Friberg, G. R. Nordberg, V. B. Vouk, *Handbook on the toxicology of metals*. New York, NY: Elsevier North Holland, 1979, p. 568.
- ⁸ - https://www.guidchem.com/encyclopedia/diethyldiselenide-dic298795.html#id_-1413089314
- ⁹ - https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB2268884.htm
- ¹⁰ - <https://www.chembk.com/en/chem/Diethyldiselenide>
- ¹¹ - Dados obtidos do Portal GuideChem em: <https://www.guidchem.com/encyclopedia/diethyldiselenide-dic298795.html#msds>.
- ¹² - MOCVD, CVD & ALD Precursors, Strem Chemicals, 2009.
- ¹³ - H. Wen, J. Carignan, *Reviews on atmospheric selenium: emissions, speciation and fate*, *Atmos. Environ.*, 2007, 41, 7151-7165.
- ¹⁴ - Toxicological profile for selenium, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, september 2003, em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html>
- ¹⁵ - H. B. Ross, Atmospheric selenium. CM-66, Institute of Meteorology, Stockholm University, 1984.
- ¹⁶ - R. Atkinson, S.M. Aschmann, D. Hasegawa, D., E. T. Thompsom-Eagle, W. T. Frankenberger, *Kinetics of the atmospherically important reactions of dimethyl selenide*, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24, 1326-1332.
- ¹⁷ - C. M. Sabbir Ahmed, Y. Cui, A. L. Frie, A. Burr, R. Kamath, J. Y. Chen, A. Rahman, T. M. Nordgren, Y.-H. Lin, R. Bahreini, *Exposure to Dimethyl Selenide (DMSe)-Derived Secondary Organic Aerosol Alters Transcriptomic Profiles in Human Airway Epithelial Cells*, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, 53(24), 14660-14669.
- ¹⁸ - D. G. Musaev, Y. V. Geletii, C. L. Hill, Theoretical studies of the reaction mechanisms of dimethylsulfide and dimethylselenide with peroxyxynitrite, *J. Phys. Chem.*, 2003, 107, 5862-5873.
- ¹⁹ - R. M. Rael, E. C. Tuzaon, W. T. Frankenberger, *Gas-phase reactions of dimethyl selenide with ozone and the hydroxyl and nitrate radicals*, *Atmos. Environ.*, 1996, 30, 1221-1232.
- ²⁰ - a) https://comptox.epa.gov/dashboard/calculation-details?model_id=29&search=60853;
b) <https://comptox.epa.gov/dashboard-api/ccdapp1/qmrfdata/file/by-modelid/29>.
- ²¹ - a) <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical/env-fate-transport/DTXSID40221237>;
b) <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical/env-fate-transport/DTXSID50608535>.
- ²² - Informações recolhidas com bases em diversas FISPOs, no site da Pubchem e da nomeadamente em:
a) <https://static.cymitquimica.com/products/3B/pdf/sds-D4715.pdf>;
b) <https://www.strem.com/catalog/v/34-0380/>;
c) <https://www.trc-canada.com/prod-img/MSDS/D444318MSDS.pdf>;
d) https://aksci.com/sds/7651AL_SDS.pdf;
e) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diethyl-diselenide>;
f) <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/11714>.
- ²³ - U. Karlson, W. T. Frankenberger, *Volatilization of selenium from agricultural evaporation pond sediments*, *Sci. Total. Environ.*, 1990, 92, 41-54.
- ²⁴ - https://aksci.com/sds/7651AL_SDS.pdf
- ²⁵ - a) <https://www.alfa.com/en/msds/?language=PT&subformat=CLP1&sku=68119>;
b) <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/aldrich/328502>.
- ²⁶ - R. F. Buchan, *Occup. Med.*, 1947, 3, 439-456.
- ²⁷ - <https://www.cdc.gov/niosh/idlh/7783075.html>.

- ²⁸ - H. C. Dudley, J. W. Miller, *Toxicology of selenium. VI. Effects of subacute exposure to hydrogen selenide*, J. Ind. Hyg. Toxicol., 1941, 23(10), 470-477.
- ²⁹ - J. H. Ruth, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1986, 47(3), A142-A151.
- ³⁰ - a) NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards & Other Databases CD-ROM. Department of Health & Human Services, Centers for Disease Prevention & Control. National Institute for Occupational Safety & Health. DHHS (NIOSH) Publication No. 2005-151 (2005); b) Rábano é uma raiz e a designação vulgar de plantas do género Brassica da família das Crucíferas.
- ³¹ - R. J. Lewis Sr. (ed), *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 11th Edition, Wiley-Interscience, Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. 2004., p. 1989
- ³² - <https://www.dir.ca.gov/title8/ac1.pdf>
- ³³ - <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/sds/sial/402788>
- ³⁴ - G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, *Handbook on the Toxicology of Metals* (Vol. 1), 4th ed., Academic Press, Burlington (MA), 2015, p. 1193.
- ³⁵ - Toxicological profile for selenium, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Division of Toxicology, Atlanta (GA), Setembro de 2003, p. 32 em <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp92.pdf>
- ³⁶ - <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxFAQs/ToxFAQsDetails.aspx?faqid=152&toxid=28>.
- ³⁷ - Relativo ao ar do local de trabalho para um turno de 8 h, segundo a OSHA (The Occupational Safety and Health Administration).
- ³⁸ - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Toxicological Profile for Selenium* (Update). Public Health Service, Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. (1996).
- ³⁹ - U.S. Environmental Protection Agency. *Integrated Risk Information System (IRIS) on Selenium and Compounds*. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. (1999).
- ⁴⁰ - D. Puthran, B. Poojary, N. Purushotham, *Org. Prep. Proced. Int.*, 2019, 51, 375-380.
- ⁴¹ - a) EN 14175 - Requirements for Fume Cupboards, European Standards ; b) ASHRAE Std 110-1995 – Method of Testing Performance of Laboratory Fume Hoods, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning.