

## O verde que não era esperança

João Paulo André  
Departamento/Centro de Química, Universidade do Minho, *Campus* de Gualtar  
4710-057 Braga  
E-mail: jandre@quimica.uminho.pt

O arsenito de cobre, obtido originalmente há quase 240 anos, e popularizado sob o nome de “verde de Scheele”, ainda hoje é um tema que suscita interrogações quanto ao curso das aplicações que a sociedade emergente da revolução industrial lhe reservou, as quais estiveram na origem de um fenómeno de intoxicação com arsénio à escala global. O *design* e a moda deram-lhe grande uso; as contas bancárias de uns poucos beneficiaram muito. E os outros?

### O ubíquo arsénio

Se há um elemento químico que marcou a sociedade vitoriana foi sem dúvida o arsénio. Este semimetal do grupo 15 do Quadro Periódico, encontrava-se omnipresente nos ambientes domésticos ao longo de grande parte do século XIX e mesmo do século XX (Figura 1).

A notícia, vinda à luz em 1851, de que os camponeses dos Alpes Estírios, na Áustria, ingeriam trióxido de arsénio veio irremediavelmente alterar o modo como as populações, principalmente do mundo ocidental, encaravam este elemento químico, não raramente associado a casos de envenenamento. O insólito hábito Estírios já contava no entanto com alguns séculos de existência. Os seus seguidores aplicavam o trióxido de arsénio sobre o pão e o toucinho com uma frequência de 2-3 vezes por semana. Começavam cautelosamente com uma quantidade de cerca de 30 mg que progressivamente iam aumentando até aos 300-400 mg. Tal constituía um valor bastante acima daquele que, em média, é tolerável pelo ser humano (70-180 mg são normalmente fatais!). A inclusão de arsénio na dieta dava-lhes alegadamente uma compleição física e um vigor que, sem outras aparentes consequências, podiam

manter-se ao longo de 30-40 anos [1]. A questão dos “comedores de arsénio” gerou na época uma grande discussão [2]. No século XIX, apesar de muitos verem o arsénio como uma panaceia para vários males (podia até ser adquirido nas farmácias sob a forma de soluções que eram tomadas às gotas), houve também quem se recusasse a acreditar nas “proezas” dos camponeses Estírios. Globalmente, todavia, saiu reforçada a convicção de que o arsénio era como um elixir que podia beneficiar a saúde. Afinal não servia só para matar os ratos ou acelerar a receção de uma herança que tardava! Daí ao aparecimento de produtos de cosmética baseados neste elemento foi um pequeno passo. A publicidade não era tímida em lhes atribuir propriedades como as de remover rugas, conferir boa cor, dar brilho aos olhos e de elevar o espírito (Figura 2).

### **Arsénio na medicina**

A elevada toxicidade deste elemento advém essencialmente da grande afinidade do As(III) para biomoléculas com grupos tiol. A possibilidade de o arsénio poder substituir o fósforo em processos vitais constitui atualmente um aceso foco de discussão [3]. Pese a sua toxicidade, os compostos de arsénio fazem parte da medicina tradicional chinesa desde há milhares de anos. Na Europa, o trióxido de arsénio era já usado no século XII para combater a malária. Aos sulfuretos também foram atribuídas propriedades terapêuticas: o ouropigmento ( $As_2S_3$ ) era bom para males como artrites, asma, malária, tuberculose, diabetes e doenças venéreas. Segundo Hipócrates (460-377 a.C), o realgar ( $As_4S_4$ ) era adequado para o tratamento de úlceras.

Em 1786 o médico inglês Thomas Fowler publicou a composição de uma solução à base de arsenito de potássio e água de lavanda. Acreditava-se que umas gotas diárias desta solução, aplicadas na água ou no vinho, eram quanto bastava para remediar cefaleias, sífilis, dores reumáticas, epilepsia, problemas de pele, ... . Em 1809 a solução de Fowler fazia já parte da Farmacopeia de Londres e permaneceu na Farmacopeia Britânica até à II Guerra Mundial [2]. Havia mesmo quem acreditasse

que possuía igualmente propriedades afrodisíacas. Charles Darwin poderá ter sido vítima de envenenamento com arsénio, dado tomar regularmente a solução de Fowler para a tremura das mãos. Comumente as pessoas que tomavam por longos períodos esta solução apresentavam alterações na pele que iam desde o seu engrossamento nas mãos e nos pés até ao desenvolvimento de cancro. A relação entre arsénio e cancro foi pela primeira vez estabelecida em 1888 pelo médico inglês Jonathan Hutchinson, mas a solução de Fowler foi usada até aos anos 50 do século XX, altura em que foi finalmente proibida.

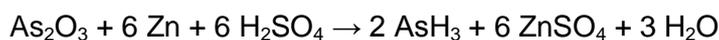
O primeiro estudo sistemático e racional do desenvolvimento de um fármaco foi levado a cabo por Paul Erlich, que veria em 1909 o seu esforço recompensado ao verificar que um composto de arsénio, com o número 606, apesar dos severos efeitos secundários, revelava ser um “milagre” para a cura da sífilis. Ficaria conhecido pelo nome comercial de *Salvarsan*. A estrutura deste organometálico só há poucos anos foi corretamente determinada; trata-se da mistura de um trímero e de um pentâmero cíclicos (Figura 3) [4].

Até ao final da década de 80 do séc. XX, o trióxido de arsénio foi usado na desvitalização de dentes e, já mais recentemente, foi aprovado para tratamento da leucemia promielocítica aguda [5].

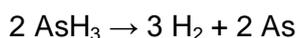
### **O teste de Marsh**

O trióxido de arsénio, de venda livre nas farmácias e droguistas do século XIX, era sobretudo utilizado para matar ratos. Contudo, sob esse pretexto, era também adquirido para usos menos lícitos. Até ao aparecimento, em 1836, de um teste específico, os autores de envenenamento criminoso com trióxido de arsénio tinham a seu favor o facto de o arsénio provocar sintomas idênticos aos da cólera, pelo que não raramente os médicos tinham dificuldade em estabelecer qual a verdadeira causa da morte. O químico britânico William Marsh desenvolveu um teste que permitia identificar o arsénio presente nos restos mortais das vítimas de envenenamento por este

elemento. No teste de Marsh, que viria a tornar-se um procedimento padrão na química forense, fazia-se reagir uma amostra dos tecidos do corpo da vítima com zinco e ácido (balão A na Figura 4). A reação do trióxido de arsénio com zinco e ácido era já conhecida desde Karl Scheele.



O vapor de água e a arsina gerados passavam através de um tubo de secagem e, ao emergir, por decomposição térmica a arsina originava arsénio na forma de um pó preto e brilhante que podia ser guardado num tubo selado e assim constituir uma prova de crime em tribunal.



As dimensões do espelho de arsénio formado eram diretamente proporcionais ao teor de arsénio da amostra pelo que, recorrendo a padrões de concentração de arsénio conhecida, o resultado do teste de Marsh podia ser quantitativo (permitia detetar quantidades tão pequenas quanto 0,02 mg).

### **Karl Scheele**

Karl Wilhelm Scheele (1742-1786) foi um boticário sueco com excepcionais aptidões para a química (Figura 5). A descoberta do oxigénio (com Priestley e Lavoisier) ter-lhe-ia bastado para assegurar um lugar na história da ciência. A esta façanha haveria ainda de adicionar um longo rol de outras descobertas: mais 6 elementos químicos e vários ácidos e compostos orgânicos que preparou e identificou. No ano de 1775 produziu no seu laboratório o arsenito de cobre,  $\text{CuHAsO}_3$ , um composto de um tom verde extremamente apelativo que, para a posteridade, haveria de ficar conhecido como “verde de Scheele” (Figura 6). Três anos após a sua descoberta já este era

produzido industrialmente e, no início do séc. XIX, artistas como Turner começaram a utilizá-lo como pigmento para os seus quadros. Seis décadas depois Manet ainda o utilizava (Figura 7). Literalmente muita tinta faria correr mas o auge do seu uso e da sua moda haveria de verificar-se em plena época vitoriana.

Um outro pigmento verde que recebeu as preferências de muitos foi o “verde esmeralda” ou “verde de Paris”, cuja composição foi revelada pelo químico alemão Justus von Liebig em 1822 e que consistia em acetoarsenito de cobre ( $3\text{CuO}\cdot\text{As}_2\text{O}_3\cdot\text{Cu}[\text{OOC}\cdot\text{CH}_3]$ ).

### **Papel de parede**

O “verde de Scheele” revelou-se quase desde o primeiro instante o pigmento ideal para colorir papéis de parede, especialmente os de motivos florais, pois para além dos seus atributos estéticos era também barato.

Devido ao sucessivo abaixamento do preço do papel de parede (sobretudo devido à mecanização do processo de estampagem) este tornou-se gradualmente num artigo a que uma grande parte da população tinha acesso e, em Inglaterra, rara era a casa que o não exibia. A moda entretanto espalhou-se um pouco por todo o mundo.

Na Inglaterra de 1870 produziram-se 30 milhões de rolos de papel de parede e quatro em cada cinco destes papéis continha arsénio [1]. As quantidades de arsénio aplicadas no papel eram enormes: habitualmente 25-35 g por metro quadrado. Uma sala que tivesse 100 m<sup>2</sup> de papel conteria 2,5 kg de arsénio. Calcula-se que em 1858 existissem 260 milhões de quilómetros quadrados de papel suspenso nas paredes das casas inglesas! [6].

As primeiras suspeitas de que o papel de parede seria responsável pela emissão de arsénio para o ar vieram de Berlim em 1815. A constatação de que as divisões húmidas forradas a papel contendo “verde de Scheele” adquiriam um odor desagradável e o facto de, provenientes de vários quadrantes, começarem a surgir notícias de indisposições e mesmo de mortes de quem dormia em quartos forrados

com esse papel, levou o químico alemão Leopold Gmelin a admitir que seria o próprio papel que libertava um gás tóxico que conteria arsénio. Na época não teve muitos seguidores nesta sua hipótese mas, na década de 60, já havia quem especulasse que o gás tóxico emanado pelo papel de parede verde pudesse ser a arsina ( $\text{AsH}_3$ ) ou mesmo a forma metilada de arsénio correspondente a  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ . Estava-se lá perto mas a identificação correta do gás em causa só viria a ocorrer em 1932.

Apesar de todas as notícias e advertências, o negócio do papel de parede pintado com sais de cobre e arsénio continuava florescente. O arsénio era definitivamente o elemento químico da época pois reconheciam-se-lhe tantas virtudes que era impossível acreditar-se que pudesse ser um elemento unicamente pernicioso. De resto, nos quartos de dormir, o papel verde tinha a vantagem adicional, e muito apreciada, de fazer diminuir a população de parasitas com que os proprietários das casas habitualmente partilhavam os leitos.

### **William Morris**

William Morris (1834-1896), um dos pioneiros do movimento artístico *Arts and Crafts*, terá sido o mais famoso *designer* de papéis de parede de todos os tempos. Politicamente identificava-se com a ala de esquerda, o que aliás expressava publicamente. Devido aos seus ideais Marxistas e ao facto de possuir uma grande fortuna, vinda da exploração mineira de cobre, Morris esteve na origem de uma enorme polémica e de uma discussão que se estende até aos dias de hoje. Para tornar o quadro mais negro, ele utilizou sem parcimónia o “verde de Scheele” nos papéis de parede que criou (Figura 8), pigmento esse que era produzido a partir do arsénio obtido na sua mina. Quando a extração do cobre deixou de ser rentável decidiu investir na extração de arsénio dado ser este um elemento que habitualmente contamina os minérios de cobre. Assim, Morris tornou-se no maior acionista da maior mina de arsénio do mundo e, simultaneamente, a Inglaterra tornava-se o maior utilizador mundial deste elemento.

A grande crítica dirigida a Morris é: estaria ele consciente da toxicidade do arsénio? Por outro lado, ele que advogava uma melhor vida para todos, ter-se-á alguma vez interrogado sobre a origem da sua imensa fortuna e sobre as condições de vida dos seus trabalhadores? [7]

### **O gás de Gosio**

Em 1891 o químico italiano Bartolomeo Gosio decidiu empreender a decifração do mistério do gás venenoso emanado pelos papéis de parede pintados com sais de arsénio. Para o efeito, fez crescer vários micro-organismos sobre batata esmagada misturada com trióxido de arsénio, que colocava em caves húmidas. Rapidamente várias colónias de fungos e de bactérias se desenvolviam, o que era acompanhado do aparecimento de um cheiro forte a alho. Fez o mesmo tipo de experiência utilizando “verde de Scheele” e “verde esmeralda” sobre pão bolorento, tendo notado o aparecimento do mesmo cheiro. Não havia dúvida de que a origem das intoxicações que ocorriam um pouco por toda a parte (sempre que houvesse papel de parede verde) era o gás emanado pelo próprio papel. Gosio também verificou que os ratos que colocava junto de papel verde putrefacto morriam em pouco tempo. Não tardou até que a condição clínica desenvolvida por quem respirava esse gás letal passasse a ser conhecida por “doença de Gosio”.

O gás em causa só seria corretamente identificado em 1932, pelo químico inglês Frederick Challenger; tratava-se da trimetilarsina,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ . O mecanismo pelo qual alguns micro-organismos podem promover a metilação do arsénio só foi descrito em 1971 [8].

Hoje sabe-se que todos temos arsénio no corpo! Uma pessoa de 70 kg tem em média 7 mg deste elemento (0,1 ppm). No entanto, as análises feitas há alguns anos ao cabelo de Napoleão Bonaparte revelaram que este possuía um teor de arsénio muito superior. Há várias teorias quanto à causa da sua morte, nomeadamente a de que morreu envenenado por trimetilarsina! Com efeito, o papel que cobria as paredes da

casa da ilha de Santa Helena, onde passou os últimos anos da sua vida, continha “verde de Scheele”.

### **A moda do “verde de Scheele”**

De acordo com cálculos de 1863, anualmente seriam produzidas em Inglaterra entre 500 a 700 toneladas de “verde de Scheele” e de “verde esmeralda”, contudo nem toda esta quantidade era destinada a ser usada em papéis de parede [6]. Os verdes de arsénio eram também utilizados para tingir roupas, papel, cartão, sabão, brinquedos, tintas, velas, flores artificiais, bem como melhorar o aspeto de animais empalhados e pintar persianas, cortinas e mobiliário. Os verdes de arsénio chegaram mesmo a ser usados para colorir produtos de confeitaria!

No séc. XIX os jornais diários e as revistas de medicina estavam repletos de notícias e casos de intoxicação com verdes de arsénio presentes em chitas, cretones, toalhas de mesa, *abat-jours* e meias de seda.

Os tecidos que eram usados nas roupas eram particularmente perigosos devido ao seu contacto com a pele. Os vestidos de baile de musselina, impregnados de verde de arsénio, eram tão populares que chegaram a ser ridicularizados na obra “The Bab Ballad, Only a Dancing Girl”, (Figura 9) uma coletânea de poemas satíricos ilustrada por W. S. Gilbert e publicada em 1869:

*No airy fairy she,  
As she hangs in arsenic green,  
From a highly impossible tree,  
In a highly impossible scene  
(Herself not over clean).*

Num exercício de algum humor, negro é certo (!), é caso para questionar se a expressão “vítimas da moda” teria tido origem nesta época?!

Na opereta “Patience”, Gilbert também satirizou a moda dos papéis de parede profusamente pintados de verde:

*I do not care for dirty greens*

*By any means.*

### **Atualidade**

Segundo a Organização Mundial de Saúde, para ser potável a água não deve conter mais de 10 partes por bilhão em arsénio. Contudo, em várias regiões do globo, os níveis deste elemento na água são, por vezes, muito superiores.

Este problema tem assumido proporções particularmente alarmantes no Bangladesh e no estado indiano de Bengala Ocidental, onde afeta largos milhões de pessoas [6]. Nos anos 70 do séc. XX deu-se início, nestes estados, à captação de água de lençóis subterrâneos, o que parecia constituir uma fonte adequada de água potável em alternativa às águas contaminadas de rios e lagos causadoras de doenças como gastroenterites, febre tifoide e cólera. Estas águas de profundidade revelaram-se no entanto altamente contaminadas com arsénio, proveniente de minérios locais.

Apesar do apoio de organizações como a UNICEF, os governos destas regiões continuam permanentemente a debater-se com este gigantesco problema. Os efeitos adversos do arsénio sobre a saúde, sejam eles agudos ou crónicos [9] estão longe de ser um problema exclusivamente do passado.

### **Agradecimentos**

O autor agradece à colega Ana Paula Esteves a leitura crítica do texto.

### **Bibliografia**

- 1 J. Emsley, *The Elements of Murder- A History of Poison*, Oxford University Press, Nova Iorque, 2005
- 2 G. Przygodan, J. Feldmann, W. Cullen, *Appl. Organometal. Chem.*, 2001, 15, 457-462
- 3 B. P. Rosen, A. A. Ajees, T. R. McDermott, *Bioessays*, 2011, 33, 350-357
- 4 N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, *The Composition of Ehrlich's Salvarsan: Resolution of a Century-Old Debate*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 941–944
- 5 S. L. Soignet, P. Maslak, Z. Y. Wang, S. Jhanwar, E. Calleja, L. D. Dardashi, D. Corso, A. DeBlasio, J. Gabrielove, D. A. Scheinberg, P. P. Pandolfi, R. P. Warrell, *N. Engl. J. Med.*, 1998, 339, 1341-1348
- 6 A. A. Meharg, *Venomous Earth*, Macmillan, Nova Iorque, 2005
- 7 William Morris Society Newsletter, *William Morris and arsenic – Guilty, or not proven?*, Spring 2011, 10-17
- 8 R. Bentley, T.G. Chasteen, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66, 2002, 250–271
- 9 N. Dwivedi, A. Mehta, A. Yadav, B. K. Binukumar, K. D. Gill, S. J. S. Flora, *Toxicol. Appl Pharmacol.*, 2011, 256, 241-248

## Figuras

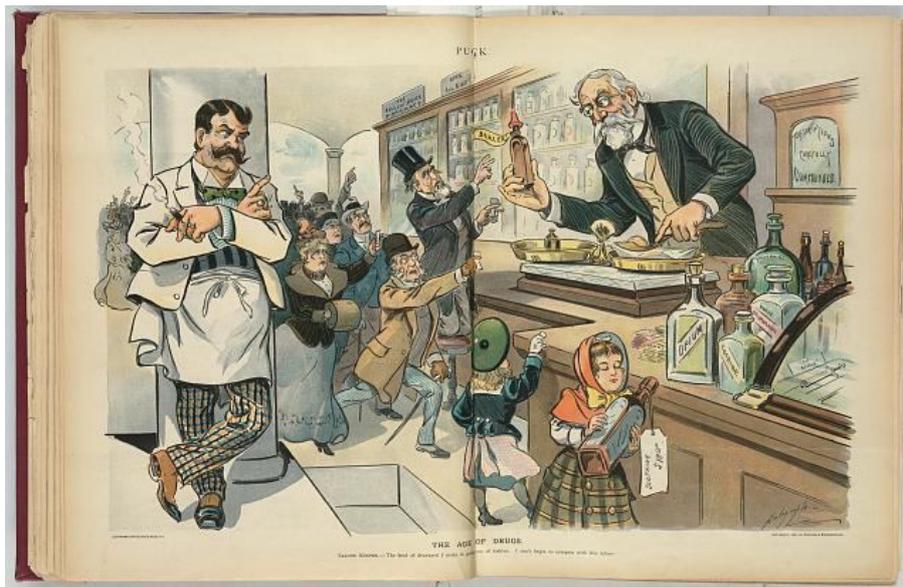


Figura 1 – “A Era das Drogas”, ilustração de 1900, da revista humorística americana *Puck*, que denunciava como os venenos eram de fácil aquisição nas farmácias; tarefa que até uma criança podia realizar. Podem ver-se sobre o balcão frascos e embalagens de trióxido de arsénio, estricnina, ópio e cocaína, entre outros. (<http://imagespublicdomain.wordpress.com/tag/puck/>)

**LADIES**

If you desire a transparent, CLEAR, FRESH complexion, free from blotch, blemish, roughness, coarseness, redness, freckles, or pimples, use

**DR. CAMPBELL'S  
SAFE ARSENIC COMPLEXION WAFERS**

— AND —

**Fould's Medicated Arsenic Complexion Soap.**

The only real true beautifiers in the world. *Warranted to give satisfaction* in every case or money refunded. Wafers by mail, \$1; six large boxes, \$5. Soap, per cake, 50 cents.

Address, H. B. FOULD, 214 Sixth Avenue, New York.

**SOLD BY DRUGGISTS EVERYWHERE.**

Figura 2 - Anúncio de 1896 realçando as vantagens estéticas de usar produtos contendo arsénio.

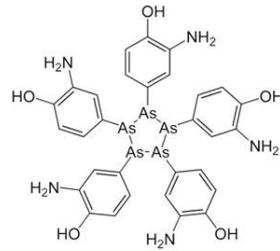
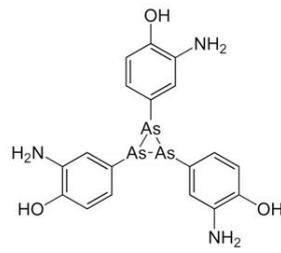


Figura 3 – Estruturas químicas do *Salvarsan*

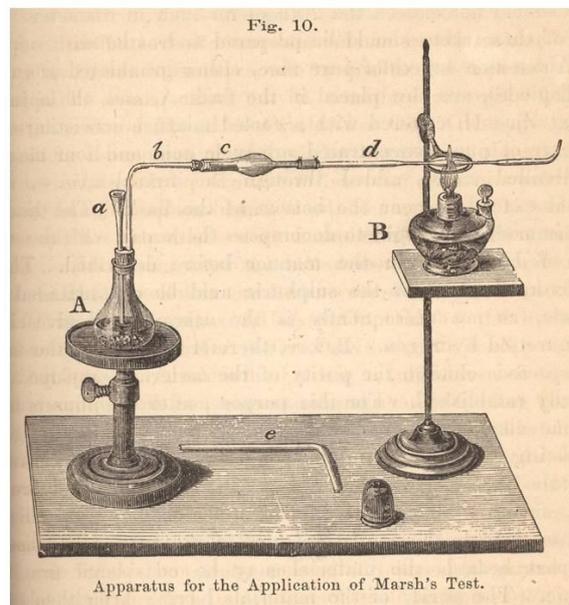


Figura 4 – Montagem experimental para o teste de Marsh.

([http://institutodecoimbra.blogspot.com/2009\\_01\\_01\\_archive.html](http://institutodecoimbra.blogspot.com/2009_01_01_archive.html))



Figura 5 – Selo de 1942 dos Correios Suecos assinalando o bicentenário do nascimento de Karl Wilhelm Scheele.([http://colnect.com/en/stamps/stamp/51015-Scheele\\_Carl\\_Wilhelm-Scheele\\_Carl\\_Wilhelm-Sweden](http://colnect.com/en/stamps/stamp/51015-Scheele_Carl_Wilhelm-Scheele_Carl_Wilhelm-Sweden))



Figura 6 – Verde de Scheele



Figura 7 – “La Musique aux Tuileries”, Edouard Manet (1862) - National Gallery (Londres) ([http://en.wikipedia.org/wiki/Music\\_in\\_the\\_Tuileries](http://en.wikipedia.org/wiki/Music_in_the_Tuileries))



Figura 8 – Papéis de parede de William Morris (<http://morris.artpassions.net/>)



Figura 9 - Gravura de W.S. Gilbert que acompanhava “The Bab Ballad, Only a Dancing Girl” (<http://www.gutenberg.org/files/15370/15370-h/15370-h.htm>)