



## EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL A CIANETOS – UMA BREVE REVISÃO

Cyro Hauaji Zacarias<sup>1</sup>

### RESUMO

O cianeto é uma substância química altamente tóxica formada por um átomo de carbono e um átomo de nitrogênio, constituindo a molécula ionizada CN<sup>-</sup>. Dentre os compostos de cianeto, o ácido cianídrico (HCN) é considerado o mais perigoso do ponto de vista ocupacional por estar presente no ar e oferecer risco de inalação. Dentre as atividades ocupacionais passíveis de exposição a cianeto, a galvanização é a mais citada nos estudos encontrados na literatura, embora outros segmentos industriais importantes tenham surgido como potenciais fontes de exposição. Os efeitos observados são principalmente alterações da tireóide e efeitos sobre o sistema nervoso central.

**Palavras-chave:** cianeto, toxicologia ocupacional

### Abstract

Cyanide is a highly toxic chemical formed by a carbon atom and a nitrogen atom constituting the CN<sup>-</sup> molecule. Among the cyanide compounds, the hydrogen cyanide (HCN) is considered the most dangerous in terms of occupational exposure due to its presence in the air and consequently risk of inhalation. Among the activities subject to occupational exposure to cyanide electroplating is the most cited in studies of the literature but other important industrial sectors have emerged as potential sources of exposure. The observed effects are mainly thyroid dysfunction and effects on the central nervous system.

### 1. INTRODUÇÃO

Cianetos compreendem uma ampla variedade de compostos de diversos graus de complexidade, todos contendo um grupamento CN<sup>-</sup>. Apesar de tantas formas químicas de cianeto, o íon CN<sup>-</sup> é o agente tóxico primário. O ácido cianídrico (HCN) é um líquido volátil sem cor e com odor característico de amêndoas amargas e é a principal forma na qual o cianeto está presente na atmosfera. Sendo assim, o HCN representa o maior interesse para

---

<sup>1</sup> Biomédico, Mestrando em Toxicologia e Análises Toxicológicas FCF-USP. E-mail: cyro@usp.br



toxicologia ocupacional oferecendo risco de exposição de trabalhadores através da inalação.

O cianeto pode ser absorvido após inalação, exposição oral ou dérmica. A absorção pulmonar é a mais eficiente, sendo os efeitos quase que imediatos e mais intensos se comparados com a via gastrointestinal (ATSDR, 2006; IPCS INCHEM HOME, 2004). O cianeto, após absorvido, alcança rápida e uniformemente diversos tecidos e esta distribuição se dá, principalmente, através dos eritrócitos, com uma proporção consideravelmente menor sendo transportada dissolvida no plasma.

A biotransformação se dá principalmente no fígado, onde o cianeto é convertido em tiocianato através de uma reação catalisada pela enzima rodanase ou tiosulfato sulfotransferase (EC 2.8.1.1). A reação consiste na transferência de um átomo de enxofre do tiosulfato para o íon  $CN^-$ , sendo a fonte primária de enxofre os aminoácidos metionina e cisteína (HAQUE; BRADBURY, 1999; AZEVEDO e CHASIN, 2004). A maior estabilidade do tiocianato, comparado ao cianeto, o torna mais adequado para fins de biomonitoramento, no entanto, é preciso estar atento para os fatores interferentes oriundos de exposições extra-ocupacionais como tabagismo e alimentação (SANTOS et al., 1990).

O cianeto é uma substância altamente tóxica. Ao entrar na célula tem a capacidade de interromper a cadeia respiratória através do bloqueio da enzima citocromo oxidase, causando anóxia celular (HODGSON, 2004). O sistema nervoso é um dos primeiros alvos da toxicidade do cianeto devido a sua grande necessidade de energia aeróbia e baixa capacidade anaeróbica (KAMENDULIS et al, 2002). Segundo Manzano (2006), o produto da biotransformação do cianeto, tiocianato, tem a propriedade de competir com o iodo pela proteína transportadora, diminuindo a captação do mesmo na glândula tireóide e conseqüentemente inibindo a produção dos hormônios tireoideanos.

A inalação de concentrações suficientes de HCN pode rapidamente causar a morte, característica utilizada nas câmeras de gás para execução (ATSDR, 2006). Uma concentração fatal média para humanos foi estimada em 546 ppm de ácido cianídrico após 10 minutos de exposição, embora muitos casos de morte tenham sido relatados em concentrações mais baixas (ATSDR, 2006).



A exposição humanos a níveis elevados de HCN causa um breve estágio de estimulação do sistema nervoso central (SNC) seguida de depressão, convulsões, coma e, em alguns casos, morte, enquanto que a exposição a doses não-letais por tempo indeterminado permite a observação de sintomas como tontura, respiração ofegante, entorpecimento e dores de cabeça (ATSDR, 2006). Exposição crônica a baixas doses está relacionada com distúrbios neurológicos e disfunção da glândula tireóide, que já foram citados em estudos epidemiológicos em trabalhadores expostos cronicamente (IPCS, 2006).

Esta revisão teve como objetivo elaborar um levantamento das atividades ocupacionais relacionadas com exposição ao ácido cianídrico ou a outros tipos de cianetos, e realizar uma breve análise dos efeitos observados em tal exposição.

## **2. ATIVIDADES OCUPACIONAIS RELACIONADAS COM EXPOSIÇÃO A CIANETO**

O cianeto é utilizado em vários segmentos industriais, tais como: extração e refino de metais preciosos (ouro, prata etc.), indústrias metalúrgicas e em eletrodeposição de metais (galvanoplastia), disposição eletrolítica de revestimentos metálicos (cobre, zinco, cádmio etc.), tratamentos térmicos de aços, síntese de produtos químicos inorgânicos e orgânicos, aditivos especiais e fabricação de plásticos (FIGUEREDO & TRAPÉ, 2007).

De acordo com Pombo & Dutra (2008), usinas de minérios auríferos utilizam cianeto como agente lixiviante em seu processo. No processo de extração de ouro, o minério é retirado em sua forma bruta da jazida e em seguida é conduzido para sofrer beneficiamento através da lixiviação, etapa em que o ouro é solubilizado através da percolação de solução de cianeto de sódio e então submetido a um filtro de carvão ativado onde fica retido. Calcula-se que na extração de ouro, para cada tonelada de minério, consuma-se 250 gramas de cianeto para dissolução do ouro nele presente (CAHETÉ, 1998).

A galvanoplastia, descrita na maioria dos estudos de exposição ocupacional a cianetos, é um processo no qual a finalidade é dar revestimento em peças de metal para proteger as mesmas contra ferrugem e corrosão, mudar a aparência e reduzir a resistência elétrica no contato, ser base para operações de soldagem, fornecer isolamento elétrico e melhorar a resistência ao desgaste abrasivo. De acordo com Burgess (1997), os sais de



cianeto estão relacionados com os principais riscos químicos existentes na área de galvanoplastia. São utilizados no desengraxe eletrolítico, etapa que antecede a eletrodeposição de metal e faz parte do processo de limpeza para remoção de óleos, graxa e impurezas das peças. A solução cianídrica contida nos banhos de desengraxe forma, com facilidade, gás cianídrico em contato até com o gás carbônico existente no ar atmosférico que, dependendo da concentração, pode ser letal (FIGUEREDO, 2008).

Outra atividade que tem sido recentemente apontada como possível fonte de exposição ocupacional a cianetos é o processamento de mandioca. As mandiocas utilizadas na produção de farinha, tapioca e outros derivados, como a *Manihot esculenta*, Crantz, apresentam elevada toxicidade devido à presença de glicosídeos cianogênicos. Tais compostos, durante o processamento da mandioca, são degradados e liberam ácido cianídrico no ambiente, oferecendo risco aos trabalhadores assim como aos habitantes e população vizinha à indústria. Para a CETESB (2002), não há dúvida com relação aos riscos desta exposição.

### 3. EFEITOS OBSERVADOS EM ESTUDOS DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL A CIANETO

De acordo com a literatura, as doses necessárias para causar efeitos crônicos são muito menores do que as doses necessárias para causar os sintomas relativos ao SNC, que são típicos de exposições agudas. Dentre os efeitos crônicos mais citados está a alteração da glândula tireóide, sendo que alguns estudos mostram alterações bioquímicas e hematológicas em trabalhadores expostos, porém as evidências são menos consistentes se comparadas com alterações tireoideanas.

Os sintomas característicos de efeito sobre SNC como tontura, sonolência e dor de cabeça são citados com frequência nos estudos de exposição ocupacional a cianetos (GHAWABI et al., 1975; CHANDRA et al., 1980; CHANDRA et al., 1988). Em uma pesquisa, 36 trabalhadores de uma indústria de recuperação de prata foram avaliados quanto à exposição a níveis excessivos de cianeto por meio de exames físicos, estudos laboratoriais e questionários. O único dado quantitativo de concentração de cianeto no ar foi proveniente de uma medida de 24h um dia após a fábrica ter sido fechada, e o valor foi de 17 mg/m<sup>3</sup>. Os dados do questionário mostraram que durante o período de atividade



havia uma alta prevalência de sintomas tais como dispnéia, síncope, dor no peito e fadiga, os quais são condizentes com reações tóxicas agudas ao cianeto (BLANC et al., 1985). A interação entre o íon  $CN^-$  e a enzima citocromo oxidase certamente é o mecanismo envolvido nos efeitos citados acima, pois resulta no bloqueio da cadeia respiratória no interior das células e conseqüente comprometimento das mais diversas funções celulares.

Um estudo sobre avaliação da exposição a cianeto e efeito tireoideano foi conduzido em uma indústria de galvanoplastia. Nele, 35 trabalhadores não-fumantes foram submetidos à análise de tiocianato sérico e de hormônios tireoideanos (T3, T4 e TSH), sendo os resultados comparados com um grupo controle. A concentração sérica média de tiocianato (316  $\mu\text{mol/L}$ ) foi significativamente ( $P < 0,01$ ) maior no grupo exposto comparado ao grupo controle (90,8  $\mu\text{mol/L}$ ). Quanto aos hormônios tireoideanos, foi observada, no grupo exposto, uma diminuição nos níveis de T3 (0,572  $\mu\text{g/L}$ ) e T4 (38,1  $\mu\text{g/L}$ ) e um aumento nos níveis de TSH (2,91 mU/L) em relação ao grupo controle (T3: 1,11  $\mu\text{g/L}$ ; T4: 60,9  $\mu\text{g/L}$  e TSH: 1,2 mU/L). Os autores sugeriram que as alterações nos níveis de hormônios tireoideanos observadas em trabalhadores expostos ocupacionalmente ao cianeto seriam indicativo de função tireoideana prejudicada (BANERJEE KK et al., 1997).

O mecanismo de ação envolvido nesse efeito difere no sentido de que a glândula tireóide é afetada pela presença de tiocianato, o principal metabólito do cianeto. Como citado anteriormente, o tiocianato tem a capacidade de competir com o iodo pela proteína transportadora e, desta forma, reduz a captação do mesmo pela glândula tireóide. Tal mecanismo resulta em uma menor produção de hormônios tireoideanos (T3 e T4), cuja síntese depende de iodo, e conseqüentemente, a hipófise passa a produzir maior quantidade de TSH como uma tentativa de converter a diminuição de T3 e T4. Efeitos tireoideanos também foram evidenciados em estudos com animais cronicamente expostos a cianetos (ATSDR, 2006).

Figueiredo (2008), em sua tese de doutorado, comparou trabalhadoras expostas a cianeto em galvanoplastia com trabalhadoras não expostas, e um dos achados foi maior proporção de distúrbios da tireóide, bronquite e sinusite crônicas no grupo exposto. O autor atribui estes efeitos à exposição a cianeto.



No estudo de Chandra et al. (1988) foi observado resultado anormal no teste psicológico que avaliou memória tardia, habilidade visual, aprendizado visual e habilidade psicomotora de trabalhadores expostos. Tais resultados podem ser corroborados por estudos experimentais nos quais foram demonstradas alterações histológicas em sistema nervoso após exposição crônica a cianetos com perda neuronal no hipocampo e alterações degenerativas em células ganglionares e em células de Purkinje (ECETOC, 2004). Analisando as funções destas células é possível correlacioná-las com os resultados do estudo acima descrito, pois o hipocampo desempenha papel fundamental na atividade de memória, principalmente aquela de longo prazo; enquanto que as células de Purkinje estão presentes no cerebelo, porção responsável por funções motoras e sensoriais.

Anormalidades no metabolismo da vitamina B12 foram observadas por Blanc et al (1985) e citada em outros estudos epidemiológicos e experimentais, porém não estão bem esclarecidas. Sabe-se que uma das vias metabólicas de biotransformação de cianeto ocorre através da ligação com a hidroxicobalamina formando cianohidroxicobalamina (vitamina B12) e, desta forma, alguns autores acreditam que a deficiência nutricional de vitamina B12 esteja relacionada com uma maior sensibilidade ao cianeto.

Algumas alterações bioquímicas foram observadas em estudos realizados em indústrias de processamento de mandioca. Okafor et al (2002) observou aumento na atividade da aspartato aminotransferase (AST) e aumento da glicemia em trabalhadores expostos; enquanto que Janagam et al. (2008) observaram aumento significativo nos níveis de colesterol, triglicérides, HDL e VLDL nos trabalhadores expostos em relação ao grupo controle. O cianeto interfere diretamente no metabolismo energético e, desta forma, há grande possibilidade de ocorrência de alterações bioquímicas após exposição aguda ou crônica. Porém, tanto os efeitos quanto a elucidação dos mecanismos envolvidos no surgimento destes, precisam ser confirmados através de estudos experimentais.

#### **4. PREVENÇÃO DA EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL**

Medidas de engenharia de segurança são fundamentais na prevenção da exposição de trabalhadores a agentes químicos e devem ser preconizadas em ambientes de trabalho que ofereçam qualquer risco de exposição. Recomenda-se que os ambientes



ocupacionais onde haja possibilidade de exposição a ácido cianídrico sejam isolados e com sistema de exaustão local adequado.

A utilização dos equipamentos de proteção individual (EPIs) é menos efetiva do que as medidas de controle geral mencionadas acima, devendo ser adotadas como complemento às medidas de engenharia. Tais equipamentos variam de acordo com as características da substância a qual o trabalhador está exposto. No caso do ácido cianídrico, recomenda-se o uso de respirador com filtro apropriado, de peça facial inteira, operado em modo de pressão positiva. A proteção à pele é especialmente importante uma vez que o ácido cianídrico é absorvido facilmente pela via dérmica tanto na forma líquida quanto na forma gasosa. O material mais apropriado para luvas e roupas de proteção deve ser especificado pelo fornecedor.

## 5. ASPECTOS REGULATÓRIOS E CONCLUSÕES

As principais agências internacionais envolvidas em questões de saúde ocupacional e controle de exposição ocupacional a agentes químicos contemplam o ácido cianídrico (HCN) em seus inventários, determinando limites máximos permitidos para presença desta substância na atmosfera do ambiente de trabalho. Tais limites são determinados com base em avaliações do risco que, por sua vez, são feitas através de dados obtidos em testes de toxicidade (NOAEL - *No Observed Adverse Effect Level*) e dados de exposição ocupacional (NIELSEN & OVREBO, 2008). O quadro 1 apresenta os valores que são os limites máximos de exposição ao ácido cianídrico determinados pelas diferentes agências.

**Quadro 1 - Limites máximos de exposição a cianeto (em partes por milhão - ppm)**

Substância	TLV - Ceiling (ACGIH - 2008)	REL - STEL (NIOSH - 2005)	PEL - TWA (OSHA - 2007)	Limite de Tolerância (NR-15)
HCN	4,7	4,7	10	8

Fonte: NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. International Chemical Safety Cards.

A notificação "skin" que aparece nos documentos publicados pela maioria das agências regulatórias que contemplam o ácido cianídrico indica que a substância



presente no ar também oferece risco de absorção dérmica, além da inalatória, o que representa uma dificuldade maior para controle da exposição.

O cianeto no ambiente de trabalho pode oferecer risco aos indivíduos ali presentes. Sendo assim, o monitoramento biológico e ambiental é de extrema importância para que medidas de controle de exposição sejam tomadas e a saúde e bem estar dos trabalhadores sejam preservados.

## 6. REFERÊNCIAS:

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, **Toxicological Profile for Cyanide**, 2006.

AZEVEDO, F.A., CHASIN, A.A.M. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia**. 1 ed. São Carlos: RiMa, 2003 – São Paulo: Intertox, 2003. 340p.

[BRASIL] - Ministério do Trabalho e Emprego. **NORMA REGULAMENTADORA nº 15**. Brasil: Ministério do Trabalho e Previdência, 1994. Disponível em: <http://www.mte.gov.br/empregador/segsau/legislacao/normas/conteudo/nr15/default.asp>  
Acesso em: 07/03/2005.

BANERJEE KK, BISHAYEE B, MARIMUTHU P (1997) Evaluation of cyanide exposure and its effect on thyroid function of workers in a cable industry. *Journal of Occupational Medicine*, 39:255–260.

CAHETÉ, F. L. S. . A extração de ouro na Amazônia e suas implicações para o meio ambiente.. *Novos Cadernos do Naea, Belém*, v. 1, n. 2, p. 134-158, 1998.

CHANDRA H, GUPTA BN, BHARGAVA SK, CLERK SH, MAHENDRA PN. Chronic cyanide exposure: a biochemical and industrial hygiene study. *J Anal Toxicol*. 1980; 4(4):161-5.

ECETOC, **Hydrogen cyanide, sodium and potassium cyanides and acetone cyanohydrin**. Brussels, European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals, in press (ECETOC Joint Assessment of Commodity Chemicals). 2004.

FIGUEIREDO, V. C. N. ; TRAPÉ, A.Z. . O uso do cianeto na produção de bijuterias e folheados: proposta de investigação sobre a saúde das trabalhadoras em domicílio no município de Limeira. *Revista de Ciências Médicas (PUCCAMP)*, v. 16, p. 97-107, 2007.



HAQUE, M.R.; BRADBURY, J.H. **Simple method for determination of thiocyanate in urine.** *Clinical Chemistry*. v.45, p.1459-64, 1999.

HODGSON, E. **A textbook of modern toxicology.** 3 ed. Stamford, Connecticut: Appleton e Lange, 496p., 2004.

IPCS (International Programme on Chemical Safety). **Hydrogen cyanide and cyanides: human health aspects.** Concise International Chemical Assessment Document 61, 2004. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad61.htm>. Acesso em 13 ago 2008.

MANZANO, H.; SOUZA, A.B.; GÓRNIAK, S.L.,. **Exposição cianídrica em suínos: uma abordagem dos parâmetros toxicocinéticos utilizando tiocianato como biomarcador.** *Braz. J. vet. Res. anim. Sci.*, São Paulo, v. 43, suplemento, p. 93-101, 2006.

NIELSEN, G.D.; OVREBO, S., **Background, approaches and recent trends for setting health-based occupational exposure limits: A minireview.** *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 51 (2008) 253–269.

[NIOSH] NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY. **International Chemical Safety Cards.** Disponível em: <http://www.cdc.gov/niosh/>. Acesso em: agosto de 2009

OKAFOR, P.N.; OKOROWKWO, C.O.; MADUAGWU, E.N. **Occupational and dietary exposures of humans to cyanide poisoning from large scale cassava processing and ingestion of cassava foods.** *Food and Chemical Toxicology*. v. 40, p.1001-1005, 2002.