

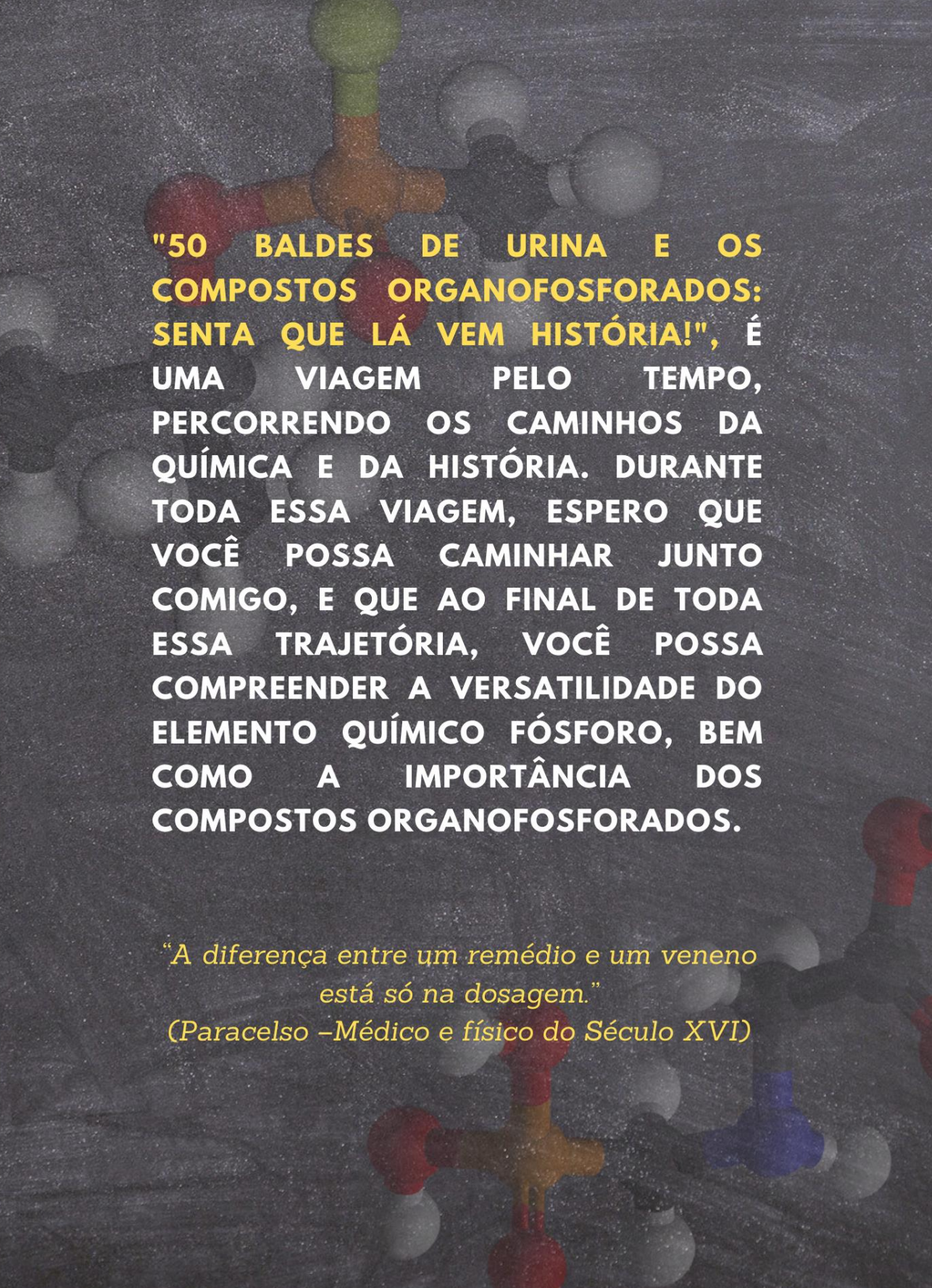


Marcelo Bria

50 BALDES DE URINA E OS COMPOSTOS ORGANOFOSFORADOS

Senta que lá vem história!





"50 BALDES DE URINA E OS COMPOSTOS ORGANOFOSFORADOS: SENTA QUE LÁ VEM HISTÓRIA!", É UMA VIAGEM PELO TEMPO, PERCORRENDO OS CAMINHOS DA QUÍMICA E DA HISTÓRIA. DURANTE TODA ESSA VIAGEM, ESPERO QUE VOCÊ POSSA CAMINHAR JUNTO COMIGO, E QUE AO FINAL DE TODA ESSA TRAJETÓRIA, VOCÊ POSSA COMPREENDER A VERSATILIDADE DO ELEMENTO QUÍMICO FÓSFORO, BEM COMO A IMPORTÂNCIA DOS COMPOSTOS ORGANOFOSFORADOS.

"A diferença entre um remédio e um veneno está só na dosagem."

(Paracelso –Médico e físico do Século XVI)

**50 Baldes de Urina e os Compostos
Organofosforados: Senta Que Lá Vem História**

Marcelo Bria

Marcelo B. V. Bria

50 Baldes de Urina e os Compostos Organofosforados: Senta Que Lá Vem História

Material licenciado através sob a Creative Commons, na versão: CC-BY-NC: esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho para fins não comerciais, e embora os novos trabalhos tenham de lhe atribuir o devido crédito e não possam ser usados para fins comerciais, os usuários não têm de licenciar esses trabalhos derivados sob os mesmos termos.

Registrado os direitos autorais em blockchain, em 16/10/2020, sob chancela da CBL (Câmara Brasileira do Livro).

Caso queira entrar em contato com o autor, encaminhe e-mail para o contato **marcelobeni.bio@hotmail.com** com o título “50 Baldes de Urina”, ou acesse: **www.youtube.com/marcelaodaquimica**

Dedicado à João Batista Neves da Costa, e a todos os professores e alunos da primeira turma do PROFQUI da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Sumário

Prefácio do Autor	7
Introdução.....	8
Conceitos Básicos	12
Guerra & Química	34
Primeira Guerra Mundial	42
A Segunda Guerra Mundial e os Compostos Organofosforados	62
Depende.....	73
Os primeiros defensivos agrícolas	74
Mosca na Sopa.....	83
Schrader, Schrader e Schrader!.....	95
Mecanismo de Inibição da Acetilcolinesterase.....	101
O polêmico glifosato	108
Ainda há muito para lhe contar... ..	113
Referências Bibliográficas	114
A Tabela Periódica.....	120

Prefácio do Autor

Devia ser por volta das 17 horas, do dia 8 de dezembro de 2017. Estava aguardando em frente à entrada da UFRRJ, o ônibus que faz a linha Seropédica X Coelho Neto, para que pudesse iniciar mais uma longa viagem de retorno para casa.

Não demorou muito, e uma caminhonete parou ao meu lado:

- Está indo para o Rio de Janeiro?

Percebi que era o professor João, e sem pensar duas vezes, respondi que “sim”, e logo embarquei em uma viagem que, hoje percebo que seria decisiva para que esse trabalho pudesse ser iniciado.

Cerca de duas horas antes, o mesmo professor tinha ministrado um seminário sobre os compostos organofosforados, que até então era algo praticamente desconhecido para mim (e imagino que seja para muitos leitores).

E em meio a conversas sobre a química, trabalho, estudos e vida, logo percebi que o professor João seria um grande parceiro para me auxiliar na tarefa de concluir o tão sonhado mestrado. *Acertei na mosca!*

Pensando em fazer um trabalho de conclusão de curso (que logo viria) que gerasse algo capaz de contribuir para o maior número de pessoas possíveis, e ao mesmo tempo, ser algo que pudesse ser prazeroso de se trabalhar, surge a ideia de se produzir um livro paradidático sobre os compostos organofosforados e as suas histórias, algo que prontamente foi incentivada pelo professor João.

Já perdi as contas da quantidade de vezes que já li esse material, e gostaria muito que você soubesse que já são planos para o futuro de escrever mais, mais e mais... O período de produção desse tipo de trabalho foi curto (por se tratar da última etapa de um curso de mestrado profissional), mas procurei fazer o meu melhor, e selecionar as histórias mais interessantes que pude descobrir em meio a muitas pesquisas.

Então desde já, quero lhe desejar uma boa leitura, e se por acaso você possui interesse em ficar por dentro das novidades relacionados com esse tipo de trabalho, basta me acompanhar através do link: www.youtube.com/marcelaodaquimica .

Introdução

Nada mais justo do que começar esse livro pelo começo. Por mais estranho que isso possa parecer, eu ficaria com a consciência pesada se já nessa etapa eu não lhe contasse o histórico por trás da descoberta do elemento químico fósforo.

Por dois motivos.

Primeiro, é que o fósforo é o personagem principal desse livro.

Segundo, é que a história por trás dessa descoberta, foi a responsável por culminar na ideia de colocar os “50 baldes de urina” no título deste livro.

Então eu começo essa história falando de Hennig Brand (1630-1710), nascido no início do século XVII em Hamburgo, com passagens como suboficial do exército no final da Guerra dos Trinta Anos, e que acabou tornando-se médico e marido de uma mulher rica, que lhe deu as oportunidades para trabalhar na manipulação de substâncias em seu laboratório, o grande interesse de Brand. Desde já, gostaria que você soubesse que o laboratório de Brand ficava em sua casa. Adiante, você vai entender a razão de ter falado sobre isso.

Provavelmente, você já deve ter escutado alguém falar sobre a “alquimia”, mas ainda assim, caso você nunca tenha tido um contato com isso, eu gostaria que você considerasse que a alquimia é uma forma de se fazer Ciência, através da interpretação de fenômenos do Universo, utilizando da combinação de elementos da química, matemática, antropologia, filosofia, astrologia, magia, misticismo e religião, ou seja,

era algo bastante interessante e que fez com que muitas coisas pudessem ser descobertas, dentre elas, o elemento fósforo.

Para a nossa história fazer sentido, eu gostaria que você considerasse que é quase impossível falar de alquimia, sem mencionar a tão famosa “pedra filosofal”, que é um material em que acreditava-se ser capaz de transferir o espírito de um metal nobre (o ouro é um excelente exemplo), para metais comuns.

Calma, não se assuste!

Eu sei que posso ter causado um pouco de confusão na sua cabeça, mas é isso mesmo que escrevi. Na época, acreditava-se que as substâncias inorgânicas possuíam corpo e alma, assim como os seres vivos, e que as suas características e propriedades eram determinadas por seu espírito. Com isso, preciso te falar que a “pedra filosofal”, no fim das contas, era uma pedra capaz de transformar metais comuns em ouro.

Esse processo era conhecido como “transmutação”.

Brand, pode ser considerado o último alquimista e o primeiro químico. Com a crença de que os alquimistas ainda tinham muito o que ensinar, essa história de transmutação que estou lhe contando, permeava os pensamentos de Brand. Seguindo a linha de raciocínio que, um objeto natural contendo a cor dourada, poderia de fato conter ouro (que uma das suas propriedades é a coloração característica), ele voltou as suas atenções para um pensamento antigo da alquimia, que acreditava que a pedra filosofal estaria contida nos resíduos do corpo humano.

Eu não sei se você entendeu bem, mas a ideia basicamente era: tem ouro nas pessoas!

E aí eu te pergunto: onde você acha que Brand procurou a cor dourada? Vou te dar uma dica: é um resíduo do corpo humano, está no estado físico líquido, e (dependendo do que você ingerir) possui aspecto amarelado.

Já sabe do que se trata?

Pois bem, por incrível que pareça, era a urina a aposta de Brand. Ele começou as suas investigações, e não tinha ideia de qual era a composição química desse material. Com muito empenho, colocando a paciência da sua esposa e vizinhos em prova (em especial, conta-se que

a vizinhança estava em pé de guerra com ele), Brand coletou 50 baldes de urina humana, e através de um processo que consistia em: evaporação e putrefação (imaginem o cheiro), seguida de fervimento, descanso por alguns meses (imaginem o humor da sua esposa) e adição de areia (visando “reforçar” o ouro contido na urina, pois acreditava-se que a areia também continha ouro), seguida de aquecimento.

E em 1669, o resultado do experimento revelou um material branco¹, que brilhava no escuro e se inflamava. Brand não poderia dar melhor nome para a sua descoberta: fósforo, do grego *phos* (“luz”) e *phoros* (“o que dá”).

Tal descoberta, foi mantida em segredo durante muito tempo, até que as notícias dessa descoberta se espalharam por toda a Alemanha, e trouxeram à Brand ofertas para que o processo fosse vendido, o que resultou em uma série de confusões envolvendo o compartilhamento da receita com outros dois cientistas, além de uma reivindicação da descoberta por outro homem que reproduziu o trabalho dentro de seu laboratório. A compensação esperada (depois de várias negociações e reclamações) veio através de um contrato para a produção de fósforo para o Duque de Hanover.

A imagem abaixo, representa de forma artística tal descoberta, feita pelo pintor inglês Joseph Wright de Derby (1734-1797):

¹ Brand chegou no que conhecemos como “fósforo branco”. Existem outras formas alotrópicas deste elemento, conhecidas como “fósforo vermelho” e “fósforo negro”, que serão abordados em um capítulo específico desse livro.



Agora que eu já lhe contei como o fósforo foi descoberto, e de onde saiu a ideia de colocar os “50 baldes de urina” no título desse livro, vamos nos concentrar em alguns conceitos básicos de química, para que muito do que será apresentado e discutido nesse livro faça algum sentido para você.

Durante toda essa viagem, que percorrerá os caminhos da Química e da História, espero que você possa caminhar junto comigo, e que ao final de toda essa trajetória, você possa compreender a versatilidade do elemento químico fósforo, bem como a importância dos compostos organofosforados.

“A diferença entre um remédio e um veneno está só na dosagem.”
(Paracelso – Médico e físico do Século XVI)

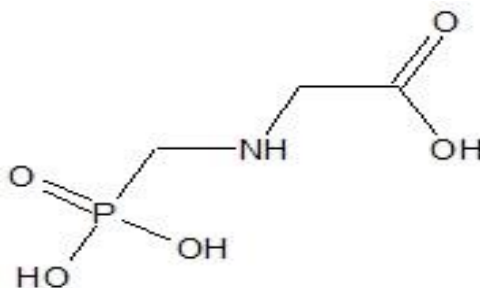
Conceitos Básicos

Nós, químicos, utilizamos de representações para os elementos químicos. No caso do fósforo, utilizamos a letra “P” para representá-lo, e não a letra “F”, que seria a representação do elemento químico flúor. Provavelmente você deve estar se perguntando qual é o motivo para a representação ser dessa forma, e aí eu preciso te falar: essa simbologia possui como base a nomenclatura dos elementos em latim.

Com isso, temos que o “P” é de origem no nome *“phosphorus”* e “F” no nome *“fluorum”*. Outros casos interessantes, são: o sódio, que possui como símbolo “Na” (de *“natrium”*) e o enxofre, que possui o símbolo “S” (de *“sulphur”*).

Mas calma, eu não quero que você se preocupe em memorizar todas essas coisas. Ao longo desse livro, vamos abordando diversos conteúdos, e caso seja muito necessário, a gente “tira o pé do acelerador” e discute os detalhes.

Só que eu gostaria de fazer um pequeno teste com você. Observe a representação abaixo:



Eu gostaria que você, desde já entendesse que a representação acima, é um exemplo de como representamos a estrutura química de um determinado composto, e ao longo desse livro, você vai ver várias representações como essa.

Nesse caso em específico, temos a estrutura de um herbicida chamado “glifosato”. Veremos esse composto em outro momento do nosso livro, mas saiba que a minha ideia não é que você decore essa estrutura, e nem o seu nome, mesmo sabendo que eu já tinha pedido pra você não se preocupar em decorar as coisas.

O que eu quero de você nesse momento, é que responda a seguinte pergunta: quantos elementos químicos você observou na estrutura do glifosato?

Se você respondeu que são 4 elementos, no caso, o fósforo (P), oxigênio (O), hidrogênio (H) e nitrogênio (N), você quase acertou.

Quase!

Calma, se você está tendo contato pela primeira vez com a química, talvez eu tenha deixado você um pouco assustado(a). O que eu gostaria que você acreditasse, é que além dos 4 elementos citados, também temos o elemento químico carbono (C) presente nessa estrutura.

Mas antes que você pense em me perguntar: “como faço para achar esse carbono?”, saiba que para você entender isso, preciso lhe apresentar uma área da química dedicada aos estudos envolvendo a maior parte dos compostos que vamos abordar nesse livro: a “química orgânica”.

A química orgânica, é a área da química que estuda os compostos de carbono², que por sua vez, acabam sendo denominados como “compostos orgânicos”.

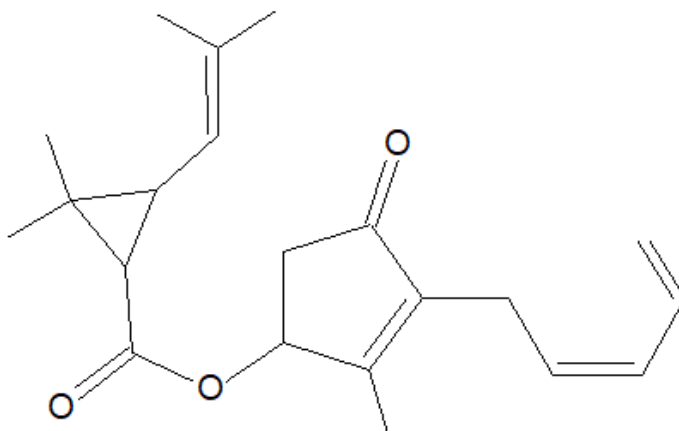
Tendo em vista isso, creio que fica fácil imaginar o que significa o termo “compostos organofosforados”, que são os compostos orgânicos que apresentam o fósforo em sua estrutura, assim como o glifosato que acabei de lhe apresentar.

² Nem todos os compostos de carbono são denominados “compostos orgânicos”, caso do dióxido de carbono (CO₂), ácido carbônico (H₂CO₃), dentre outros.

Como esse elemento químico, no caso o carbono, pode constituir moléculas de tamanhos imensos, os químicos orgânicos adotaram um sistema de simplificação da sua estrutura, visando facilitar os seus estudos, e nessa simplificação, acabamos deixando de representar átomos de determinados elementos químicos.

Mas eu quero explicar melhor isso que acabei de mencionar.

Pensando nisso, vou lhe dar um exemplo prático. Observe a representação abaixo:



A estrutura acima corresponde a um inseticida orgânico de origem vegetal, constituinte de um grupo denominado “piretrinas”, que é representado por dois tipos de compostos: a piretrina I e piretrina II.

Não é o nosso objetivo, nesse momento, discutir a diferença entre as piretrinas, mas é legal que você saiba que, mais à frente mostrarei essa diferença, tudo bem? Para essa discussão, vou me referir ao composto apresentado somente pelo nome “piretrina”.

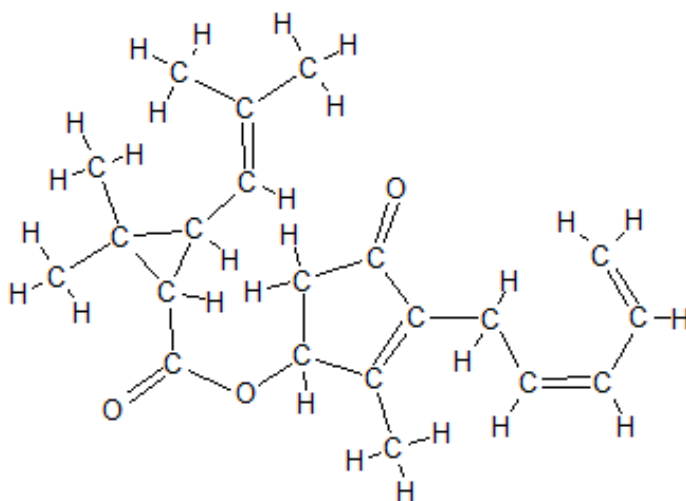
O que eu quero chamar a sua atenção é que, com base na estrutura apresentada, temos que para cada molécula de piretrina, observamos a presença de 21 átomos de carbono, 28 átomos de hidrogênio e 3 átomos de oxigênio.

Diga-se de passagem, poderíamos escrever essa quantidade de átomos por molécula, usando de outra representação, conhecida como “fórmula molecular”, que nesse caso seria $C_{21}H_{28}O_3$.

Mas vamos voltar para a estrutura da piretrina, para não perder o foco.

Creio que os oxigênios ficaram bastante evidentes para você. Mas a pergunta que talvez você esteja se fazendo, deve ser algo do tipo: “onde se encontram os 21 átomos de carbono e os 28 átomos de hidrogênio que você mencionou?”

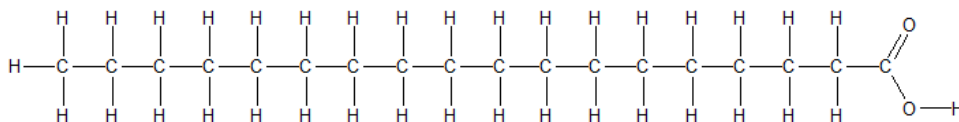
Para responder essa pergunta, vamos analisar a mesma estrutura, só que dessa vez estou representando todos os seus átomos participantes:



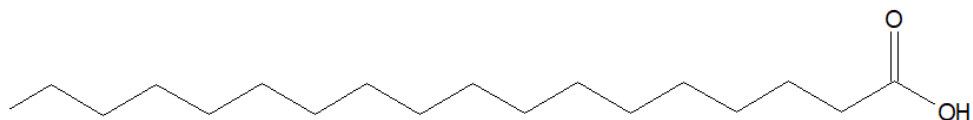
Não sei se você percebeu, mas é um pouco trabalhoso representar todos os átomos de carbono e hidrogênio, acertei?

Nesse sentido, os químicos orgânicos procuram omitir esses carbonos e hidrogênios (que estão diretamente ligados aos carbonos) para facilitar a representação de estruturas mais complexas.

Isso quer dizer que, se tivermos uma estrutura, como a representada logo abaixo...



...poderíamos ter a sua simplificação feita da seguinte forma:



Isso quer dizer que, em cada ponta desse “zigue-zague”, temos um átomo de carbono com os seus respectivos hidrogênios.

Muito mais simples, não é?

Um outro detalhe importante, e que talvez você esteja se perguntando, deve ser: “qual o significado dos traços que ligam os átomos representados nas estruturas?”

Na estrutura que acabei de mostrar, há apenas 1 traço entre os átomos de carbonos, porém, entre o carbono e um dos oxigênios há 2 traços. O que isso significa? Seria isso alguma espécie de “combinação”?

Essas perguntas podem ser respondidas, se entendermos uma das regras mais básicas da química: a “regra do octeto”.

Talvez você já possua conhecimento dessa regra, e se por acaso eu acertei, peço que não ceda à tentação de pular essa etapa, pois como o elemento fósforo é o principal personagem desse livro, e é um elemento bastante versátil, saiba que ao mesmo tempo em que ele segue essa regra em determinados compostos, em outros, ele acaba não se encaixando no que vou lhe explicar, pois como você deve saber, para toda regra existe alguma exceção, não é?

Os químicos, a muito tempo atrás, perceberam que havia uma relação entre duas coisas: um grupo de elementos químicos denominados “gases nobres”, e a maneira como os átomos se ligavam.

Isso quer dizer que, para entender aqueles traços, precisamos inicialmente analisar os gases nobres. E o que eles apresentam de característica importante para essa discussão?

Você já deve ter escutado falar da tabela periódica³, e deve saber que ela é uma ferramenta de enorme utilidade para a organização e

³ Presente no final deste livro.

compreensão de diversas características e propriedades dos elementos químicos conhecidos.

E nesse momento, gostaria que você observasse atentamente a imagem abaixo, que contém parte dessa tabela com os gases nobres.

1					
1 H hidrogênio 1,008					18
13 14 15 16 17					
5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180
13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
81 Tl tálio 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]
113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [288]	116 Lv livermório [283]	117 Ts tenessino [284]	118 Og oganessônio [284]

Na imagem, temos: hélio, neônio, argônio, criptônio, xenônio, radônio e oganessônio. Para todos, com exceção do elemento químico hélio, os químicos descobriram que cada um deles apresenta uma quantidade de oito elétrons na sua última camada contendo elétrons, que chamamos de “camada de valência”.

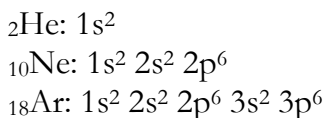
Não sei se você percebeu duas coisas: primeiro eu disse que o nome da regra é “regra do octeto” (onde o prefixo “*oct*” significa oito), e segundo, eu disse que o número de elétrons na camada de valência dos gases nobres é igual a oito.

Estamos no caminho certo?

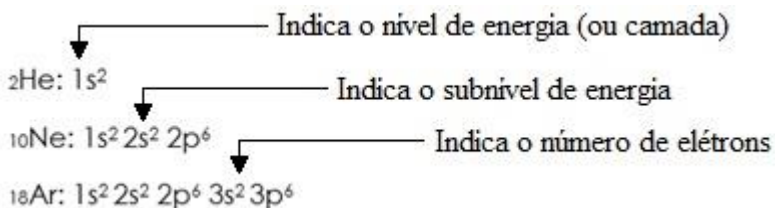
Sim!

Avançando na discussão, agora nós vamos utilizar de uma ferramenta da química, conhecida como “distribuição eletrônica” (que é uma representação da forma como os elétrons estão distribuídos ao redor do núcleo, em uma região chamada eletrosfera), visando compreender algumas particularidades do tema, através de uma investigação dos três primeiros gases nobres: hélio (número atômico = 2), neônio (número atômico = 10) e argônio (número atômico = 18).

Logo abaixo, temos a distribuição eletrônica desses elementos, observe:



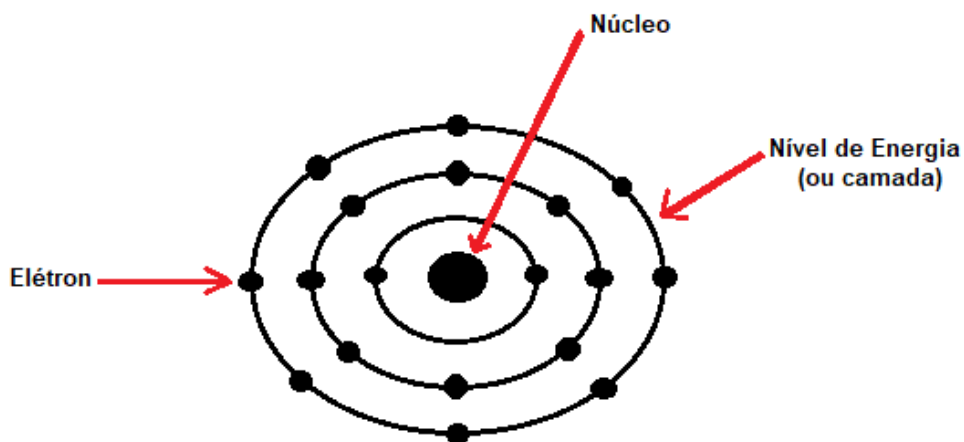
Para que você não fique perdido(a), vou resumir o que está sendo representado:



Resolvi colocar como exemplo, usando um modelo de átomo conhecido como “modelo atômico de Bohr”⁴, a organização da eletrosfera do argônio, para que essa representação chamada de “distribuição eletrônica”, possa ter algum significado durante a nossa discussão.

Veja a imagem abaixo:

⁴ Existem outros modelos atômicos, porém, escolhemos utilizar do Modelo de Bohr, pois este cumpre bem a função de explicar os conceitos trabalhados durante essa etapa.

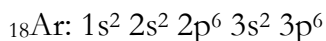


Observe que, de acordo com a distribuição eletrônica, temos um nível de energia (ou camada) para o elemento hélio, dois níveis de energia para o elemento neônio, e três níveis de energia para o elemento argônio, como você pôde visualizar na imagem anterior.

Dentro de cada nível de energia, temos diferentes subníveis, representados pelas letras “s”, “p”, “d” ou “f”. Essa representação possui um significado baseado em experimentos envolvendo a espectroscopia (que é o estudo da interação entre matéria e radiação eletromagnética).

Preferimos não nos aprofundar nesse tema, pois o nosso foco agora é relacionar os gases nobres com a regra do octeto, mas ainda assim, quero que você pense que o nível de energia é uma espécie de “casa”, e o subnível de energia, é como se fossem os “cômodos dessa casa”.

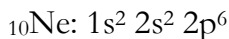
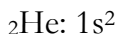
Mas se eu lhe perguntar: “com base na distribuição eletrônica representada, podemos observar quantos elétrons na camada de valência do argônio?”



Se você observou atentamente, provavelmente percebeu que a camada de valência do argônio se encontra representada através da configuração “**3s² 3p⁶**”, ou seja, o argônio possui 3 níveis de energia, e

na sua camada de valência, que é a terceira, temos 8 elétrons distribuídos entre os subníveis “s” e “p”.

Podemos estender essa análise para o hélio e o neônio.



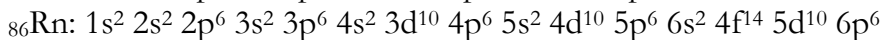
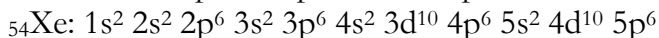
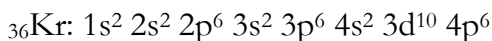
No caso do hélio, teremos apenas um nível de energia, contendo 2 elétrons no subnível “s”, e no neônio, 2 níveis de energia, contendo 8 elétrons na camada de valência, distribuídos entre os subníveis “s” e “p”.

E nesse momento, eu gostaria de levantar dois questionamentos:

1° Existe algum limite de elétrons que “podemos colocar” em cada subnível?

2° Mencionamos os subníveis “d” e “f”, mas eles não apareceram nas distribuições demonstradas. Como esses subníveis se apresentariam em uma distribuição eletrônica de outro elemento?

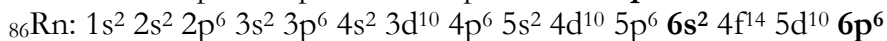
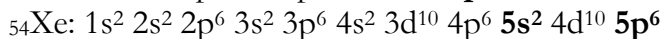
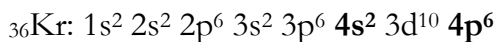
Para responder esses questionamentos, vamos demonstrar a distribuição eletrônica dos elementos criptônio (número atômico = 36), xenônio (número atômico = 54) e radônio (número atômico = 86):



Calma, não se assuste! Eu sei que estou aumentando um pouco a complexidade do tema, e provavelmente você achou “meio bagunçado” essa representação, acertei? Ainda assim, preciso que você me dê a oportunidade de explicar o porquê de estar dessa forma.

Pois bem, saiba que as representações seguem uma ordem crescente de energia, que chamamos de “ordem energética”, e por isso está daquele jeito. Isso quer dizer que, o 3d é mais energético que o 4s.

Se prestarmos bastante atenção, poderemos identificar que para os três elementos químicos, temos 8 elétrons na camada de valência, assim como o neônio e argônio:



E ainda não respondemos aos questionamentos anteriores...

Vamos trabalhar em cima disso agora!

O nosso primeiro questionamento era se existia algum número máximo de elétrons em cada subnível, lembra?

E a resposta é: “sim!”

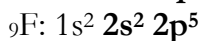
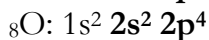
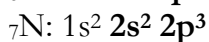
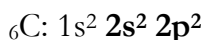
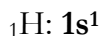
Para o subnível “s”, o máximo são 2 elétrons, para o subnível “p”, o máximo são 6 elétrons, para o subnível “d”, o máximo são 10 elétrons, e para o subnível “f”, o máximo são 14 elétrons.

Observe que há uma diferença de 4 elétrons entre cada subnível.

Sobre o nosso segundo questionamento, creio que agora ficou evidente a presença dos subníveis “d” e “f”, e que eles vão aparecer nos átomos que possuem muitos elétrons.

Aproveitando esse assunto de distribuição eletrônica, vamos agora nos concentrar em outros elementos químicos que não são gases nobres, sendo estes: o hidrogênio (número atômico = 1), o carbono (número atômico = 6), o nitrogênio (número atômico = 7), o oxigênio (número atômico = 8) e o flúor (número atômico = 9).

O nosso objetivo será verificar a distribuição eletrônica de cada um deles, onde já deixo destacado a camada de valência, para adiantar o desenvolvimento do raciocínio. Observe:



Com base no que foi demonstrado, podemos identificar que o hidrogênio possui 1 elétron em sua camada de valência, o carbono possui 4, o nitrogênio possui 5, o oxigênio possui 6, e o flúor possui 7.

Além disso, observe que os subníveis do tipo “p” para o carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor, não estão completamente preenchidos, e no caso do hidrogênio, observe que o mesmo acontece com o subnível “s”.

Diante de tanta informação, se eu não organizar o raciocínio até esse momento, a gente pode se perder. Então até agora sabemos que:

1- Existe uma relação entre o gases nobres e a maneira como os átomos dos demais elementos se combinam.

2- A regra do octeto está relacionada com o número 8.

3- Os gases nobres (com exceção do hélio) apresentam 8 elétrons na camada de valência.

4- Os demais elementos da tabela não possuem 8 elétrons na camada de valência.

Agora que estamos com o raciocínio organizado, podemos prosseguir com a seguinte pergunta: “com base na abordagem dos gases nobres, você percebeu que todos aqueles elementos, localizados na mesma coluna (que chamamos de “grupo”), possuíam o mesmo número de elétrons na camada de valência (com exceção do hélio)?”

Sim ou não?

Se você disse “sim” para essa pergunta, eu gostaria que você pegasse essa mesma linha de raciocínio, e tentasse me responder mais essa: “quantos elétrons na camada de valência podem ser encontrados nos elementos silício (representado por “Si”), fósforo (representado por “P”), enxofre (representado por “S”) e cloro (representado por “Cl”)?”

Já sabe qual é a resposta?

Provavelmente você pensou que os elementos químicos que se encontram em um mesmo grupo, possuem o mesmo número de elétrons na camada de valência, ou seja, o silício possui 4 elétrons (assim como o carbono), o fósforo possui 5 elétrons (assim como o

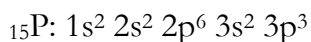
nitrogênio), o enxofre possui 6 elétrons (assim como o oxigênio), e o cloro possui 7 elétrons (assim como o flúor). Acertei?

Coloco novamente esse trecho da tabela periódica, caso você queira ver a localização desses elementos:

					18
					2 He hélio 4,0026
13	14	15	16	17	
5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180
13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
81 Tl tálio 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]
113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [288]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenessino [294]	118 Og oganesônio [294]

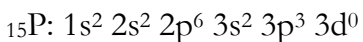
Então acabamos de concluir que, os elementos de um mesmo grupo vão apresentar o mesmo número de elétrons na camada de valência⁵.

Como o nosso livro visa trabalhar com os compostos organofosforados, eu preciso demonstrar a distribuição eletrônica do fósforo para você, mesmo sabendo que teremos 5 elétrons na camada de valência. Observe:



⁵ Há exceções.

Ou então,



Eu gostaria de chamar a atenção para um detalhe: você reparou que na última representação da distribuição eletrônica do fósforo, a camada de valência está com o subnível “d” representado, e que esse subnível não possui elétrons, ou seja, está vazio?

Pois bem, isso é um detalhe importante, e essencial para entender como o fósforo segue a regra do octeto em determinados compostos, e em outros não.

Mas ainda estamos com perguntas sem respostas, e uma delas é: “o que vem ser a regra do octeto?”

Já falamos bastante da camada de valência dos gases nobres, mas uma novidade que venho acrescentar, é que na natureza, temos um grupo de elementos químicos cujos átomos são estáveis na forma isolada.

Adivinha que grupo de átomos estamos falando?

Pense um pouco... Posso falar a resposta?

Eles mesmos: os gases nobres⁶!

Provavelmente, você está pensando agora que, o que pode nos explicar essa estabilidade se encontra na configuração eletrônica. Acertei? Espero que sim!

De qualquer forma, foi dentro dessa linha de raciocínio que dois químicos (Gilbert N. Lewis e Irving Langmuir) propuseram que:

“Os átomos dos diferentes elementos estabelecem ligações, doando, recebendo ou compartilhando elétrons para adquirir uma configuração eletrônica igual à de um gás nobre no estado fundamental: 8 elétrons no nível de energia mais externo ou, então, 2 elétrons se o nível mais externo for o primeiro.”

⁶ O que não quer dizer, que não existam compostos com esses elementos. Um exemplo é o tetrafluoreto de xenônio (XeF₄). Mas estes só conseguem ser produzidos em laboratório.

Tal ideia é conhecida como a “regra do octeto”!

Mais uma vez eu gostaria de chamar a sua atenção: sempre escutamos alguém falar que toda regra tem as suas exceções, e aqui não seria diferente⁷.

Então agora que já sabemos o que vem ser a regra do octeto, podemos concluir que os átomos dos elementos que não são gases nobres, ou seja, que não possuem 8 elétrons na camada de valência, precisam estabelecer ligações para adquirir uma configuração eletrônica igual a desses elementos.

E agora vamos nos concentrar em entender o que são os “traços” que ligam os átomos.

Existem diferentes formas de se alcançar a mesma configuração eletrônica de um gás nobre. Como mencionado anteriormente, os átomos podem doar, receber ou compartilhar elétrons, visando tal objetivo. No caso do hidrogênio, carbono, nitrogênio, fósforo, oxigênio e flúor, podemos identificar a ocorrência de compartilhamento de elétrons, quando interagem com átomos de elementos químicos que quase possuem o octeto completo, em termos práticos, os que estão mais à direita da tabela periódica.

Vamos analisar um caso bem simples: a molécula de hidrogênio (H_2), que é um famoso combustível não poluente, e capaz de liberar grande quantidade de energia.

Análise 1: cada átomo de Hidrogênio possui apenas um nível de energia, e nesse nível de energia há apenas 1 elétron. Como demonstramos anteriormente, a sua configuração eletrônica é representada por $1s^1$.

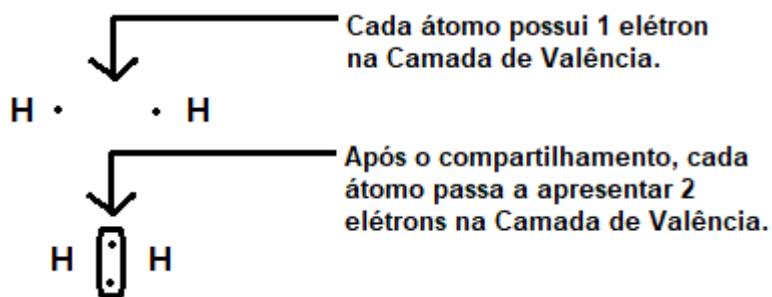
Análise 2: identificamos que, se de alguma forma cada átomo de hidrogênio obtiver mais 1 elétron⁸, ele terá a mesma configuração eletrônica do hélio, que possui configuração eletrônica $1s^2$.

⁷ Além das exceções, há outros modelos para se explicar as ligações químicas.

⁸ Nesse caso, podemos dizer que o hidrogênio não segue a regra do octeto, mas sim, a regra do dueto.

Análise 3: a fórmula apresentada para a molécula de hidrogênio (H_2), que chamamos de fórmula molecular, nos remete à ideia de que precisaremos “unir” dois átomos de hidrogênio, para que ambos alcancem a estabilidade.

Análise 4: representando cada átomo de hidrogênio, com o seu elétron da camada de valência, identificamos que o compartilhamento desses elétrons podem resultar na mesma configuração eletrônica do hélio, conforme o esquema abaixo:



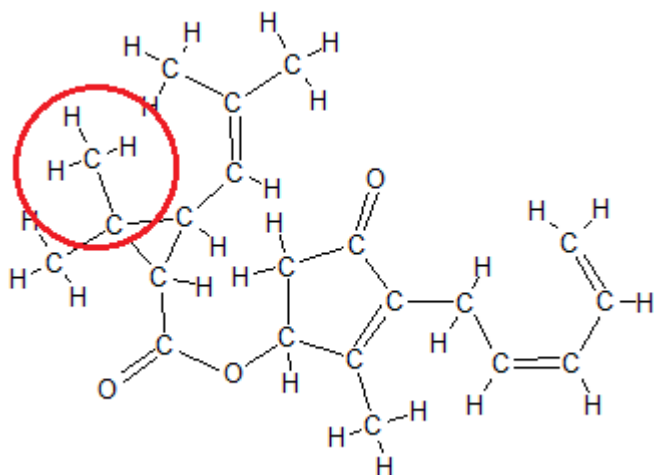
A representação acima, denominada “fórmula eletrônica” ou “fórmula de Lewis”, demonstra os elétrons da camada de valência de cada átomo.

Agora podemos abordar os “traços”!

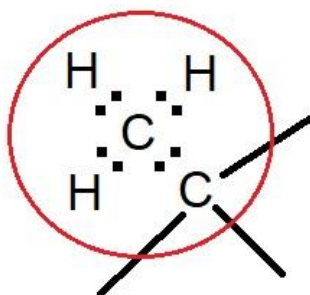
Todas as vezes que um par de elétrons é compartilhado, é possível substituir a fórmula eletrônica ou de Lewis, pela fórmula estrutural, onde atribuímos um “traço” para cada par de elétrons compartilhados.

No caso do H_2 , poderíamos atribuir como fórmula estrutural, a representação $H - H$.

Vou me aprofundar, colocando novamente a estrutura da piretrina, com um pequeno trecho destacado.



Agora, observe a parte destacada da piretrina, sendo representada através da fórmula eletrônica ou de Lewis.



Observe que através de compartilhamentos, cada átomo conseguiu alcançar a configuração eletrônica de um gás nobre. Além disso, identificamos que de acordo com a quantidade de elétrons da camada de valência, há a possibilidade de se prever o número de compartilhamentos necessários para se alcançar tal configuração.

Em outras palavras, se sabemos que o hidrogênio possui 1 elétron na camada de valência, isso significa que ao realizar 1 compartilhamento, conseguimos alcançar a estabilidade. Cada compartilhamento faz com que o átomo tenha 1 elétron a mais do seu normal.

Para o oxigênio, que possui 6 elétrons na camada de valência, podemos verificar a realização de 2 compartilhamentos, e para o

carbono, que possui 4 elétrons na camada de valência, verificamos 4 compartimentos.

O compartilhamento de elétrons é denominado “ligação covalente”, e envolve hidrogênio e/ou átomos que possuem de 4 a 7 elétrons na camada de valência⁹.

E agora, eu deixo a seguinte pergunta para você: vimos que o nitrogênio apresenta 5 elétrons na camada de valência, logo, quantas ligações covalentes poderemos ver o nitrogênio realizando?

Já sabe a resposta?

De acordo com a nossa discussão, faltam 3 elétrons para que o nitrogênio tenha o seu octeto completo. Logo, ao realizar 3 ligações do tipo covalente, teremos a mesma configuração de um gás nobre. Bem simples, não acha?

Outro ponto importante à ser comentado, é que demonstramos para você que, de acordo com a posição de um elemento na tabela periódica, é possível descobrir o número de elétrons na camada de valência.

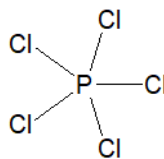
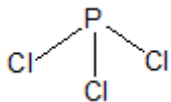
Onde quero chegar?

Você se lembra da quantidade de elétrons na camada de valência do fósforo?

Se o fósforo é do mesmo grupo do nitrogênio, logo teremos a mesma quantidade de elétrons na camada de valência. Isso significa que o número de ligações covalentes será o mesmo?

Para responder essa pergunta, vamos analisar dois compostos interessantes: o primeiro deles é o tricloreto de fósforo (PCl_3), um dos reagentes mais utilizados na síntese de compostos organofosforados, e o segundo deles é o pentacloreto de fósforo (PCl_5), utilizado como um reagente de cloração.

⁹ Há várias exceções. Um exemplo é o trifluoreto de boro (BF_3), que apresenta o boro ligado covalentemente ao flúor. O boro possui 3 elétrons na camada de valência, e é um exemplo que representa também uma exceção da regra do octeto, onde o boro se estabiliza com 6 elétrons na última camada.



Observe que no tricloreto de fósforo (PCl_3), temos o fósforo realizando as 3 ligações covalentes, e cada átomo de cloro, realizando 1 ligação covalente, fazendo com que todos os átomos passem a ter uma configuração eletrônica de gás nobre após o compartilhamento.

Até aí, tudo de acordo com o previsto.

Agora repare no átomo de fósforo no pentacloreto de fósforo. Há algo chamando a sua atenção?

Vou adivinhar: você não entendeu o número de ligações covalentes que o fósforo está realizando. Acertei?

Vamos pensar: se o fósforo possui 5 elétrons na camada de valência, ao realizar 3 ligações covalentes, teremos 8 elétrons, e conseqüentemente, o octeto completo. Porém, ao realizar 5 ligações covalentes, teremos 10 elétrons na camada de valência.

Como explicar?

Você se lembra que mencionamos a distribuição eletrônica do fósforo, e que depois retomariamos a ideia? Pois bem, vamos fazer isso agora mesmo!

Análise 1: a distribuição eletrônica do fósforo é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, mas eu também representei como $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$

Análise 2: o subnível do tipo “d” não apresenta elétrons.

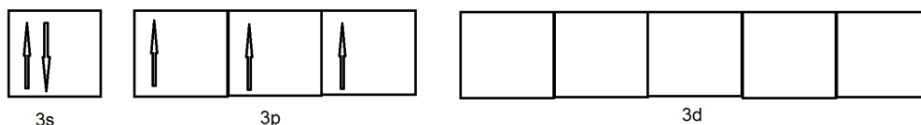
Para explicar essa exceção da regra do octeto, e conseqüentemente, a versatilidade do fósforo para formar diferentes tipos de compostos, podemos dizer que o fósforo no pentacloreto de fósforo (PCl_5) se apresenta com uma “expansão do octeto”, e diante disso, preciso demonstrar alguns conceitos importantes para essa compreensão.

O primeiro conceito, é que no átomo temos uma região do espaço com alta probabilidade de se encontrar os elétrons. Essa região é

chamada de orbital¹⁰. Na explicação que daremos, vamos representar graficamente o orbital através de \square , e em cada orbital, precisamos considerar que o mesmo comportará no máximo 2 elétrons. Esses elétrons possuem como característica, uma rotação horária ou anti-horária, que chamaremos de “*spins*”, e para distingui-los, os apresentaremos sob forma de setas.

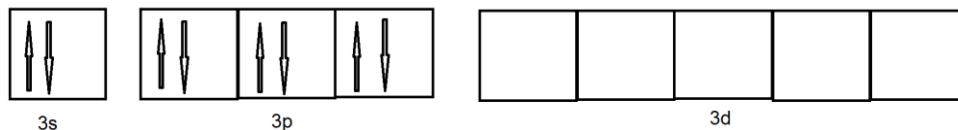
Precisaremos também considerar que, dentro de cada orbital, os spins devem estar emparelhados, ou seja, um spin \uparrow e outro \downarrow . Com base nisso, acompanhe o raciocínio.

Os elétrons da camada de valência do fósforo, antes de efetuar as ligações químicas, podem ser organizados da seguinte forma:



Observe que de acordo com a distribuição $3s^2 3p^3 3d^0$, podemos observar que no orbital 3s, temos dois elétrons emparelhados (conforme representados na distribuição eletrônica por $3s^2$) e no orbital 3p, temos três elétrons (conforme representados na distribuição eletrônica por $3p^3$), onde todos estão desemparelhados. Obviamente, no orbital 3d não temos nenhum elétron no subnível “d”, conforme demonstramos na distribuição eletrônica.

Quando ocorre a ligação química entre o átomo de fósforo e cloro, na molécula de tricloreto de fósforo (PCl_3), observe como ficam os orbitais:



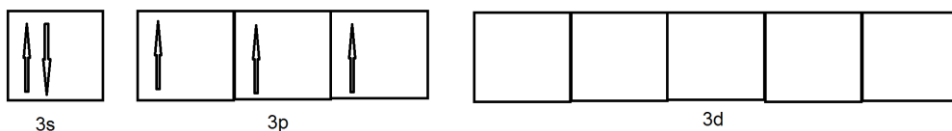
¹⁰ O conceito de orbital envolve outro modelo atômico, baseado na Mecânica Quântica, assunto não desenvolvido nesse livro.

Após o compartilhamento dos elétrons de cada átomo de cloro, com o átomo de fósforo, o átomo de fósforo atingiu o octeto. Dessa forma, teremos para o fósforo a configuração eletrônica $3s^2 3p^6$, que é a mesma configuração eletrônica do gás nobre argônio.

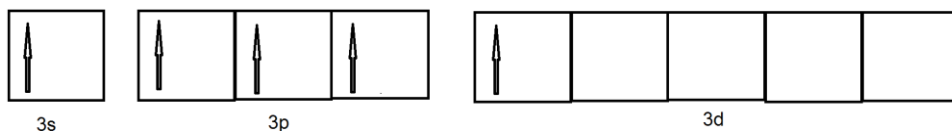
Na ligação covalente, o compartilhamento de elétrons ocorre de forma que os elétrons fiquem com os seus spins emparelhados no orbital. Dessa forma, podemos interpretar que os spins \downarrow em cada orbital $3p$, são de origem nos átomos de cloro.

Vale ressaltar que estamos analisando os orbitais do fósforo, que é o grande interesse no momento, mas saiba que essa análise também poderia ser aplicada ao cloro.

Agora vamos para o mesmo esquema, demonstrando o que aconteceu com o átomo de fósforo, na molécula de PCl_5 . Novamente, observe a organização dos elétrons, conforme o previsto na distribuição $3s^2 3p^3 3d^0$:

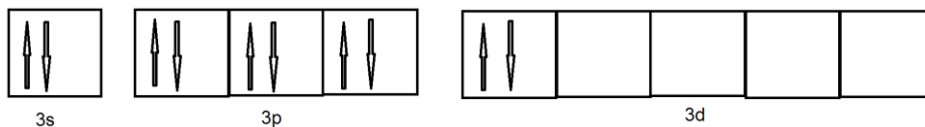


Até esse momento, só temos a possibilidade de realização de 3 ligações covalentes, porém, se de alguma forma um dos elétrons do subnível $3s$ consiga uma promoção para o subnível $3d$, teremos uma nova organização, representada por:



Observe que dessa forma, teremos um total de 5 elétrons desesmparelhados, sendo: 1 elétron no subnível $3s$, 3 elétrons no subnível $3p$ e 1 elétron no subnível $3d$; onde a nova configuração eletrônica do fósforo seria representada por $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^1$.

Esses 5 elétrons desemparelhados vão poder explicar a expansão do octeto, em outras palavras, a ocorrência das 5 ligações covalentes, que resultaria na presença de 10 elétrons na última camada, resultando em:



Essa promoção de 1 elétron do subnível 3s para o subnível 3d, que ocorre com o ganho de energia, é a forma como compreendemos e explicamos a possibilidade de expansão do octeto do fósforo, bem como de outros vários elementos existentes na natureza que é possível “observar” esse fenômeno.

Agora que já discutimos as ligações que ocorrem com o fósforo, voltamos à pergunta inicial: “se o fósforo é do mesmo grupo do nitrogênio, logo teremos a mesma quantidade de elétrons na camada de valência, isso significa que o número de ligações covalentes será o mesmo?”

Com base no que foi observado, o fósforo possui 5 elétrons em sua camada de valência, podendo assumir forma trivalente ou pentavalente. Enquanto isso, o nitrogênio, que possui a mesma quantidade de elétrons em sua camada de valência, não poderá expandir o seu octeto!

E por que será?

Voltemos à distribuição eletrônica do nitrogênio: $1s^2 2s^2 2p^3$

No segundo nível de energia, não há a presença de subníveis do tipo “d”. Somente “s” e “p”. Com isso, não temos a possibilidade de promoção de elétrons da mesma forma que o fósforo, e assim, o nitrogênio se torna menos versátil do que o fósforo, quando pensamos em diferentes arranjos estruturais.

Se considerarmos a tabela periódica, podemos verificar que os átomos de elementos químicos localizados do terceiro período (referencial na horizontal) em diante, possuem essa capacidade de expandir o octeto.

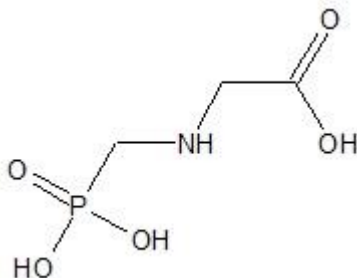
Outro aspecto considerável, é que o átomo de fósforo apresenta certa capacidade de sofrer distorções em sua nuvem eletrônica,

apresentando assim certa polarizabilidade. Quanto maior o tamanho da nuvem eletrônica de um átomo, mais polarizável será. Podemos inclusive, aproveitar a “viagem” de comparações com o nitrogênio, e perguntar: qual átomo é mais polarizável, o fósforo ou nitrogênio?

Acredito que você respondeu o fósforo, pois o mesmo apresenta maior número de elétrons, que estão organizados em 3 níveis de energia, enquanto o nitrogênio apresenta menor número de elétrons, organizados em 2 níveis de energia.

Para encerrarmos essa etapa, gostaria de chamar a sua atenção para o fato que, a primeira estrutura que vimos nesse capítulo foi o glifosato, você se lembra?

Caso não tenha se lembrado, é essa logo abaixo:



Perceba que, nesse caso temos o fósforo estabelecendo 3 ligações covalentes do tipo “simples” com 1 carbono e dois oxigênios, e 1 ligação covalente do tipo “dupla” com outro oxigênio.

Agora que já estamos mais familiarizados com os conceitos básicos de química, se prepare pois vamos começar a abordar os compostos organofosforados: *Senta Que Lá Vem História!*

Guerra & Química

Eu sempre achei curioso o fato que, a maior parte das pessoas que conheço, gostam de assistir filmes sobre: guerras, o mundo sendo destruído, e cenários apocalípticos com zumbis e extraterrestres.

Inclusive, me incluo nessa lista.

De vez em quando faço uma reflexão sobre isso, e confesso que se passa pela minha cabeça que tenho um gosto meio estranho.

Você também é assim? Também gosta de ver filmes desse gênero?

Nunca tinha chegado a procurar explicações na psicologia para entender por que somos assim, mas durante o processo de escrita desse livro, resolvi fazer esse tipo de pergunta em um site de pesquisas, e me deparei, dentre vários artigos, com as cartas trocadas entre Einstein e Freud, em 1932, que apresentavam as suas visões sobre a guerra, e os caminhos possíveis para o estabelecimento da paz entre as nações: material perfeito para começarmos esse capítulo!

Não sei se você se lembra das aulas de História, mas a Primeira Guerra Mundial terminou no final de 1918, e foi uma carnificina com proporções, até então, nunca vistas na humanidade, e isso, em grande parte, se devia às inovações científicas e tecnológicas da época.

Naturalmente, muitos cientistas ficaram preocupados com a possibilidade de uma nova guerra, dentre eles, Albert Einstein, que em sua carta para Freud, traz uma excelente exemplificação de tal sentimento:

“(...) questão que, da maneira como as coisas estão, parece ser o mais urgente de todos os problemas que a civilização tem de enfrentar. Este é o problema: Existe

alguma forma de livrar a humanidade da ameaça de guerra? É do conhecimento geral que, com o progresso da ciência de nossos dias, esse tema adquiriu significação de assunto de vida ou morte para a civilização, tal como a conhecemos; não obstante, apesar de todo o empenho demonstrado, todas as tentativas de solucioná-lo terminaram em lamentável fracasso.”

Freud, em resposta, apresenta uma visão interessante sobre a natureza do Homem e a utilização da violência, no seguinte trecho:

“É, pois, um princípio geral que os conflitos de interesses entre os homens são resolvidos pelo uso da violência. É isto o que se passa em todo o reino animal, do qual o homem não tem motivo por que se excluir. No caso do homem, sem dúvida ocorrem também conflitos de opinião que podem chegar a atingir a mais raras nuances da abstração e que parecem exigir alguma outra técnica para sua solução. Esta é, contudo, uma complicação a mais. No início, numa pequena horda humana, era a superioridade da força muscular que decidia quem tinha a posse das coisas ou quem fazia prevalecer sua vontade. A força muscular logo foi suplementada e substituída pelo uso de instrumentos: o vencedor era aquele que tinha as melhores armas ou aquele que tinha a maior habilidade no seu manejo. A partir do momento em que as armas foram introduzidas, a superioridade intelectual já começou a substituir a força muscular bruta; mas o objetivo final da luta permanecia o mesmo — uma ou outra facção tinha de ser compelida a abandonar suas pretensões ou suas objeções, por causa do dano que lhe havia sido infligido e pelo desmantelamento de sua força.”

E foi nesse sentido de “superioridade intelectual e objetivo final da luta”, que a química acabou tendo uma pequena parte da sua história manchada com sangue. Muito sangue, diga-se de passagem!

Depois desse livro, recomendo uma leitura dessas cartas. Tenho certeza que você vai gostar de saber como foi essa “conversa” entre os dois.

Infelizmente, não cabe colocá-las na íntegra aqui, pois poderemos nos perder nessa caminhada. Além disso, vou deixar a explicação da razão pela qual gostamos de assistir aqueles filmes, para outro momento.

Talvez, você deva estar se perguntando: qual seria a relação entre a guerra (ou as guerras) e os compostos organofosforados?

Acertei?

Pois bem, nesse contexto de preocupação para outro conflito que ameaçava estourar entre as nações (e que tempos depois, provou-se certa essa preocupação), temos o surgimento de compostos organofosforados famosos, como o tabun, sarin e soman.

Mas esse surgimento não se dá de uma hora para outra!

Há todo um contexto, e desde já, saiba que é muita história para contar, mas antes de falar desse evento em específico, é importante que você saiba que as armas químicas são utilizadas desde os tempos mais remotos, e entender o contexto em que as “coisas” surgiram, é importante para que possamos refletir sobre o nosso passado, presente e futuro.

Nesse capítulo, vamos discutir como se deu a utilização de armas químicas desde os tempos mais primórdios, até a primeira guerra mundial, e eu separei algumas histórias bastante interessantes...

...e para começarmos, gostaria de saber o que você acha que seria uma “guerra química”.

Você tem alguma ideia do que significa esse termo?

“Guerra química” é um termo utilizado para classificar guerras que utilizam as armas com algumas das seguintes características: gases tóxicos, ácidos, substâncias irritantes e, que possuem poder de destruição, além dos efeitos químicos.

Existem relatos históricos muito antigos, que nos trazem a ideia de que já se utilizavam substâncias químicas como artifício bélico, e essa viagem começa por volta de 600 a.C, na Grécia Antiga.

Nessa época, tem-se relatos que o ditador ateniense Solon fez uma ação onde os atenienses tornaram as águas de um rio envenenadas, com a utilização da raiz de *Helleborus*¹¹, para que inimigos que consumissem essa água durante o cerco à cidade de Crissa, pudessem ser acometidos com forte diarreia, tendo em vista que esse tipo de raiz possuía substâncias que apresentavam propriedades laxantes.

¹¹ *Helleborus* é um gênero botânico da família *Ranunculaceae*

Por volta de 429 a.C, ainda na Grécia Antiga, Atenas e Esparta passavam por um conflito conhecido como “Guerra do Peloponeso”, ocasionado pelo aumento do poder de Atenas.

Um dos episódios desse conflito, foi marcado pela ação dos espartanos de utilizar a estratégia de queimar enxofre, visando produzir uma fumaça contendo gases bastante sufocantes, no momento que o vento estivesse indo em direção à Atenas.

A queima do enxofre pode ser representada através da seguinte equação: $S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$; nessa reação, temos como produto um gás chamado de dióxido de enxofre (SO_2), que é bastante solúvel em água, e nocivo para as mucosas dos olhos e órgãos respiratórios. Uma das possibilidades de reação, ocasionada pelo contato de uma pessoa com altas quantidades do dióxido de enxofre, é a formação do ácido sulfúrico (H_2SO_4), que é um ácido bastante corrosivo e tóxico, e a sua reação química pode ser representada através da seguinte equação: $SO_{2(g)} + H_2O_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2SO_{4(g)}$.

Observe que, os reagentes que participam da reação com o dióxido de enxofre, são substâncias abundantes e comuns ao corpo humano, sendo eles: o gás oxigênio (presente na respiração) e a água.

Inclusive, esse é um dos grandes problemas de se estocar enxofre a céu aberto.

O objetivo dos espartanos, com a queima do enxofre, era o de intoxicar a população e os guerrilheiros, obtendo assim vantagens no conflito.

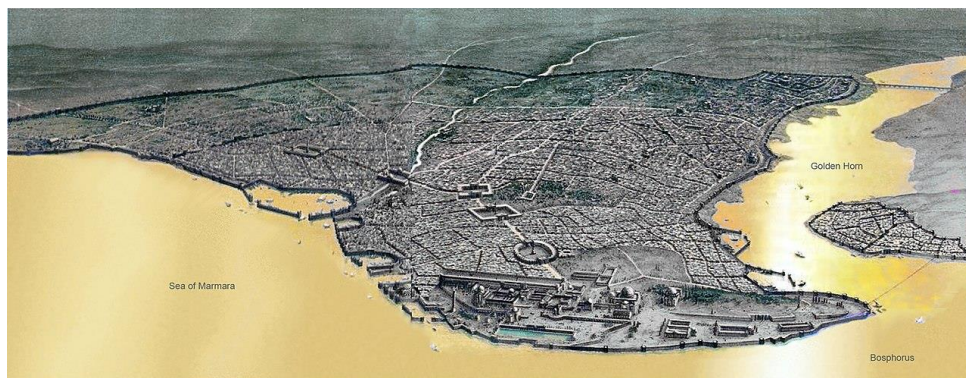
Atenas, com suas muralhas e atenienses dentro, receberam vários focos do incêndio espartano. O destino, até então, mostrava-se favorável à Esparta: o vento ia em direção à muralha.

Tudo indicava sucesso na estratégia adotada. Mas de repente, sobreveio uma chuva forte, apagando assim, o incêndio espartano. Nem tudo saiu como os espartanos esperavam, e a estratégia (literalmente!) foi por água abaixo.

Outro momento interessante, é que na Idade Média, com as Guerras Bizantino-Árabes, tivemos a origem de uma arma conhecida como “fogo grego”. Esse tipo de arma química, acabou sendo utilizado pelos

bizantinos contra os sarracenos, no primeiro cerco de Constantinopla, em 673 d.C.

Eu quero muito que você entenda o contexto geográfico, em que Constantinopla (atual Istambul) se inseria: localizava-se estrategicamente entre o Corno de Ouro e o Mar de Mármara, justamente no ponto de encontro entre a Europa e a Ásia. Era um ponto bastante estratégico.



Vista aérea de Constantinopla, com o Mar de Mármara à esquerda, e o Corno de Ouro à direita.

A história nos conta que, nessa época, agrupamentos de navios sarracenos interessados em tomar Constantinopla dos bizantinos, se organizaram para atacar as fortificações da cidade.

Liderados pelo imperador Constantino IV, os bizantinos foram capazes de se defender do ataque sarraceno, trazendo uma novidade no conflito: uma nova arma, descrita como um líquido incendiário.

O “fogo grego”, como é conhecido esse armamento, consistia em um preparado líquido utilizado nos combates marítimos, e eram lançados por tubos sobre as embarcações inimigas com o objetivo de incendiá-las.

O que se sabe sobre a composição do “fogo grego”, e eu gostaria que você soubesse que sobre isso há uma série de discussões, é que provavelmente a mistura continha breu, piche, enxofre, nafta e cal.

Só pra você ter ideia do motivo de eu ter mencionado anteriormente que a composição do “fogo grego” é alvo de uma série de discussões, é

porque na época, a composição e os processos de fabricação dessa arma, consistiam em segredo militar, e o acesso a essa informação era tão restrita, que a formulação perdeu-se para sempre.

Há uma imagem, datando do século XII, bastante interessante, que nos dá uma noção de como eles utilizavam esse armamento:



**Marinha bizantina usando o fogo grego contra Tomás, o Eslovo, aliado dos abássidas.
Iluminura do século XII.**

Provavelmente você deve estar pensando que o “fogo grego” não era lá tão eficiente, pelo simples fato que, se o objetivo na batalha era incendiar um barco inimigo, situações assim poderiam ser contornadas pelo próprio inimigo, se ele utilizasse a própria água do mar para amenizar as chamas.

Simple, não?

Mas é aí que está o brilhantismo dessa arma: curiosamente, o contato da água com o “fogo grego” acabava provocando um incêndio maior.

Sim, maior!

Calma que eu vou te explicar isso...

Pense comigo: se a água provocava um incêndio maior, uma vez o fogo ateado no barco inimigo, era questão de tempo para que o sucesso fosse alcançado.

E se o inimigo jogasse água, seria melhor ainda!

A composição que eu mencionei, consistia em substâncias combustíveis derivadas do petróleo, que possuem baixa solubilidade em água, e que demonstram eficiência para a utilização em combates marítimos. Além disso, a presença de cal na mistura seria a responsável por causar o efeito de aumento do incêndio, e isso pode ser explicado através de um conceito chamado “calor de hidratação”.

O calor de hidratação, consiste na variação de energia envolvida quando uma determinada substância é colocada em contato com a água. Alguns processos envolvem a liberação de energia (chamamos de “exotérmico”), e outros, a absorção de energia (chamamos de “endotérmico”).

No caso da cal, a sua hidratação é do tipo exotérmica, o que culmina na liberação de mais energia para os combustíveis entrarem em ignição.

Por conta disso, jogar água no “fogo grego” não era uma boa escolha!

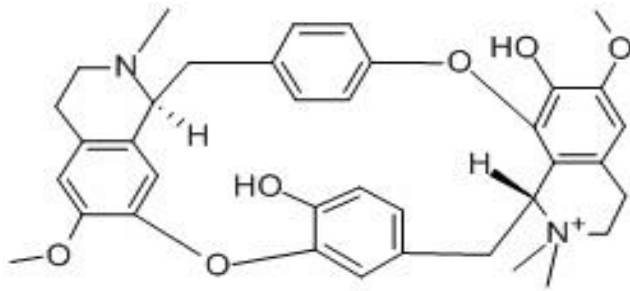
Fugindo um pouco da história europeia, temos relatos que nos contam histórias de armas químicas sendo utilizadas nas Américas, por várias tribos indígenas. Essas tribos utilizavam a tática de combate pautada na utilização de gases sufocantes.

Tais gases seriam produzidos através da queima de vegetais que se sabiam desprender odores ou fumaças sufocantes.

Em Pernambuco, os índios utilizavam um gás sufocante conhecido como “gás pimenta”. A estratégia consistia em aguardar o vento favorável, e colocar grandes quantidades de pimenta em uma fogueira.

A medida que a pimenta ia queimando, era formada uma fumaça altamente irritante para os olhos, prejudicando assim os inimigos em combate. Não sei se você reparou, mas a estratégia basicamente era a mesma que os espartanos tentaram utilizar contra os atenienses.

Sabe-se que os nativos do Sul, utilizavam um anestésico muscular conhecido como “curare”, que era extraído de plantas da região. O “curare” consiste em vários compostos, ou seja, é uma mistura, e dentre os compostos presentes, temos a “tubocurarina”, cuja estrutura é demonstrada logo abaixo:



E como esses nativos utilizavam o curare?

Após extraído, esse anestésico era colocado nas pontas das flechas, e serviam tanto para caça, quanto para as guerras entre tribos rivais. Era só atirar a flecha, que a vítima acabava tendo grandes desvantagens pra fugir, tendo em vista as propriedades do curare.



***Strychnos toxifera*, planta de onde se extrai o curare. (Imagem do livro “Plantas Mediciniais” de Köhler, ano: 1887)**

Primeira Guerra Mundial

Agora que você já viu algumas histórias interessantes sobre armas químicas utilizadas há muito tempo, vamos nos concentrar nos eventos relacionados com a Primeira Guerra Mundial.

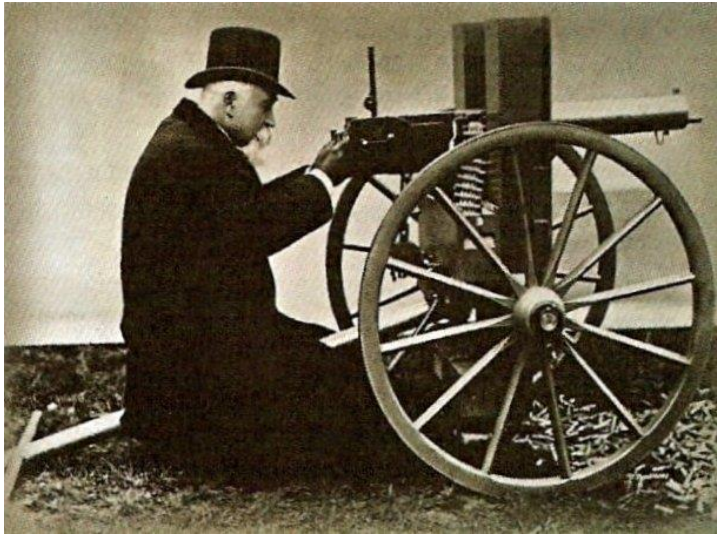
É importante trazer um pouco do contexto que antecedeu esse grande conflito, para que tudo que vou lhe contar, possa fazer sentido na sua mente.

Antes da guerra estourar (ela teve início em 1914), a humanidade já vivenciava certo avanço tecnológico, e os horrores ocasionados pela crescente destrutividade dos armamentos da época, e que foram demonstrados em diversos conflitos entre as nações, trouxeram uma grande preocupação para os países.

Só para você ter uma ideia, vou citar um exemplo: a metralhadora, arma que foi bastante utilizada na Primeira e Segunda Guerra, começou a ser desenvolvida na década de 1870, sendo que na década de 1890, ela foi empregada em uma operação militar no Egito, onde as Forças Britânicas lutaram contra o Sudão, e com poucos soldados e armamento moderno (pistolas, rifles e metralhadoras), conseguiram abater um número enorme de inimigos, que estavam armados com lanças e mosquetes.

A estimativa de baixas da campanha, dentre mortos, feridos ou capturados, é de 700 pelo lado da Grã-Bretanha, contra 30.000 do lado do Sudão. Perceba que esses números traduzem bem como a inovação de um armamento acabou sendo decisivo no conflito.

E olha que eu só dei como exemplo a metralhadora.



Metralhadora Maxim, e seu inventor, Hiram Maxim (1884)

Daria pra falar de outras armas, como o lança-chamas, encouraçados extremamente resistentes e poderosos, dentre outros, mas resolvi não me aprofundar nisso, pois o objetivo era somente o de traçar um panorama geral de como já era avançada a tecnologia da época, bem como a preocupação dos países com o poder de destruição dessas novas armas.

Por falar em preocupação, isso tudo acabou resultando em duas conferências de paz, conhecidas como “Conferências de Paz de Haia”, realizada nos anos 1899, e posteriormente, em 1907. A proposta principal, seria a de estabelecer um centro de mediação entre as nações, para que os conflitos pudessem ser evitados. Pra ficar mais claro, esse centro de mediação seria o que hoje, a ONU (Organização das Nações Unidas) procura fazer.

Essas conferências são conhecidas por terem apresentado um caráter inovador no que tange à diplomacia e as relações internacionais, e um dos aspectos referentes às suas atividades, é que elas trataram da questão da utilização de armas químicas.

Tendo em vista certa previsibilidade na utilização desse tipo de combate, várias regras e limitações na condução de uma eventual guerra entre as nações (grave esse termo: “*entre as nações?*”) foram acertadas, e

nesses acertos, os países concordaram em não usar projéteis que fossem responsáveis para espalhar gases asfixiantes ou deletérios.

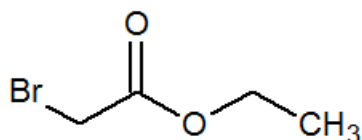
Como sabemos, esse acordo entre os países não foi capaz de interromper o grande conflito que ficou conhecido como “Primeira Guerra Mundial”. Em 28 de junho de 1914, ocorreu o assassinato do Arquiduque do império Austro-Húngaro: Francisco Ferdinando. Dessa forma, inicia-se o grande conflito, que culminaria, conforme estimativas, na morte de cerca de 20 milhões de pessoas.

Além disso, o acordo entre os países falhou com relação a utilização de armas químicas. Durante esse conflito, cerca de 100 mil pessoas (dentre civis e militares) morreram somente por causa da utilização de gases de guerra.

Estima-se que durante o conflito, foram utilizados algo em torno de 100.000 toneladas de armas químicas.

Vou contar para você algumas dessas histórias que aconteceram durante esse período...

Pouco antes da guerra começar, de forma secreta, alguns químicos conseguiram sintetizar um composto orgânico lacrimogêneo, à base de bromo, denominado bromoacetato de etila. A estrutura desse composto, encontra-se logo abaixo:



Sabe-se que em 1912, policiais franceses utilizaram granadas contendo esse lacrimogêneo em um grupo de ladrões de bancos.

Talvez você esteja se perguntando: e o Pacto de Haia?

Esse pacto tratava da utilização de armas químicas, no caso de guerra *entre as nações*.

Lembra que eu te pedi para gravar o termo “entre nações”?

Pois é, não existia nenhuma referência à utilização de armas químicas com a própria população. Dessa forma, o governo francês não feria o pacto.

Mesmo assim, essa notícia logo se espalhou, e os países vizinhos ficaram em alerta.

Assim que a guerra iniciou, os franceses utilizaram essa arma contra as tropas da Alemanha.

O que você acha que aconteceu? Sucesso ou fracasso?

Resposta: foi um fracasso!

A ação tornou-se um fiasco, pois o local escolhido era uma planície, e nesse dia havia uma forte ventania. Nesse cenário, o gás acabou se dispersando rapidamente, sem causar nenhum efeito perceptível nas tropas alemães.

Com esse evento, mais uma vez a notícia se espalhou, e a França acabou por mais uma vez causar grande repercussão entre os países. Em especial, a Alemanha utilizou dessas ações do exército francês, para justificar o seu programa de desenvolvimento de armas químicas.

Nesse período, conta-se um caso interessante: a Alemanha colocou a culpa nos franceses por utilizarem gases asfixiantes, logo após um bombardeio.

Só que um detalhe curioso estava envolvido nessa história.

A equipe médica, após verificar os soldados mortos, concluiu que as baixas causadas nesse evento não foram causadas por gases asfixiantes, conforme apontado pelos alemães, mas sim, pela inalação de altas doses de outro gás, chamado de monóxido de carbono (CO), enquanto as tropas se amontoavam em seus esconderijos¹².

E a grande pergunta é: por que o monóxido de carbono seria um problema?

O monóxido de carbono é um gás que não possui cheiro e é altamente tóxico. Uma das características que justificam a sua toxicidade, é que a hemoglobina (proteína presente no sangue que é responsável pelo transporte de O₂ e CO₂ pelo organismo) possui mais afinidade com a molécula de CO, do que a molécula de O₂, que por sua vez, é essencial para a respiração.

¹² Não foi encontrado a origem desse gás, durante o processo de pesquisa para a produção desse livro.

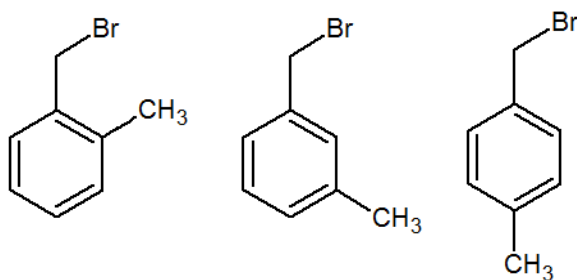
Como o monóxido de carbono não apresenta cheiro, temos que não é possível detectar a sua presença no ambiente, somente usando esse referencial para detecção.

Em países com invernos rigorosos, as residências que possuem aquecedores, estão relacionadas com diversas mortes por envenenamento com esse gás. O monóxido de carbono pode ser formado, dentre várias formas, pela combustão incompleta da madeira. E justamente a madeira é o combustível utilizado nesses aquecedores.

Mas vamos voltar para as ações da Alemanha, usando armas químicas...

Sabe-se que grande parte dos chefes militares eram contra o uso desse tipo de armamento, mas uma bomba contendo outro composto lacrimogênio fora desenvolvido por um professor de química da época: Karl von Tappen.

O composto consistia numa mistura dos isômeros do brometo de xilila, cujas estruturas são apresentadas logo abaixo:



O termo “isômeros” se refere a compostos que apresentam a mesma fórmula molecular, mas as suas estruturas são diferentes. As estruturas demonstradas logo acima, apresentam o caso de isomeria em que a diferença está apenas na posição de um determinado grupo, nesse caso, o grupo metil, que está representado na estrutura por “-CH₃”. Observe que todos os compostos apresentam a mesma fórmula molecular: C₈H₉Br.

Em janeiro de 1915, cerca de 18.000 cartuchos contendo esse material, foram utilizados pelos alemães contra as tropas russas, em

uma batalha travada na Polônia. Talvez você não saiba, mas no mês de janeiro tem-se o intenso inverno europeu.

E qual a relação entre o ataque germânico e o inverno?

Com as baixas temperaturas, mais uma vez tivemos um registro de fracasso, pois os cartuchos contendo os isômeros do brometo de xilila, praticamente congelaram, impedindo assim a vaporização e dissipação do gás, que resultaria em danos às tropas russas.

O alto comando alemão, procurando alternativas para aprimorar suas armas químicas, recorreu a um professor assistente de von Tappen, chamado Fritz Haber, que é considerado o “pai da guerra química”.



Fritz Haber

Haber é um dos cientistas mais famosos da História! Vou contar um pouco da sua vida e trabalho, e tenho certeza que você vai gostar de saber sobre as “coisas que ele andou aprontando”, durante a sua jornada por aqui.

No século XVIII, uma proposta formulada por Thomas Malthus, previa que o crescimento da população era superior ao crescimento da produção de alimentos pela agricultura. Em outras palavras, caso você não tenha entendido, eu quis dizer que a velocidade que a população

crece é maior do que a velocidade que os alimentos vão sendo produzidos.

Não vamos entrar no mérito se essa proposta estava correta ou não, pois agora não é o momento de discussão sobre isso, mas partindo do princípio que ela estava correta, qual seria o problema, para a Humanidade, essas diferentes velocidades? Você saberia me dizer?

Você deve ter pensado que em algum momento teríamos a humanidade sendo levada à fome e miséria, acertei?

Pois é isso mesmo!

Sabemos que os vegetais, base da nossa alimentação, necessitam de nitrogênio para se desenvolverem, e esse nitrogênio é de grande importância. Só que há um problema nisso: existem várias substâncias que contêm átomos do elemento químico nitrogênio em sua constituição, mas nem todas conseguem ser “capturadas” pelos vegetais.

E um bom exemplo, é que o ar é uma mistura no estado gasoso, e nessa mistura, cerca de 78% do seu volume é constituído por uma dessas substâncias, que é a molécula de N_2 .

Essa molécula apresenta alta estabilidade, podendo ser explicada pelo fato que as suas moléculas apresentam ligações covalentes triplas entre seus átomos (a fórmula estrutural seria: $N \equiv N$), e que necessitam de bastante energia para serem quebradas, para que novas moléculas possam ser formadas. Caso você não saiba, em uma reação química, ligações já estabelecidas precisam ser quebradas, para que novas ligações, em novas substâncias, possam ser estabelecidas.

Essa molécula de N_2 você já sabe que os vegetais não conseguem absorver, mas no “fim das contas”, sabemos que os vegetais acabam se beneficiando dela mesmo assim.

Mas de que forma?

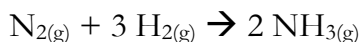
De forma indireta e lenta, acontecem reações químicas mediadas por bactérias capazes de converter esse N_2 em outras formas “mais aceitáveis” pelas plantas, que nesse caso seriam: o amônio (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), cuja disponibilidade não é tão abundante.

Visando fornecer nitrogênio suficiente para que as produções agrícolas pudessem ser capazes de produzir os alimentos em uma velocidade e eficiência adequadas, os agricultores realizam a suplementação desse nitrogênio no solo. Entenda isso como: estou me referindo aos fertilizantes, que provavelmente você já deve ter escutado alguém falando que é importante para a agricultura.

Uma das substâncias empregadas com essa finalidade, é o sal nitrato de sódio (NaNO_3), conhecido como “salitre do Chile”. Esse sal, era encontrado em abundância nos desertos localizados ao norte do Chile (por isso o nome “salitre do Chile”), e durante dois séculos foi retirado para ser comercializado, visando fornecer nitratos para a suplementação de nutrientes do solo.

Na época da Primeira Guerra Mundial, cerca de 70% dos fertilizantes produzidos no mundo, tinham como matéria-prima o salitre do Chile.

Fritz Haber pesquisava formas de se utilizar o tão abundante gás nitrogênio (N_2), para reagir com gás hidrogênio (H_2) e obter amônia (NH_3), que uma vez obtida, poderia ser convertida em ácido nítrico (HNO_3), e o ácido nítrico convertido em nitratos. A reação química representada logo abaixo, é de grande simplicidade, mas não se iluda: isso não se repete quando vamos promover a reação.



Pressão elevada, altas temperaturas, presença de catalisadores (substâncias que facilitam e aceleram uma reação química) e controle da reação, eram algumas dificuldades que Haber enfrentava.

Ainda nessa época, outro episódio fez com que o trabalho de Haber ganhasse mais notoriedade: navios britânicos bloquearam a saída de salitre do Chile para a Alemanha.

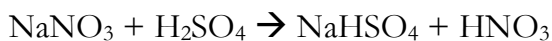
E a grande pergunta, que talvez você esteja se fazendo nesse momento, deve ser algo do tipo: qual seria o interesse da Inglaterra bloquear o envio de fertilizantes para a Alemanha, pensando em um contexto de guerra?

Eu deixei pra te contar isso somente nesse momento, para que você pudesse entender toda a confusão: o salitre do Chile também poderia ser utilizado para fabricar explosivos!

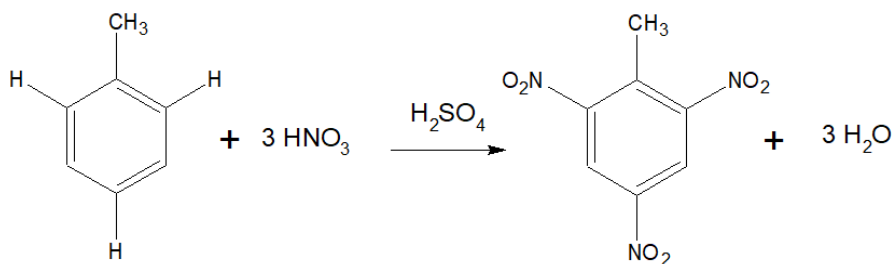
Sim! Explosivos!

O “caminho” utilizado para se fabricar explosivos com o salitre do Chile, consiste em várias etapas reacionais. Vou demonstrar uma visão geral e resumida do processo, para que a gente possa avançar na história.

Inicialmente, o salitre era aquecido junto com ácido sulfúrico (H_2SO_4), obtendo-se bissulfato de sódio (NaHSO_4) e ácido nítrico (HNO_3), conforme demonstrado na equação abaixo:

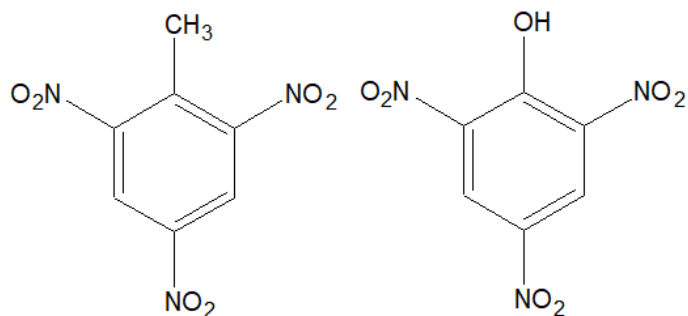


Posteriormente, o ácido nítrico formado era utilizado para reagir com o tolueno (C_7H_8), em mais de uma etapa e catalisado por ácido sulfúrico, visando obter um explosivo conhecido como TNT (trinitrotolueno), conforme demonstro abaixo o resumo do processo:



Na época, utilizava-se outro explosivo: ácido pícrico.

Essa substância foi obtida em 1771 e originalmente utilizada como corante para tecidos. Em 1885, foi utilizada para fins militares pelos franceses, pois descobriu-se que essa substância poderia ser utilizada como explosivo. Curiosamente, o ácido pícrico possui estrutura muito parecida com o trinitrotolueno, onde a diferença está na presença de uma hidroxila ($-\text{OH}$), ao invés do grupo metil ($-\text{CH}_3$):



Essa pequena diferença faz com que algumas características também sejam diferentes.

O ácido pícrico apresenta certa facilidade de interagir com a água (devido à presença do grupo OH), o que dificultava a sua detonação em dias chuvosos. Além disso, por ser um ácido relativamente forte, ele acaba reagindo com os metais (considere que os projéteis eram metálicos), formando compostos que explodiam com grande facilidade.

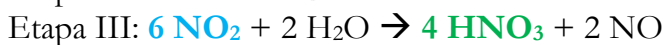
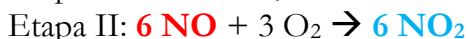
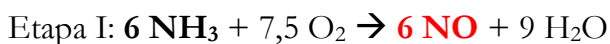
Em contrapartida, o TNT não era ácido e nem afetado pela umidade, além disso, era facilmente moldável aos projéteis, pois tinha baixo ponto de fusão (temperatura em que um material passa do estado sólido para o líquido), que era cerca de 80°C. Assim, aquecia-se o TNT, e era possível fabricar bombas muito mais efetivas.

Talvez você esteja se perguntando: mas não era perigoso acontecer uma explosão com esse aquecimento?

Pois bem, essa era mais uma vantagem do TNT: a sua detonação é mais difícil, por isso, era um excelente armamento para blindagens espessas (o ácido pícrico por explodir mais facilmente, detonava sem causar grandes prejuízos em blindados).

No início da Primeira Guerra Mundial, a Alemanha apresentava certa vantagem, pois seus armamentos eram baseados em TNT, enquanto a França e a Inglaterra se baseavam no Ácido Pícrico.

O bloqueio imposto pelos navios ingleses, nas remessas de salitre para a Alemanha, fez com que o processo de produção da amônia fosse ampliado no país. A partir da amônia, é possível obter o ácido nítrico, através de uma série de reações, simplificadas logo abaixo:



Dessa forma, tanto a produção de fertilizantes, quanto a de TNT foram garantidas com esse processo.

Cabe ressaltar que Haber desenvolveu o processo de síntese da amônia, em laboratório, em 1908, mas foi somente entre 1912 e 1913, que o processo conseguiu alcançar uma escala industrial, com a participação de um outro químico: Carl Bosch. Atualmente esse processo é conhecido como “processo Haber-Bosch”, em alusão aos cientistas envolvidos.

Mas a história de Haber não para por aqui! Você se lembra que eu estava contando que o fracasso das bombas de van Tappen, fez com que as pessoas vissem em Haber, seu assistente, uma possibilidade de sucesso com as armas químicas?

Haber sugere a utilização do gás cloro (Cl_2). A diferença do gás cloro para o brometo de xilila, é que a sua inalação acaba por causar irritação e ressecamento das vias respiratórias. Visando minimizar os efeitos desse ressecamento, o próprio organismo produz fluidos, que acabam por se acumular nos pulmões. O resultado disso, é que a pessoa acaba literalmente afogada nesses fluidos. Outra vantagem, era que já existia uma produção considerável desse gás, sendo possível obter grandes quantidades para fins militares, apresentar eficácia imediata, ser bastante volátil e resistir a diluição em ventos moderados.

Em 10 de março de 1915, Haber instrui as tropas germânicas na colocação de 5730 cilindros contendo o gás cloro (cerca de 168 toneladas), próximo das trincheiras de uma cidade chamada Ypres (Bélgica).

Aguardando ventos favoráveis para a liberação do gás em segurança, os cilindros permaneceram posicionados.

Em 22 de abril do mesmo ano, com as condições favoráveis, o exército alemão libera o gás cloro, causando a morte de 5.000 homens, além dos efeitos devastadores em outros 10.000 soldados. Nesse

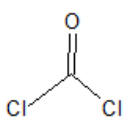
episódio, tem-se o primeiro ataque de sucesso, chefiado pessoalmente por Haber.



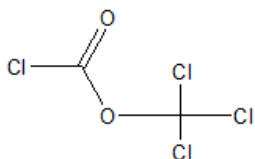
Fotografia de um ataque de gás venenoso durante a Primeira Guerra.

Após a grande baixa causada pelos alemães, os países passaram a desenvolver formas de proteção contra a ação dos gases de guerra. Nesse sentido, máscaras de proteção foram desenvolvidas para serem utilizadas nas frentes de batalha, visando a proteção dos soldados contra esses gases. Além disso, novos agentes químicos começaram a ser investigados com a finalidade de ultrapassar, ou destruir, os filtros presentes nas máscaras de proteção.

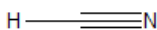
Substâncias famosas como o fosgênio (COCl_2), disfogênio (ClCOOCCl_3), cianeto de hidrogênio (HCN) e cloreto de cianogênio (CNCl), começaram a ser empregadas militarmente.



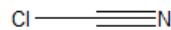
fosgênio



disfogênio



cianeto de hidrogênio



cloreto de cianogênio



Infantaria australiana com máscara de gás, Ypres, 1917

Ao longo da Primeira Guerra, mais de 3.000 substâncias foram investigadas pelos químicos dos países envolvidos nos conflitos, sendo que apenas 12 conseguiram alcançar o potencial desejado em combates.

Com diversas frentes de batalhas utilizando os gases venenosos, destaca-se novamente em Ypres, a utilização pela primeira vez, em 12 de julho de 1917, de uma arma responsável por 70% das vítimas de armas químicas durante toda a Primeira Guerra Mundial, conhecida como gás mostarda (ou iperita, por conta de Ypres), que foi utilizada pelos alemães contra os britânicos, sob direção de Haber.

Vale ressaltar, que essa arma foi introduzida no último ano de guerra, mas mesmo assim, estima-se que esta foi responsável por 1,3 milhões de baixas, enquanto que os danos causados por armas convencionais durante toda a guerra, foram de 5 milhões. Não a toa, o gás mostarda acabou ganhando o apelido de “rei dos gases”, por conta da sua eficácia como arma química.

Tanta eficácia, que o “rei dos gases” acabou sendo personagem em conflitos posteriores: Espanha em 1920, Guerra do Rife (Itália contra a Etiópia) em 1935 e 1936, pelo Japão contra a China em 1938, suspeita de utilização pelo Egito na Guerra Civil do Iêmen na década de 60, e na Guerra Irã-Iraque entre 1980 e 1988.

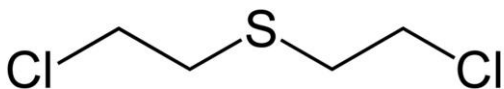
O gás mostarda, especificamente a “mostarda de enxofre” (daqui a pouco falarei sobre outro tipo de “mostarda”, que é a “mostarda de nitrogênio”), é classificada como um agente vesicante (substância que em contato com a pele e mucosas provocam irritações e bolhas cutâneas). Diferentemente do gás cloro, essa produzia danos que não poderiam ser protegidos somente com a utilização de máscaras. Além disso, esse agente é líquido em temperatura ambiente (mas possui volatilidade¹³ relevante), apresenta consistência oleosa, a solubilidade em água é reduzida, é incolor, e consegue se dispersar facilmente em condições de temperaturas elevadas e baixa umidade. O nome “gás mostarda” acabou surgindo, por conta da presença de impurezas que conferem odor característico.

¹³ Que, em temperaturas ambientes, pode se transformar em gás ou vapor.

Se tratando de um gás incolor, um fato curioso é que na sua primeira utilização pelos alemães¹⁴ em batalha contra os britânicos, há relatos que os britânicos acharam que as explosões contendo essa nova arma, não passava de um blefe, e nesse evento os soldados acabaram não colocando as suas máscaras.

E realmente tudo parecia apontar para um blefe do exército alemão, pois a exposição ao gás mostarda não possui ação imediata. No geral, os efeitos começam a aparecer depois de algumas horas, e por ser incolor, normalmente as vítimas não possuem dimensão de como se deu essa exposição.

E o resultado não poderia ser diferente: horas depois, as tropas britânicas começaram a relatar os sintomas referentes à exposição ao agente vesicante: dor nos olhos, garganta, pulmões (lembre-se que eles não utilizaram as máscaras), e logo depois, bolhas começaram a aparecer na pele dos soldados.

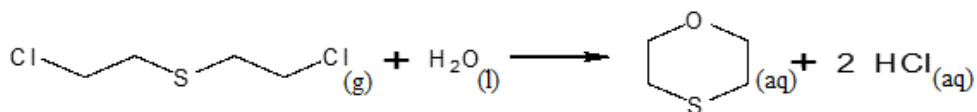


Estrutura da mostarda de enxofre

Por se tratar de um composto com baixa solubilidade em água, acaba sendo um pouco complicado removê-lo das vítimas. Além disso, temos que considerar que, por conta do seu aspecto oleoso, ao penetrar na pele acaba concentrando-se no tecido adiposo, o que dificulta ainda mais reverter esse processo de exposição.

Gostaríamos que você observasse a equação abaixo com bastante atenção, pois ela vai nos demonstrar de uma forma resumida, o porque dos resultados no organismo de quem sofre exposição ao gás mostarda:

¹⁴ Os alemães chamavam o gás mostarda de “Yellow Cross” pois as granadas eram marcadas com uma cruz amarela



Observe que os produtos de hidrólise da mostarda sulfurada são: o ácido clorídrico (HCl), que é forte e bastante corrosivo, e o 1,4-tioxano (C₄H₈OS), que é um composto altamente irritante para o orga¹⁵nismo.



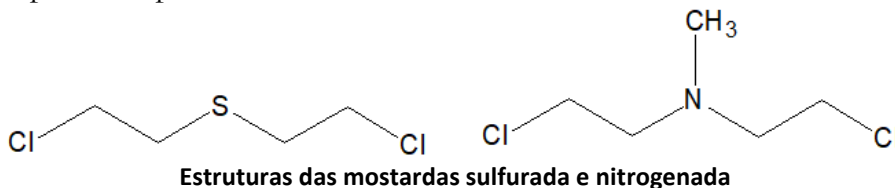
Soldado que sofreu uma leve exposição ao gás mostarda

Não sei se você se lembra, mas eu mencionei a mostarda nitrogenada. Onde ela entra nessa história?

Com a grande fama do “rei dos gases”, pesquisas médicas acabaram identificando que os soldados expostos ao gás mostarda, tinham uma redução dos leucócitos nas medulas ósseas e no sistema linfático, o que dava margem à possibilidade de utilizar a mostarda sulfurada, ou algum outro derivado, no combate à leucemia.

¹⁵ O termo ácido clorídrico é empregado quando o HCl se encontra dissolvido em água, estabelecendo assim uma solução aquosa. Sob forma pura, nomeamos de cloreto de hidrogênio, e em condições ambientes se encontra no estado gasoso.

Logo no início da Segunda Guerra Mundial, pesquisadores chegaram em um derivado nitrogenado, que substituiu o átomo de enxofre por um átomo de nitrogênio ligado a um grupo metil (-CH₃), que acabou dando origem a uma revolução na quimioterapia, com o surgimento de compostos capazes de auxiliar no tratamento contra o câncer.



Dessa forma, vemos que dos malefícios causados na Primeira Guerra, o gás mostarda acabou sendo modificado para benefício da humanidade.

Mas depois de tanta história, e o que aconteceu com o Fritz Haber?

Durante a guerra, a sua esposa, Clara Immerwahr¹⁶, auxiliava Haber na tradução de artigos e dava suportes técnicos aos processos envolvendo nitrogênio, mas queixava-se da personalidade de Haber, dando a entender que o nosso personagem fora do ambiente científico, deixava muito a desejar. Tanto que, logo que se iniciaram os trabalhos secretos com os agentes químicos, Clara se recusou a auxiliar Haber, e ainda pediu que ele parasse com esse tipo de trabalho.

¹⁶ Primeira mulher a conquistar um ph.D pela Universidade de Breslau, mesma instituição que Haber estudou.



Clara Immerwahr

Sabemos qual foi a decisão de Haber!

Tempos depois, após uma séria de conflitos entre o casal por conta das atitudes de seu esposo, Clara cometeu suicídio utilizando a pistola de Haber, que sem hesitar, no dia seguinte após o funeral, retomou as suas atividades na direção de novos ataques na frente oriental.



Haber instruindo os soldados sobre a implantação de gás cloro. (Crédito: *Archiv der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin*)

Haber acabou sendo premiado com o Nobel de Química de 1918, por conta do desenvolvimento do processo de síntese da amônia que culminaria no avanço da produção agrícola. Mas após a divulgação do prêmio, muitos protestos foram realizados, tendo em vista as ações de Haber durante a guerra, que inclusive, lhe rendeu a acusação de crime internacional de guerra.

Sabemos que a Alemanha perdeu a guerra e sofreu com penalizações severas, e visando pagar a sua dívida com os Aliados, Haber concentrou-se durante seis anos, em achar um processo viável para extrair o ouro dissolvido nos oceanos.

Com a ascensão do partido Nazista, Haber (que possuía origens judaicas) sofreu perseguição, e não viu outra alternativa a não ser fugir da Alemanha. Chegou a negociar com os soviéticos, o posto de assessor de guerra (que acabou não dando certo), e ironicamente, morreu em 1934 enquanto viajava para a Inglaterra (país que sofreu horrores com as armas de Haber) em busca de exílio.

E pra encerrarmos a história desse personagem, antes da guerra, Haber tinha desenvolvido um inseticida denominado Zyklon A (que em alemão significa “ciclone A”). Após a sua saída da Alemanha, os nazistas acabaram utilizando uma variação desse inseticida, chamado de Zyklon B (a responsável pela patente era a IG Farben, que falaremos mais adiante), cuja composição continha cerca de 98% de HCN (ácido cianídrico), substância capaz de se ligar ao ferro da hemoglobina, impedindo assim o transporte de oxigênio e gás carbônico, resultando em morte por asfixia.

Inicialmente, o Zyklon B foi utilizado nos campos de concentração nazistas para eliminar piolhos e evitar o tifo, até que em 1941 os nazistas resolveram realizar experiências com esse inseticida para o extermínio em massa de seres humanos. Hipótese confirmada, o Zyklon B acabou sendo utilizado nas câmaras de gases, matando milhões de judeus, incluindo parentes de Haber.



Rótulos de Zyklon B encontrados em um campo de concentração

Após a primeira guerra, em 1925 foi assinado o Protocolo de Genebra, que basicamente seria uma tentativa de proibir a utilização de armas químicas e biológicas, mas que em nada se referia a sua pesquisa, produção e armazenamento. Com isso, a participação das armas químicas acabaram ganhando um novo capítulo, com a chegada da Segunda Guerra Mundial.

A Segunda Guerra Mundial e os Compostos Organofosforados

Durante a Segunda Guerra Mundial, as atividades de pesquisa e produção de armas químicas eram bem mais intensas. A Alemanha configurava centro tecnológico e armamentista da Europa, e as principais companhias químicas sediadas em seu país, que tinham passado por grandes dificuldades econômicas após o fim da Primeira Guerra, se associaram através de uma grande corporação, conhecida como “IG Farben”¹⁷, e a sua proposta era a de retomar o crescimento da indústria química alemã.

A IG Farben aglomerava grandes empresas como a Bayer, Hoechst e Basf, e em seus times, era possível perceber que estas contavam com a mente de grandes pesquisadores da época. Não demorou muito para que essa organização alcançasse o posto de maior cartel químico do mundo, fazendo com que os lucros obtidos fossem empregados no desenvolvimento de novos produtos e tecnologias.

Vendo a ascensão do Partido Nazista, a IG Farben passou a ser um de seus importantes patrocinadores, o que culminou posteriormente no aumento dos seus lucros, à medida que o exército alemão avançava em solo europeu. A cada conquista, tinha-se que a IG Farben passava a assumir o controle das fábricas localizadas nos territórios conquistados.

¹⁷ *Interessengemeinschaft Farbenindustrie Aktiengesellschaft*, que significa "Grupo de Interesses da Indústria de Tintas SA".



O chefe da Gestapo, Heinrich Himmler (primeira fileira, à esquerda), visita a fábrica de borracha sintética da IG Farben (Buna) em Auschwitz, sendo apresentado pelo executivo da IG Farben Carl Krauch (centro) e pelo comandante de Auschwitz, Rudolph Höss (direita).

Em 1934, um projeto de pesquisa com o objetivo de produzir novos inseticidas sintéticos foi iniciado pela IG Farben, e um pesquisador alemão chamado Gerhard Schrader, em 1936, ao tentar produzir um inseticida baseado em uma estrutura organofosforada, acabou acidentalmente descobrindo uma substância altamente letal para mamíferos. A letalidade era tão alta, que o composto sintetizado acabou sendo descartado para a utilização como inseticida.

Para você ter uma ideia dessa letalidade, na época, eles fizeram um comparativo entre a toxicidade do gás mostarda e o fosgênio, com essa nova substância: enquanto os dois primeiros levaram horas ou dias para matar as vítimas, a nova substância demorou apenas 20 minutos.



Gerhard Schrader

Essa substância, denominada “tabun”, acabou trazendo uma nova era para as armas químicas: a era dos “agentes nervosos”.

Começamos a falar dos compostos organofosforados nesse livro, e nesse momento estou com medo de você achar que Schrader foi o primeiro a trabalhar com esses compostos. Para não corrermos esse risco, vamos dar uma pausa na história do tabun, e ver rapidamente a origem do conhecimento sobre os compostos organofosforados.

Depois retornaremos ao histórico dos agentes nervosos, tudo bem?

Desde a Idade Média, os compostos organofosforados já eram conhecidos e preparados pelos alquimistas, mas tem-se que somente por volta de 1820 que o seu estudo começou a tomar fôlego, quando um químico francês chamado Jean Louis Lassaigne, produziu uma

substância denominada “trietilfosfato”, a partir da reação entre duas substâncias: a primeira era um ácido chamado “ácido fosfórico” (a sua fórmula molecular é H_3PO_4 , e um dos lugares que podemos encontrar esse ácido, é nos refrigerantes à base de cola), e a segunda era o etanol (de fórmula molecular C_2H_5OH , também conhecido como álcool etílico).

A partir de Lassaigne, vários outros cientistas estiveram envolvidos na investigação dos compostos de fósforo, mas foi com o trabalho de Schrader que tivemos a descoberta das propriedades tóxicas e inseticidas dos organofosforados.

Em 1938, Schrader descobre outra substância, que era cerca de cinco vezes mais tóxica que o tabun, e que acabou recebendo o nome de “sarin”. Creio que você já deve imaginar que o sarin foi descartado para o uso como inseticida, acertei?

Pois foi isso mesmo que aconteceu!

Os militares nazistas logo se interessaram por essas substâncias, visando uma utilização como armas químicas.

Até o final da Segunda Guerra Mundial, os nazistas acumularam estoques estimados entre 10000 a 30000 toneladas de tabun, e cerca de 5 a 10 toneladas de sarin.

Em 1944, outra substância altamente tóxica acabou sendo sintetizada por um pesquisador chamado Richard Kuhn¹⁸, que recebeu o nome de “soman”. Diferentemente do tabun e sarin, este acabou não sendo produzido em grandes quantidades, pois a guerra logo estava em seu fim.

¹⁸ Vencedor do Prêmio Nobel de Química de 1938, pelos seus esforços para a compreensão da estrutura e função dos compostos da vitamina B e caroteno. Kuhn foi um dos envolvidos na elucidação do mecanismo pelo qual os agentes nervosos bloqueiam a enzima acetilcolinesterase, assunto abordado nos próximos capítulos.



Richard Kuhn

Você leu anteriormente o comparativo da letalidade do tabun, com o gás mostarda e fosgênio, e tenho certeza que deu pra perceber que as novas armas químicas tinham potencial destrutivo muito maior do que as utilizadas na Primeira Guerra.

Tendo em vista isso, é de se esperar que a Segunda Guerra Mundial, tenha sido muito mais ofensiva, dentro de um cenário de guerra química, se comparada com a Primeira Guerra Mundial, você não acha?

Só que, por incrível que pareça, essas novas substâncias não foram utilizadas pelo exército alemão.

No início da guerra, era esperado que fossem utilizados novamente os gases tóxicos, e isso era algo que preocupava a todos, inclusive, não sei se você se recorda, mas iniciamos o capítulo de “Guerra Química” apresentando trechos das cartas trocadas entre Einstein e Freud, você se lembra? Essas cartas demonstram bem essa preocupação.

Os países Aliados apostavam que Hitler as usaria, repetindo o legado de Haber, utilizando as mesmas armas químicas. Os países não duvidavam que a Alemanha estava desenvolvendo e estocando esse tipo de armamento, porém, é importante que você saiba que a síntese e

estocagem dos agentes nervosos, eram algo que a Grã-Bretanha e os Estados Unidos não tinham conhecimento durante essa época.

Hitler não utilizou desse tipo de armamento. Ele tinha essa possibilidade? Sim! Mas optou por não utilizar, mesmo nos momentos mais críticos da guerra.

Inevitavelmente fica uma pergunta no ar: qual a razão de Hitler não ter utilizado esse tipo de arma contra os seus inimigos?

Daí, cabem levantar duas hipóteses existentes, que podem responder essa pergunta.

A primeira delas, diz que pelo fato de Hitler ter lutado na Primeira Guerra Mundial (Hitler participou das batalhas em Ypres), e ter sido uma das vítimas da guerra envolvendo os gases, ele sabia bem do potencial destrutivo dessas armas, e com isso, esse recurso acabou sendo deixado de lado.

No livro *“Mein Kampf”*, Hitler relata essa experiência. Separamos um trechinho do livro, para que você entenda a origem dessa hipótese:

“Na noite de 13 a 14 de outubro, começou o bombardeio a gás na frente sul de Ypres. Empregava-se um gás cujo efeito ignorávamos ainda. Nessa mesma noite, eu devia conhecê-lo por experiência própria. Estávamos ainda numa colina ao sul de Wervick, na noite de 13 de outubro, quando caímos sobre um fogo de granadas que já durava horas e que se prolongou pela noite a dentro, de maneira mais ou menos violenta. Lá por volta de meia-noite, já uma parte de nossos companheiros tinha sido posta fora de combate, alguns para sempre. Pela manhã senti também uma dor que de 15 em 15 minutos se tornava mais aguda e, às 7 horas da manhã, tórpego e tonto, com os olhos ardendo, eu me retirava levando comigo a minha última mensagem da guerra. Já algumas horas mais tarde, os meus olhos tinham se transformado em carvão incandescente. Em torno de mim tudo estava escuro.”

Mas não se iluda: sabemos que os alemães não mediram esforços na utilização do Zyklon B nos campos de concentração, conforme mencionado no final do capítulo anterior.

A segunda hipótese, diz que Hitler acreditava que, da mesma forma que a Alemanha tinha conseguido sintetizar os agentes nervosos, seus inimigos também tinham realizado tal feito. Provavelmente deveria

existir um medo de retaliação, já que o Protocolo de Genebra permitia a utilização das mesmas armas químicas por parte de países atacados, como forma de revidar as agressões sofridas.

Com o fim da Segunda Guerra Mundial, sabemos que os Aliados tiveram acesso não somente aos armamentos e tecnologias, mas sim, aos cientistas que ajudaram no desenvolvimento da Alemanha nazista.

E adivinha qual cientista acabou sendo “capturado” pelos Aliados, e é relevante para a nossa história?

Vou te dar uma dica: essa pessoa trabalhava na IG Farben. Você já sabe quem é?

Pois bem, é ele mesmo: Gerhard Schrader!

Schrader estava motivado em descobrir novos inseticidas que pudessem auxiliar a agricultura, e dessa forma, contribuir para que a luta contra a fome no mundo pudesse progredir. As coisas não saíram bem como era esperado, e sabemos do tabun e sarin.

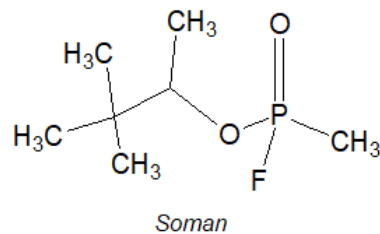
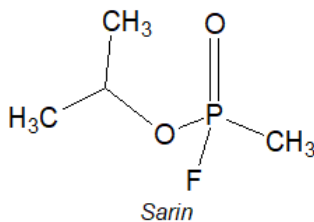
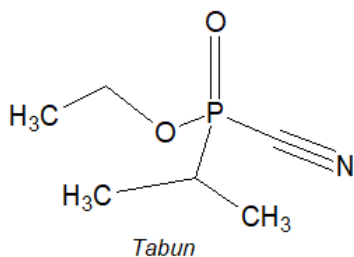
Os britânicos tentaram recrutar Schrader, para que ele pudesse auxiliar no desenvolvimento de armas químicas no Reino Unido, mas o cientista acabou escolhendo permanecer na Alemanha trabalhando para a Bayer.

Em sua carta, escreveu:

"Estou feliz por estar totalmente engajado novamente no campo da proteção de plantas. Meu trabalho durante a guerra no campo de substâncias tóxicas nunca cumpriu meus desejos. (...) Eu gostaria para ajudar a melhorar a nutrição, mas não para infligir novas feridas".

Schrader, acabou ficando conhecido na história como o “pai dos agentes nervosos”, embora não fosse o objetivo. Ainda vamos falar mais desse pesquisador, em outros capítulos.

Logo abaixo, temos as estruturas do tabun, sarin e soman:

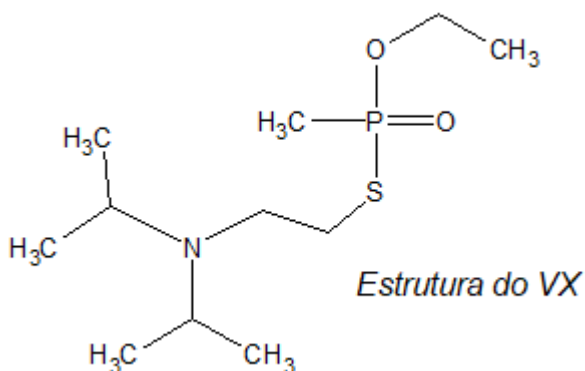


Observe que todas as estruturas apresentam certa semelhança com relação ao fósforo. Em todas, podemos observar que o fósforo se encontra com o seu octeto expandido, e que em todos os casos, há uma ligação $P = O$ e $P - O$.

Nos nossos próximos capítulos, dedicado à discussão dos compostos organofosforados como defensivos agrícolas, vamos compreender como esses compostos atuam no sentido de serem considerados agentes inseticidas, e porque são chamados de “agentes nervosos”.

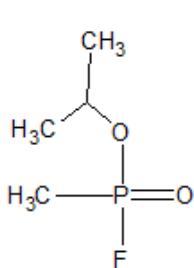
Voltando ao nosso histórico, até agora você sabe que Schrader e Kuhn, trouxeram o Tabun, Sarin e Soman. Após a Segunda Guerra Mundial, a OTAN atribuiu a esses agentes, alguns códigos que servem como uma maneira mais fácil de identificá-los. Ao tabun, atribui-se o código “GA”. Ao sarin, atribui-se o código “GB”. Ao soman, atribui-se o código “GD”.

No início da década de 1950, ingleses sintetizaram um novo inseticida que possuía o mesmo potencial de arma química, assim como o GA, GB e GD. Esse inseticida, tendo em vista o seu nome um pouco complicado de se falar (o-etil-S-[2-(di-isopropilamino)-etil]-metilfosfonotioato), acabou recebendo o código “VX”.

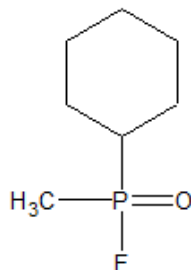


Além desses, tem-se que durante a Guerra do Golfo, o Iraque supostamente fabricou outro agente neurotóxico, que os Estados Unidos já conheciam e haviam descartado a sua produção, por falta de interesse militar. Esse agente, análogo ao sarin (GB), acabou sendo

designado pelo código “GF”, mas costuma ser chamado também pelo nome “ciclo-sarin”. Creio que ao olhar a estrutura, você entenderá o motivo de utilizarem o termo “ciclo” no nome “ciclo-sarin”.

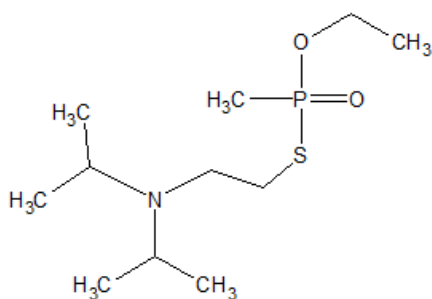


Sarin (GB)

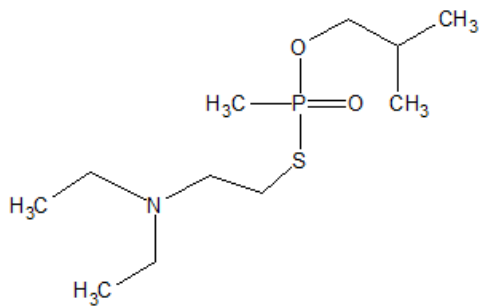


Ciclo-Sarin (GF)

Os russos também sintetizaram um análogo a outro agente neurotóxico, no caso, o já apresentado VX. Esse agente, recebeu o código VR, mas frequentemente é chamado de “VX-russo”.



Estrutura do VX



*Estrutura do VR
(VX-russo)*

Por falar em russos, após a Segunda Guerra Mundial tivemos o período conhecido como Guerra Fria, que envolveu os Estados Unidos e a União Soviética, e durou de 1945 a 1991. Durante esse período, tem-se que a União Soviética possuía em suas forças militares uma quantidade de especialistas em guerras do tipo química, nuclear e

biológica, estimado em uma quantidade entre 50 a 100 mil homens. Obviamente, esse era o maior efetivo do mundo, nesse tipos de guerra.

Ainda nesse período, tivemos a sangrenta Guerra do Vietnã, onde os americanos utilizaram de “napalm” e o famoso “agente laranja”, que abordaremos no próximo capítulo.

E diante de toda essa discussão dos agentes neurotóxicos, a primeira vez que um organofosforado foi utilizado como artifício bélico, ocorreu durante a Guerra Irã-Iraque. Em março de 1988, a cidade curda de Halabja (localizada no norte do Iraque) sofreu com um bombardeio contendo sarin, imposto pelo governo iraquiano. Tal ataque, foi responsável pela morte de 3200 a 5000 pessoas, ferindo de 7000 a 10000 pessoas (vale ressaltar que a maioria eram civis), e após a guerra, milhares de pessoas acabaram morrendo por conta dos efeitos dessa arma.

Em abril do mesmo ano, o exército iraquiano usa novamente o sarin contra soldados iranianos, com o apoio dos Estados Unidos, que eram aliados do ditador Saddam Hussein. O interesse na aliança entre os norte-americanos e os iraquianos, se dava por conta da quebra de parceria entre os Estados Unidos e o governo do Irã, país vizinho, e que possuía grandes reservas de petróleo. Esse conflito teve fim no ano de 1988, mas sabemos que as tensões entre os países permanecem até hoje.

Entre agosto de 1990 e fevereiro de 1991, os Estados Unidos liderando as forças de Coalização Internacionais, entram em conflito com o Iraque, sob justificativa da libertação do Kuwait, região rica em petróleo, e que tinha sido invadida e anexada ao Iraque, por seu ditador Saddam Hussein. Tal evento acabou sendo conhecido como a Guerra do Golfo.

Em 1996, o governo norte-americano relata que durante esse conflito, suas tropas possam ter sido atingidos pelo sarin, durante a destruição de um depósito de armas químicas em uma cidade iraquiana chamada Khamisiyah, no ano de 1991.

Em 2003, os Estados Unidos invadem o Iraque, sob pretexto da existência de depósitos de armas químicas, produzidos pelo governo de Saddam Hussein.

Mas não foi somente no Iraque que o sarin causou destruição. Três anos após o final da Guerra do Golfo, o sarin voltaria a fazer vítimas.

Em 1994 e 1995, ataques terroristas promovidos pela seita Aum Shinrikyo usando o sarin, acabaram por causar a morte imediata de 19 pessoas, sendo que mais de 5000 pessoas acabaram sofrendo com os efeitos do gás, onde muitas acabaram morrendo por conta dos seus efeitos, ao longo dos anos.

A produção de armas químicas é algo de baixo custo e relativa facilidade. Dessa forma, o interesse nesse tipo de armamento por parte de organizações terroristas, é algo que ameaça a segurança de qualquer país, tornando preocupação para todos: de civis à militares. Tratados internacionais foram desenvolvidos no sentido de proibir o desenvolvimento, produção, estocagem, utilização e eliminação de estoques existentes de armas químicas.

Atualmente, 189 países (dentre eles o Brasil) fazem parte desse tratado, conhecido como “Convenção de Proibição de Armas Químicas” (CPAQ), desenvolvida no ano de 1993.

Depende

Até agora, vimos uma faceta não muito agradável dos compostos organofosforados, que foi resultado das descobertas de Schrader durante a década de 1930.

Isso quer dizer que eles são os vilões da nossa história?

Não! Bem longe disso...

Na verdade, seria injusto da minha parte tentar colocar esses compostos em uma espécie de classificação do tipo “bom” ou “ruim”. Para muitas coisas nessa vida, a palavra “depende”, cumpre uma função melhor, do que simplesmente dizer que é o objeto analisado é “bom” ou “ruim”.

Exemplificando, para você entender onde quero chegar, vou citar o caso do medicamento que uso para aliviar a dor de cabeça.

Esse medicamento será bom, enquanto eu estiver utilizando de forma consciente, como o médico recomendou. Se por acaso, eu tomar uma hiper dosagem, eu posso passar muito mal, concorda?

Dessa forma, dizer que o medicamento é “bom”, vai depender da forma como estou utilizando o mesmo, não é?

E é exatamente por isso, que eu já mencionei duas vezes nesse livro, e vou mencionar pela terceira vez, a famosa frase:

“A diferença entre um remédio e um veneno está só na dosagem.”

E é esse o “espírito da coisa”: depende!

Os primeiros defensivos agrícolas

“Então disse o Senhor a Moisés: Estende a tua mão sobre a terra do Egito, para que os gafanhotos venham sobre a terra do Egito e comam toda a erva da terra, tudo o que deixou a saraíva. Então, estendeu Moisés sua vara sobre a terra do Egito, e o Senhor trouxe sobre a terra um vento oriental todo aquele dia e toda aquela noite; e aconteceu que pela manhã o vento oriental trouxe os gafanhotos. E vieram os gafanhotos sobre toda a terra do Egito e assentaram-se sobre todos os ermos do Egito; mui gravosos foram; antes destes nunca houve tais gafanhotos, nem depois deles virão outros tais. Porque cobriram a face de toda a terra, de modo que a terra se escureceu; e comeram toda a erva da terra e todo o fruto das árvores, que deixara a saraíva; e não ficou verdura alguma nas árvores, nem erva do campo, em toda terra do Egito.”

O trecho acima, presente na Bíblia¹⁹, nos demonstra bem como se dava na Antiguidade, a relação entre a humanidade e as pragas. Como podemos perceber no texto, os gafanhotos enviados por Deus constituíam uma espécie de castigo contra o Egito, e dessa forma, toda a vegetação e frutos das árvores foram devorados.

Sabemos que, atualmente, a forma como vemos as pragas acabou passando por grandes mudanças. Não vemos mais os insetos e fungos, com os mesmos “olhos” daqueles que os viam como se fossem uma espécie de castigo das divindades. Além disso, não mais utilizamos de rituais religiosos e/ou magia para resolver esse tipo de problema (pelo menos, nunca tive notícias do gênero).

¹⁹ Livro de Êxodo, capítulo 10, versículos 12 a 15.

Onde quero chegar?

Perceba que, atualmente, a nossa visão sobre as pragas apresenta cunho biológico.

Mas uma coisa é certa: seja na Antiguidade, ou atualmente, a preocupação com os danos causados pelas pragas permaneceram os mesmos. Provavelmente, você já deve ter visto alguma notícia sobre isso...

Assim como as crenças mencionavam que os deuses são capazes de premiar ou castigar a humanidade conforme o seu comportamento, atualmente, podemos dizer que as substâncias assim o fazem, conforme o seu uso.

E para exemplificar esse dualismo, podemos trazer à memória o evento que abordamos no capítulo “Guerra & Química”, onde foi relatado o emprego de enxofre, substância utilizada pelos espartanos na Guerra do Peloponeso, você se lembra?

Só que a mesma estratégia do enxofre, diferentemente dos espartanos, também foi utilizado pelos sumérios, por volta de 2500 a.C., como forma de combater insetos.

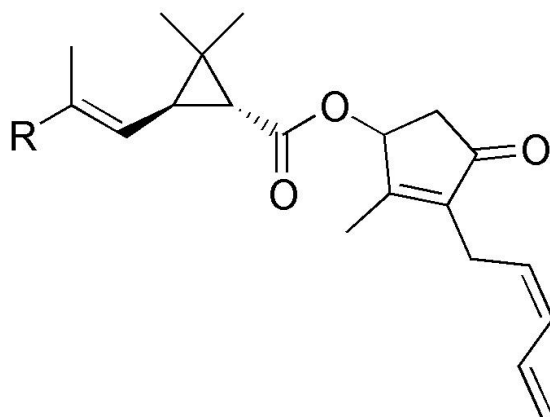
Deixando de lado essa questão do dualismo, na Índia, por volta de 2000 a.C, e no Egito e China, por volta de 1500 a.C, inseticidas botânicos eram utilizados, diretamente ou por fumigação²⁰.

Um desses inseticidas era a nicotina, substância extraída de plantas da família Solanaceae (gênero *Nicotiana*), a mesma que é utilizada na produção do tabaco.

Por volta de 400 a.C, visando controlar piolhos, um extrato vegetal proveniente de flores secas de plantas do gênero *Chrysanthemum*, forneciam o piretro, um inseticida que fornece as piretrinas, substâncias que mencionei no início do livro, você se lembra?

As piretrinas correspondem ao conjunto de compostos orgânicos, cujas estruturas químicas envolvidas foram descritas pela primeira vez em 1924, pelos químicos Hermann Staudinger e Lavoslav Ružička.

²⁰ Processo que consiste na realização da combustão da planta, com o objetivo de aplicar a fumaça formada em um objeto de interesse.



A imagem acima contém a estrutura geral das piretrinas, sendo que a piretrina I²¹, teria no lugar de “R” o grupo – CH₃, enquanto a piretrina II, teria o grupo – CO₂CH₃.

Por volta do século XIV, os chineses utilizaram compostos de arsênio para controlar insetos. Para o controle de pragas que “atacavam” sementes e grãos armazenados, eles empregavam ervas, óleos e cinzas, e no controle de piolhos e outras pragas, utilizava-se compostos a base de mercúrio e arsênio.

Durante a Idade Média, tendo em vista a forte influência do Cristianismo e do poder da Igreja, tivemos um período com pouco progresso científico.

Por qual razão?

Entre o século XII e XVIII, são relatados 90 julgamentos de pragas em tribunais eclesiásticos²².

Sabendo que era considerado que as pragas seriam o resultado do desvio da conduta das pessoas (um castigo divino), uma vez passada pelos tribunais eclesiásticos, tinham-se relatos de que as pessoas percebiam certa eficácia.

Mas como explicar isso?

²¹ A estrutura presente no início do livro, corresponde à piretrina I.

²² Tribunal baseado na doutrina religiosa.

Bem simples: as pragas possuem um ciclo de vida.

Para ficar mais claro o que estou tentando dizer, pense comigo: assim como determinadas épocas do ano não podemos visualizar determinados frutos, o mesmo acontece com as pragas.

Há um ciclo de vida: nasce, cresce e morre.

Pensando nisso, não é difícil de se imaginar que, durante os processos de julgamento das pragas nos tribunais eclesiásticos, o ciclo de vida de uma praga, em algum momento chegaria ao seu fim. Se chegou ao fim, é porque o julgamento é eficaz, e era essa a percepção das pessoas...

...com isso, tivemos pouco progresso científico.

Avançando um pouco mais, sabemos que com o decorrer do tempo e de uma forma empírica²³, algumas pessoas começaram a trazer ao conhecimento do Homem, diversas substâncias eficientes no combate de insetos e fungos.

No século XVIII, com a introdução de novas práticas agrícolas que utilizavam máquinas para: plantio, colheita e processamento dos alimentos; além da utilização de fertilizantes em grande escala, pode-se observar um aumento drástico da incidência de pragas.

Aumentou a oferta de alimentos, conseqüentemente, é de se esperar que aumentasse as pragas também, concorda?

Isso acabou resultando nos primeiros estudos sistemáticos de controle desses organismos, utilizando os compostos químicos para essa finalidade.

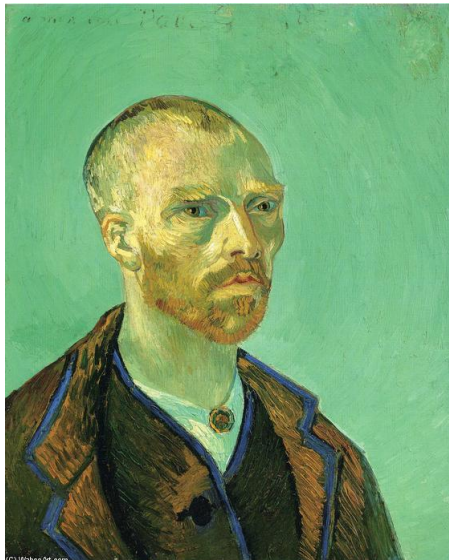
No final do século XIX, um composto inorgânico muito tóxico era bastante utilizado nos lares norte-americanos com o objetivo de eliminar insetos: o ácido cianídrico; o mesmo ácido que mencionamos quando estávamos no finalzinho da história de Haber, lembra? Especificamente quando falamos do Zyklon B!

Na primeira metade do século XX, existiam inseticidas naturais orgânicos e inorgânicos, que eram bastante utilizados.

²³ Tendo como base a experimentação e observação, sem necessariamente seguir uma metodologia.

Dentre os inorgânicos, destacamos: o verde Paris, a calda bordalesa, enxofre em pó, vários sais a base de sulfatos, cal, fluorsilicato de bário, aminosselenossulfito de potássio (criolite) e óleos minerais; e dentre os orgânicos, destacamos: a nicotina, nor-nicotina, anabasina, piretrinas e aletrinas, rotenóides como a rotenona, e alguns quassinóides como a quassina.

O “Verde Paris”, consistia em um composto inorgânico chamado acetoarsenito de cobre (a fórmula molecular desse composto é $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2]$), que apresenta a tonalidade verde bastante intensa, e inicialmente, começou a ser comercializado como um pigmento para tintas, em 1814. Em determinado momento após a sua comercialização, reparou-se que diversos casos de envenenamento em pintores que utilizavam esse pigmento estavam surgindo, e com isso, percebeu-se a toxicidade do “Verde Paris”, que foi completamente extinto das tintas. Inclusive, nas discussões sobre a morte de Napoleão Bonaparte, há menção a esse pigmento, pois este era bastante utilizado nos papéis de parede.



Autorretrato de Van Gogh (1888), com o Verde Paris.

Tendo em vista as suas propriedades tóxicas, em 1867, esse pigmento foi introduzido como inseticida no combate ao escaravelho da batata, um besouro da família dos Crisomelídeos.

Em 1900, a utilização desse composto era tão grande, que o governo dos Estados Unidos criou a primeira legislação visando o controle do uso de inseticidas. Anos mais tarde, o governo banuiu esse composto, devido a sua alta toxicidade para mamíferos.

Outro composto bastante utilizado, era a “calda bordalesa”, também chamada de “mistura de Bordeaux”. A calda bordalesa consiste em uma mistura de sulfato cúprico, cal virgem e água, e até hoje é utilizada no combate à doenças fúngicas e algumas bactérias. A descoberta de suas propriedades deu-se quase que por acaso, e a sua história é bastante interessante, ao ponto que seria impossível prosseguir, sem antes lhe contar...

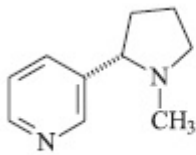
No final do século XIX, em uma região da França chamada Bordeaux (por isso o nome da mistura ser “calda bordalesa”), um agricultor estava aplicando água com cal²⁴ nos cachos de uvas, que estavam localizados em um parreiral próximo de uma estrada. Era comum que naquele local, fossem observados “furtos degustativos”.

Essa mistura fazia com que as uvas apresentassem um sabor amargo, e conseqüentemente, acabava por afastar os ladrões apreciadores de uma boa e doce uva.

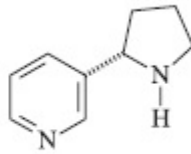
Ironia do destino, um botânico chamado Pierre Marie Alexis Millardet, percebeu que aquela mistura acabava por não só afastar os ladrões, mas também fungos que debilitavam as plantações. Investigando o fenômeno observado, Millardet percebeu que essa mistura só apresentava efeito antifúngico, quando preparada em tachos de cobre, e a partir daí desenvolveu a formulação que até hoje é utilizada: sulfato de cobre II, cal virgem e água.

Alguns inseticidas orgânicos, como a nicotina, nor-nicotina e anabasina, que são obtidas em plantas da família Solanaceae, possuem as suas estruturas representadas logo abaixo:

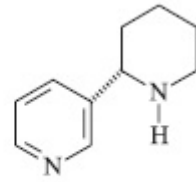
²⁴ Mistura de água com óxido de cálcio.



Nicotina

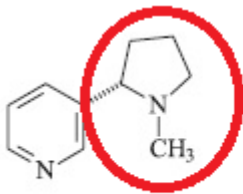


Nor-nicotina

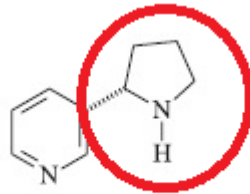


Anabasina

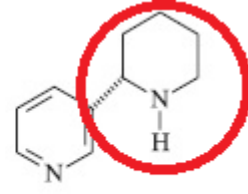
Observe que esses compostos possuem grande semelhança estrutural, diferenciando-se apenas em alguns pontos. Você consegue identificar as diferenças?



Nicotina



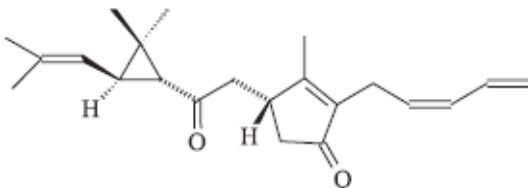
Nor-nicotina



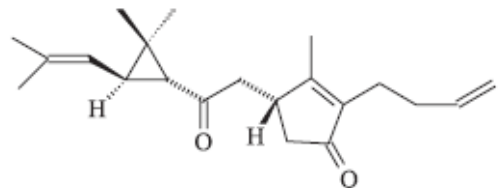
Anabasina

Na nicotina, observe que temos a cadeia fechada contendo 4 carbonos (com os seus respectivos hidrogênios), e no nitrogênio há um grupo CH_3 ligado, enquanto na nor-nicotina, temos o mesmo número de carbonos, com a diferença que ao invés de um grupo CH_3 , temos apenas um H. Na anabasina, temos o mesmo H ligado ao N, porém, a cadeia contém 5 carbonos.

Da família *Asteraceae*, temos o gênero *Chrysanthemum* que são obtidos as piretrinas e a aletrina. Já falamos sobre as piretrinas, mas agora vamos analisar as estruturas:

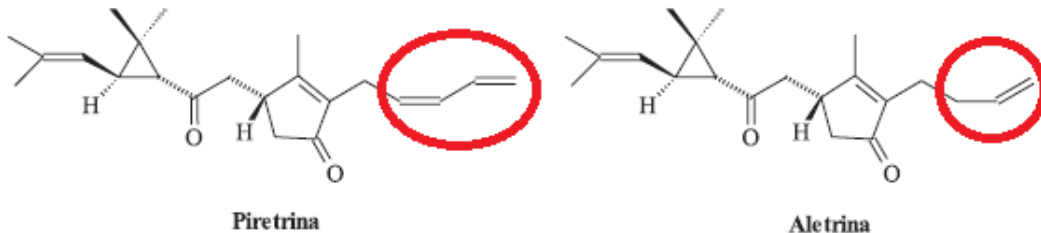


Piretrina



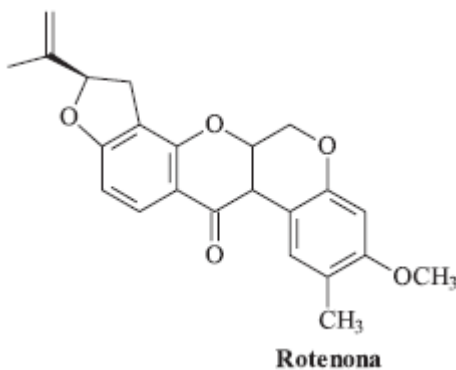
Aletrina

Mais uma vez eu lhe pergunto: consegue perceber a diferença entre esses compostos?



Na região circulada da piretrina, temos um total de 4 carbonos (com os seus respectivos hidrogênios) e 2 ligações covalentes duplas entre os carbonos, enquanto na aletrina, temos 1 carbono e 1 ligação covalente dupla a menos.

A rotenona, cuja estrutura é demonstrada logo abaixo, constitui mais um exemplo de moléculas que eram utilizadas pelos indígenas da Amazônia. No capítulo anterior, falamos sobre a tubocurarina, um anestésico muscular utilizado para a caça, você se lembra? Pois bem, a rotenona seria classificada como um composto inseticida e piscicida²⁵, sendo utilizada durante a pesca.



²⁵ Substância venenosa para peixes.

Para isso, os indígenas coletavam o timbó (gênero *Derris*; cipó trepador que atinge a copa das árvores), trituravam e jogavam em lagoas rasas. Os peixes, quando em contato com essa substância, acabam tendo a sua respiração prejudicada, e assim, quando vão à superfície para respirar, acabam sendo capturados pelos índios.

A rotenona apresenta baixa solubilidade em água e alta solubilidade em lipídios, e a absorção pelos peixes é bastante facilitada, pois as suas brânquias contém alto conteúdo lipídico. Como mencionamos, além de ser um piscicida, a rotenona também é um inseticida.

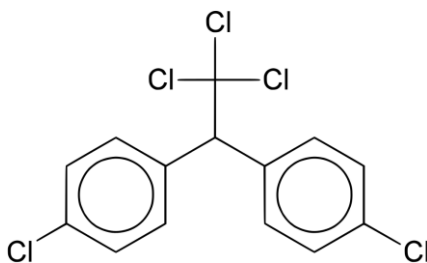
E para compreendermos a sua aplicação como inseticida, basta considerarmos que os insetos possuem a traqueia atuando de forma similar às brânquias dos peixes, e com isso, a rotenona pode ser empregada no controle de pulgões, algumas espécies de besouros, e vespões. Além disso, podemos ver a sua presença na formulação de xampus para cães, bovinos e ovinos.

Mosca na Sopa

Até a Segunda Guerra Mundial, os produtos orgânicos de origem vegetal mais utilizados no controle de insetos eram: o piretro, a rotenona e a nicotina.

Ainda no século XX, entre as décadas de 50 e 70, o desenvolvimento da síntese de compostos orgânicos avançava, e a produção de inseticidas orgânicos sintéticos começava a ganhar fôlego, pois demonstravam maior potência e especificidade. Não é de se espantar que isso culminou em uma substituição acelerada dos inseticidas de origem natural.

Nesse cenário, surge um importante composto orgânico com atividade inseticida: o dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), uma das substâncias sintéticas mais estudadas e utilizadas no século XX, cuja estrutura é demonstrada logo abaixo:



A primeira obtenção do DDT remete ao ano de 1874, mas foi no ano de 1939 que a sua potente ação inseticida foi descoberta pelo

entomologista²⁶ suíço Paul Hermann Müller, feito que acabou lhe rendendo o Prêmio Nobel de Medicina e Fisiologia, no ano de 1948.



Paul Hermann Müller

Assim como o Zyklon B, que foi recrutado pelos nazistas para combater os piolhos e o tifo, o DDT teve seu espaço na Segunda Guerra Mundial.

Só que com uma diferença.

A sua utilização foi maior pelos militares norte-americanos que estavam localizados na Ásia e África, e que tinham como objetivo combater os piolhos e o tifo, além do mosquito transmissor da malária, e outras doenças como a febre amarela.

²⁶ A entomologia é um ramo da zoologia que estuda os insetos.



Soldado norte-americano sendo tratado com DDT.

Mas foi depois da Segunda Guerra Mundial que a sua produção aumentou drasticamente. Tendo em vista o seu potencial de ação, uma estimativa da Organização Mundial da Saúde (OMS) revela que o DDT chegou a salvar cerca de 25 milhões de pessoas da malária e tifo.

Seria o DDT o herói dessa história?

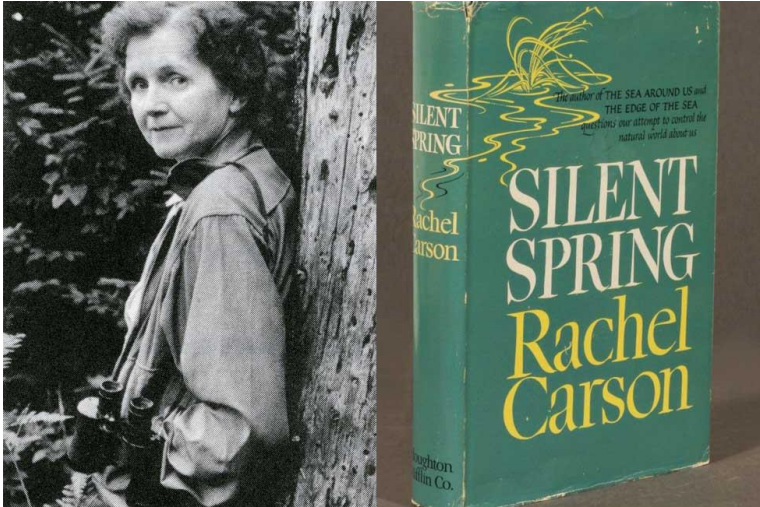
Antes de dar uma resposta para essa pergunta, vou apresentar algumas propriedades desse composto, que eu imagino serem importantes para definirmos se o DDT foi “isso” ou “aquilo”, ou então, você mesmo tirar suas próprias conclusões.

O DDT é solúvel em gordura, apresenta molécula com bastante estabilidade, o seu processo de produção é de baixo custo, e a toxicidade para os mamíferos é considerado algo relativamente baixo.

Isso tudo está conspirando para que tenhamos uma percepção boa dessa substância, e com isso, o DDT seria o nosso herói, concorda?

Pois bem, como nem tudo são flores, no final de 1940, começaram a aparecer problemas relacionados ao uso extensivo desse composto. Mas foi somente no ano de 1962, que um livro chamado “Primavera Silenciosa”, escrito pela bióloga Rachel Carson, sugeria que a grande

utilização do DDT poderia explicar a redução populacional de aves, muitas delas consideradas topo da cadeia alimentar, que é o caso do falcão peregrino e a águia-calva (animal símbolo dos EUA).



Rachel Carson e o livro "Primavera Silenciosa"

Por ser estável e solubilizar em gordura (presente no tecido adiposo dos animais, que é uma espécie de estoque de energia e garante o isolamento térmico, além de outras funções), o DDT não apresenta metabolismo rápido pelos animais. O tempo necessário para que a metade do DDT ingerido possa ser metabolizado (que chamamos tecnicamente esse tempo de “meia-vida”), é de cerca de 8 anos.

Para você ter uma ideia do que estou falando, vou inventar uma situação, que vai parecer estranha, mas é só para você entender a matemática desse conceito de meia-vida.

Faz de conta que uma tartaruga teve contato com 10 miligramas de DDT no dia de hoje (estou escrevendo esse livro no ano de 2020), e que ela vai viver durante toda a nossa análise. Considere ainda que, essa tartaruga não terá mais contato com esse composto.

Daqui a 8 anos, ou seja, no ano de 2028 (se esse animal ainda estiver vivo), a quantidade inicial que você tinha foi reduzida pela metade, ou

seja, você ainda teria 5 miligramas desse composto no organismo da tartaruga.

E depois de mais 8 anos, em 2036, esse DDT desapareceria?

Não!

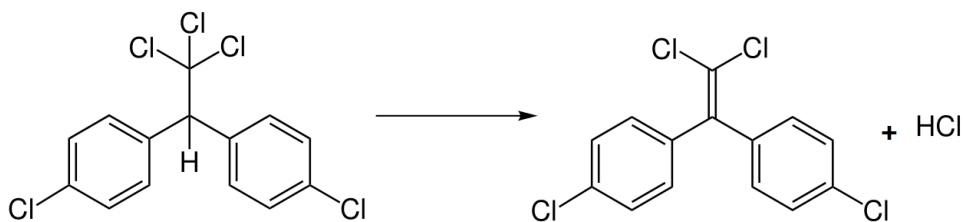
Depois de mais 8 anos, você teria que os 5 miligramas de DDT foi reduzido pela metade, ou seja ainda teríamos 2,5 miligramas. Depois de mais 8 anos, em 2044, teríamos 1,25 miligramas, e assim por diante.

A imagem abaixo representa esse processo:



Algo bastante lento, você não acha?

Quando a decomposição desse composto ocorre, um dos produtos que podem se formar, chama-se dicloro-difenil-dicloroeteno (DDE). Nesse processo, o DDT perde uma molécula de HCl, formando o DDE, conforme demonstrado logo abaixo:



O DDE apresenta toxicidade relevante e é ainda mais resistente às degradações. Com isso, esse composto acaba persistindo durante um longo tempo no organismo, e essa característica pode ser utilizada como referencial à exposição de um organismo ao DDT, como por exemplo, os peixes de um rio contaminado.

No caso das aves que mencionamos anteriormente, a redução populacional pode ser explicada da seguinte forma: a decomposição do DDT resulta na inibição de uma enzima (que são catalisadores biológicos) responsável por fornecer cálcio para a produção das cascas de ovos. Dessa forma, ovos com menor quantidade de cálcio são mais

fracos, e conseqüentemente, não resistem e quebram antes de serem chocados.

Outra característica desse composto, é que ele possui certa facilidade para atravessar o exoesqueleto quitinoso de insetos.

O DDT (e outros pesticidas “organoclorados”, que daqui a pouco estaremos discutindo) acaba atuando no sistema nervoso central, cujo resultado são alterações de comportamento e equilíbrio, da atividade muscular involuntária, distúrbios sensoriais e depressão dos centros vitais (especialmente da respiração).

Os efeitos são desencadeados, após a atuação sobre o equilíbrio de sódio e potássio na membrana dos axônios, resultando em impulsos nervosos constantes, que levam à contração muscular, convulsões, paralisia e morte.

Tendo em vista a sua solubilidade em gordura, a ingestão constante faz com que o DDT se acumule no tecido adiposo do animal, e a sua estabilidade e degradabilidade em ritmo lento, faz com que possamos compreender o aumento da quantidade desse composto, a medida que analisamos diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, que é um processo conhecido como bioacumulação ou biomagnificação.

Em outras palavras, os cientistas perceberam que organismos classificados como o topo de uma cadeia alimentar, apresentavam concentrações maiores de DDT, se comparados com organismos de níveis tróficos mais baixos.

Na década de 70, o DDT foi banido em vários países, e no Brasil, a proibição do DDT à agropecuária ocorreu no ano de 1985. Vale ressaltar que, mesmo com a proibição, a sua utilização em campanhas que visavam combater os vetores da malária e leishmaniose, continuaram, e o Ministério da Agricultura manteve uma brecha na lei, autorizando o uso na agricultura em casos emergenciais. E foi somente em 2009, que o DDT foi banido no Brasil.

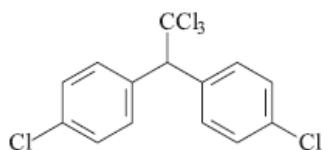
Já que falamos de Brasil, acho legal que você soubesse que aquela famosa música do Raul Seixas: *“Eu sou a mosca que pousou em sua sopa”*, possui uma parte que poucos devem entender do que se trata, principalmente as pessoas que nasceram dos anos 2000 em diante:

*“E não adianta
Vir me dedetizar
Pois nem o DDT
Pode assim me exterminar
Porque você mata uma
E vem outra em meu lugar...”*

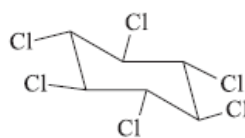
Agora, você já sabe o que é o “DDT” que o Raul Seixas cantava...

Mas vamos prosseguir com a nossa história?

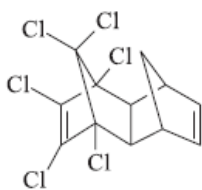
Assim como o DDT, outros inseticidas orgânicos sintéticos foram utilizados: hexacloroexano (HCH), aldrin, dieldrin e clordano, cujas estruturas são demonstradas logo abaixo:



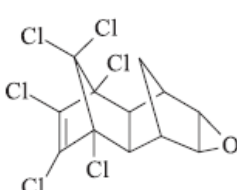
DDT



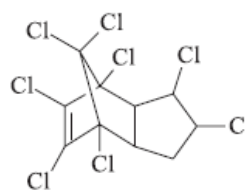
Hexacloroexano



Aldrin



Dieldrin



Clordano

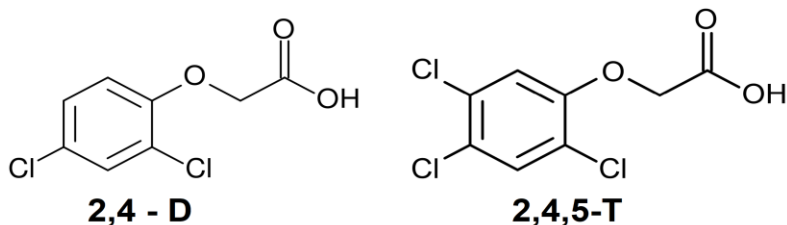
Esses compostos, representam o que conhecemos como pesticidas organoclorados, pois apresentam em sua estrutura o elemento químico cloro.

Junto com o DDT, a utilização dos organoclorados foi banida em vários países, tendo em vista que a sua persistência no meio ambiente acaba causando um desequilíbrio biológico, além de que, ao longo do tempo os cientistas perceberam que muitas espécies de insetos se tornaram resistentes aos pesticidas organoclorados.

*“Porque você mata uma
E vem outra em meu lugar...”*

Outro capítulo dos organoclorados na História, é que eles tiveram participação durante a Guerra do Vietnã.

Durante esse conflito, estima-se a utilização, por parte dos Estados Unidos, de cerca de 80 milhões de litros do “Agente Laranja”, que consistia (ou esperava-se consistir) em uma mistura contendo dois herbicidas organoclorados: o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T). As suas estruturas são demonstradas logo abaixo:



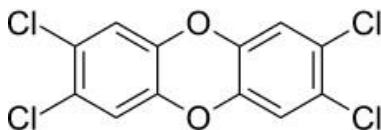
A utilização dessa mistura, foi motivada pelo fato que as forças norte-vietnamitas e vietcongs, usavam as densas florestas do Vietnã como cobertura para se esconderem, o que dificultava o combate por parte dos norte-americanos. E para você entender melhor, precisamos considerar que o Agente Laranja possui a capacidade de causar a desfolhação, e dessa forma resultar na destruição do esconderijo. Além disso, proporcionava a destruição das plantações que forneciam os alimentos para a subsistência dos vietcongs.

Sem esconderijo e sem alimentação.

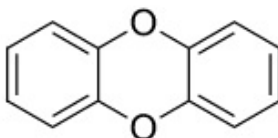
Até hoje, o 2,4-D é bastante utilizado, com aplicações no controle de ervas daninhas em dicotiledôneas, em colheitas de cereais, como o trigo, arroz, milho, culturas de cana-de-açúcar, combate de ervas em acostamentos de estradas e ferrovias. Sua toxicidade é considerada baixa a moderada.

O 2,4,5-T, ao contrário do 2,4-D, cada vez mais perde espaço, por conta de um composto organoclorado de nome 2,3,7,8-

tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD ou dioxina de “Seveso”), cuja estrutura é demonstrada logo abaixo:



O TCDD faz parte da família de um grupo de substâncias denominadas “dioxinas”, que contam com mais de 200 derivados de um composto chamado 1,4-dibenzodioxina, e são considerados um dos principais poluentes e contaminantes, onde seus compostos são persistentes no meio ambiente, ou seja, a sua degradação é lenta. Além disso, são altamente tóxicos, podendo causar câncer.



1,4-dibenzodioxina

O termo “Seveso”, é justamente por causa de uma cidade italiana que possui o mesmo nome, e que no ano de 1976, sofreu fortes consequências de um acidente que ocorreu em uma cidade vizinha, chamada Meda.

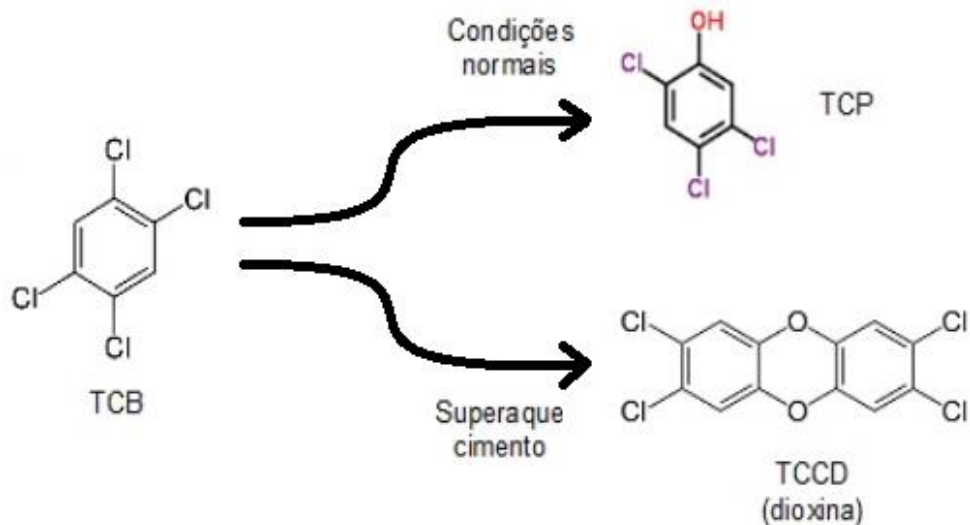
Vou contar resumidamente essa história para você.

Na cidade de Meda, vizinha de Seveso, um acidente em uma indústria química que produzia o herbicida organoclorado 2,4,5-triclorofenol (TCP), utilizava como ponto de partida o composto 1,2,4,5-tetraclorobenzeno (TCB), que ficavam em tanques de armazenagem

Por negligência, esses tanques precisavam ter a sua temperatura controlada, e durante um final de semana inteiro, isso não foi feito.

E o que isso desencadeou?

Com a temperatura fora de controle, o tanque teve a sua temperatura elevada, e na condição de superaquecimento, temos a possibilidade de formação do TCDD.



O processo se descontrolou tanto, que os tanques acabaram se rompendo em uma explosão, que por sua vez acabou liberando vários quilogramas desse composto através de uma nuvem tóxica, que por sua vez, acabou se espalhando pela atmosfera, atingindo Meda e os territórios de diferentes cidades, dentre elas: Seveso (a mais atingida por conta dos ventos, e localizada ao lado de Meda), Cesano Maderno e Desio.

Esse acidente acabou sendo a maior exposição ao TCDD, causando a morte direta de 3000 animais, além de outros 70000 que tiveram de ser sacrificados, para evitar a entrada desse composto na cadeia alimentar.



Fixação de placas em área afetada.

Os estudos indicaram que não tiveram mortes de seres humanos no momento do acidente, mas centenas de pessoas sofreram de cloracne e outros sintomas relacionados com a exposição aos organoclorados.

Anos depois, casos de leucemia, tumores cerebrais, câncer de fígado e vesícula, doenças de pele e nascimento de bebês com má formação congênita, aumentaram vertiginosamente, o que remete à exposição ao TCDD.

O acidente de Seveso tornou-se símbolo de um dos maiores acidentes ambientais do mundo, e que propiciou na União Europeia, a construção de uma importante política para a prevenção e controle de acidentes envolvendo substâncias perigosas

Mas qual a relação entre o TCDD e o 2,4,5-T (composto que comentei na história do Agente Laranja)?

Na produção do 2,4,5-T, existe a possibilidade de observar-se a presença do TCDD, que pode ser formado através da reação entre duas moléculas do 2,4,5-T.

Durante a Guerra do Vietnã, a pressa e negligência na produção do Agente Laranja, culminaram na formação de grande quantidade de TCDD (cerca de 400 quilogramas, dentro dos 80 milhões de litros de Agente Laranja utilizados), deixando milhões de pessoas expostas a esse

composto (dentre militares e população vietnamita), e conseqüentemente, provocando todos os problemas relacionados à exposição desse composto.

Por isso eu comentei que o Agente Laranja era uma mistura em que esperava-se conter dois herbicidas organoclorados. O TCDD não estava nos planos.

E depois de tanta discussão, acabei não respondendo à pergunta sobre o DDT: herói ou vilão?

A mesma pergunta poderia ser feita para os demais organoclorados, diga-se de passagem...

E aí, qual seria a sua opinião?

Infelizmente não estou perto de você nesse momento para saber o que você disse, mas imagino que você tenha ficado “em cima do muro”, tendendo a falar que é vilão, acertei?

Independente de ter acertado ou errado, uma coisa precisamos refletir:

Seria tão bom se existisse algum outro tipo de composto que fosse capaz de “*resolver o problema sem causar tantos problemas*”, não acha?

Pare e pense nisso.

E será nesse cenário que novos compostos acabaram surgindo (ou ressurgindo, dependendo do ponto de vista).

Você teria algum palpite sobre que compostos vou falar no próximo capítulo?

Schrader, Schrader e Schrader!

O que você lembra dele?

Imagino que você deve se lembrar que foi Schrader quem produziu um inseticida baseado em uma estrutura organofosforada, resultando no tabun, que é considerado o primeiro dos “agentes nervosos”, e que outros compostos desse gênero logo vieram na sequência, durante o período da Segunda Guerra Mundial.

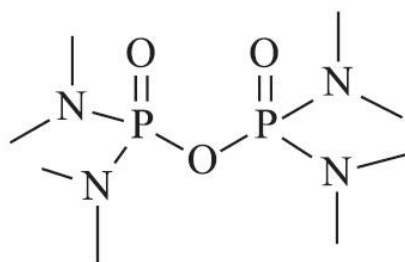
Acertei?

Estou comentando logo agora, pois ainda há o que se falar sobre esse pesquisador, e nada melhor do que dar aquela “refrescada” na memória para começarmos esse capítulo, você não acha?

Tudo que contei até agora sobre os organofosforados, digamos que foi o “capítulo ruim” da história desses compostos. “Capítulo ruim”, mas que foi de extrema importância ser relatado, para que possamos entender o patamar que esses compostos alcançaram.

Pensando nisso, acho que já está na hora de falar sobre coisas boas, ou então, se você preferir, até poderemos chamar de “capítulo bom” dessa história.

E para começarmos nessa jornada, embarcaremos para o ano de 1941. Calma, eu sei que é período de guerra, mas confie em mim. Nesse ano, Schrader e outros pesquisadores descobriram um inseticida, de nome “octametilpirofosforamida”, que acabou sendo chamado de “Scharadan”, que inclusive, é uma homenagem a Schrader. Esse composto é de interesse histórico, e eu não poderia deixar de citá-lo, pois foi o primeiro composto organofosforado a ser estudado como inseticida sistêmico, e responsável por iniciar a aplicação industrial e comercial desses compostos.



Estrutura do Scharadan

Confesso que agora bateu certa preocupação com a linha do tempo dessa história, pois como já dissemos, Schrader esteve envolvido com o desenvolvimento de outros compostos. Pra que eu fique com a consciência tranquila, fiz uma linha do tempo contendo o Scharadan e outros compostos já apresentados.

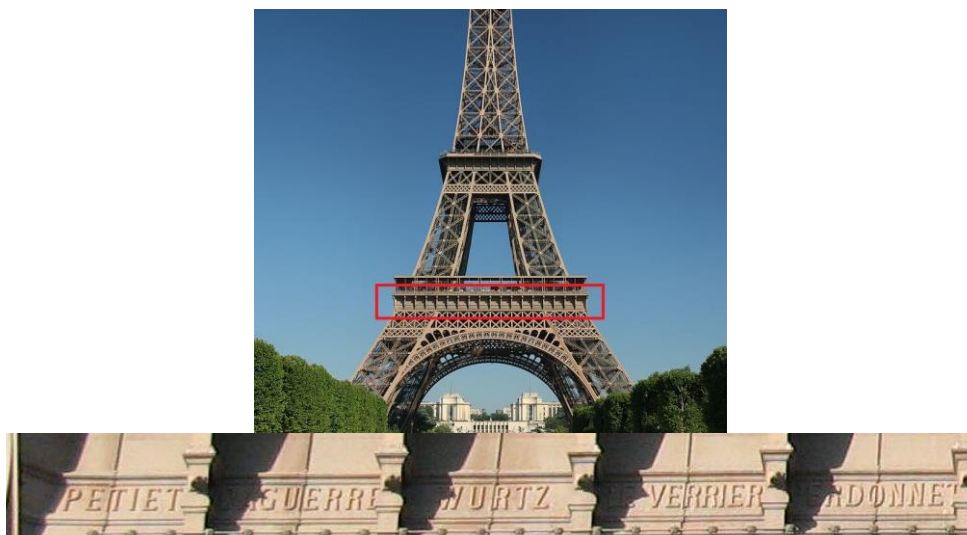


Só que outro composto, denominado “tetraetilpirofosfato”, ou simplesmente “TEEP”, acaba ressurgindo na Alemanha, em 1944, ou seja, no mesmo ano em que foi sintetizado o soman.

Mas se se o TEEP ressurgiu, isso nos leva a seguinte pergunta: qual a sua origem?

E tudo começa em 1854, quando um químico russo chamado Wladimir Moshnin sintetizou esse composto, enquanto trabalhava com um químico famoso: o francês Adolphe Wurtz.

Wurtz era membro honorário de quase todas as sociedades científicas da Europa e contribuiu bastante para a ciência com os seus trabalhos. Inclusive, se algum dia você for à Paris, é possível ver o nome de Wurtz na Torre Eiffel, junto com outros 71 cientistas franceses famosos, como por exemplo, Antonie-Laurent de Lavoisier, que é considerado o “pai” da química moderna, devido aos seus diversos trabalhos, dentre eles, a famosa “Lei da Conservação das Massas”.



Homenagem à Wurtz na Torre Eiffel

Mas voltando a Moshnin, os créditos pela síntese do TEEP, incorretamente, acabaram ficando com seu colega, o químico francês Philippe de Clermont, que justiça seja feita, em dois artigos reconheceu o trabalho de Moshnin.

Mas ter citado Clermont nessa história, não se trata de mera curiosidade. O objetivo da minha citação, é para que você saiba que na época não se sabia da toxicidade do TEEP, e foi Clermont quem descreveu, em um de seus trabalhos, o sabor desse composto.

Leia comigo novamente: “(...) *não se sabia da toxicidade do TEEP, e foi Clermont quem descreveu, em um de seus trabalhos, o sabor desse composto.*”

...sim, estamos falando de uma substância tóxica, que Clermont ingeriu, visando descobrir o sabor desse composto!

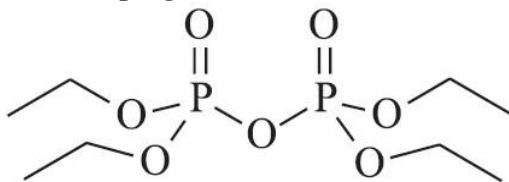
Mas como eu disse, “*não se sabia da toxicidade do TEEP*”.

“*De sabor ardente e um odor peculiar*”, o TEEP foi sintetizado por outros químicos durante os anos posteriores, mas foi somente em 1932 que efeitos adversos de compostos similares começaram a ser identificados.

E voltando no ano de 1944, que eu estava lhe contando sobre o resurgimento do TEEP na Alemanha, temos que isso foi possível pelo fato que Schrader acabou desenvolvendo um “caminho” alternativo na

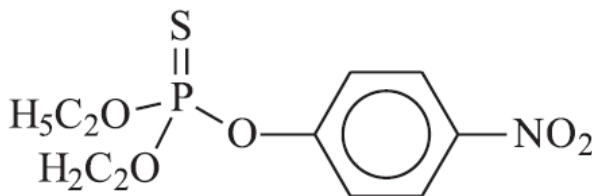
síntese desse composto, visando a produção em escala comercial. Esse processo ficou conhecido como “Processo Schrader”.

O TEEP foi bastante utilizado na Alemanha, como um substituto da nicotina, no controle dos pulgões.



Estrutura do TEEP

Ainda em 1944, Schrader descobre outro composto organofosforado, que recebeu o nome de “Parathion”, e é considerado um grande avanço dos inseticidas, além do conhecimento científico entre estrutura e atividade. O Parathion é usado até hoje.



Estrutura do Parathion

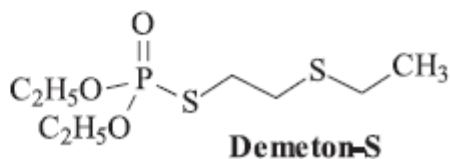
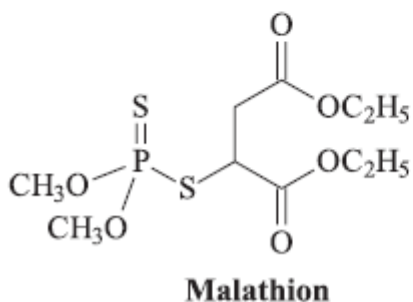
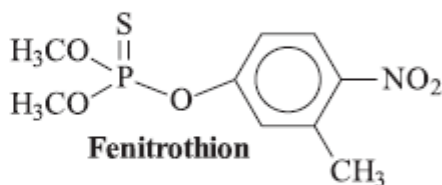
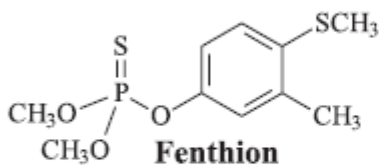
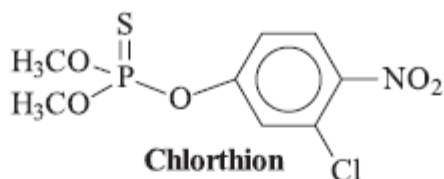
Ao longo do tempo, vários outros compostos foram sintetizados e investigados. Nas décadas de 60 e 80, os organofosforados ganharam força, através de representantes que possuíam forte atividade biológica, e relativa facilidade de se degradar no meio ambiente. Considere que isso que acabei de falar é algo bastante interessante, pois se pararmos pra pensar no pesadelo causado pelos compostos organoclorados, os organofosforados acabam sendo muito mais vantajosos.

Para fins comparativos, os organofosforados apresentam uma meia-vida variando de 2 a 10 dias, enquanto o DDT, um dos organoclorados que abordamos anteriormente, possuía uma meia-vida de 8 anos.

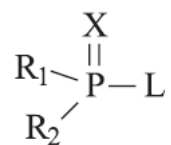
Quanta diferença, não?

Além disso, os pesticidas organofosforados apresentam algumas vantagens, como por exemplo: a sua síntese é relativamente fácil, a produção é de baixo custo, e apresentam baixa toxicidade para organismos tratados.

Como forma de apresentar outros compostos, e avançar nessa história, resolvi colocar o nome e a estrutura de alguns que são considerados responsáveis pelo grande avanço de pesticidas na agricultura.



Ainda há vários outros compostos organofosforados, mas pelo que já foi demonstrado, eu não sei se você reparou que esses inseticidas apresentam uma estrutura química geral, que eu demonstro logo abaixo:



X = O, S e Se

R₁; R₂ = alquil, SR', OR' ou NHR'

L = halogênios; alquil, aril ou heterocíclicos

Essa estrutura geral que acabei de demonstrar, será utilizada para demonstrar, no nosso próximo capítulo, como atuam esses compostos. Aliás, até que essa é uma boa pergunta: como esses compostos atuam?

Mecanismo de Inibição da Acetilcolinesterase

Hora de entender o porquê dos organofosforados serem chamados de “agentes nervosos”, bem como o funcionamento da sua atividade inseticida.

Preparado(a) para encaixar peças de um quebra-cabeça?

Para começar esse jogo, preciso lhe apresentar uma substância chamada “acetilcolinesterase”, que é classificada como enzima (catalisador biológico). Para facilitar a nossa conversa, vou utilizar a representação “AChE” sempre que falar dessa enzima, tá?

A AChE é responsável por realizar a hidrólise (significa a quebra de uma molécula pela água) de um neurotransmissor chamado “acetilcolina”. Mais uma vez, vou utilizar uma representação para facilitar a nossa conversa. Você já sabe que “AChE” é a acetilcolinesterase, e agora, apresento a novidade: “ACh” será a “acetilcolina”. Lembre-se disso, tá?

Talvez você não saiba o que é um neurotransmissor, ou talvez saiba. Como não quero arriscar, é melhor a gente ver (ou rever) o que é isso.

Resumidamente, os neurotransmissores são substâncias produzidas pelos neurônios, e funcionam como uma espécie de “mensageiros”, sendo fundamentais para o funcionamento do sistema nervoso. Após produzidos, são armazenados em vesículas neuronais, e quando um impulso nervoso chega até esse local, essas substâncias são liberadas para que o impulso nervoso possa ser transmitido.

A ACh é um neurotransmissor famoso, mas tem outro que provavelmente você já deve ter escutado alguém falar: a “serotonina”.

A serotonina é um neurotransmissor relacionado com estímulos dos batimentos cardíacos, regulação do humor e sono. Para você ter uma

ideia da importância dessa substância para o nosso organismo, nos tratamentos da depressão, os médicos costumam receitar medicamentos que possam aumentar os níveis deste neurotransmissor.

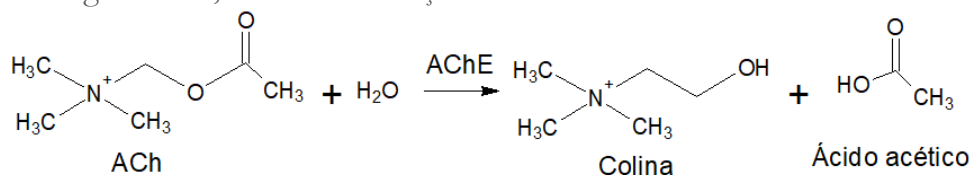
Mas e a ACh, relaciona-se com o quê?

Esse neurotransmissor possui como função estimular a propagação dos impulsos nervosos das células nervosas para músculos esqueléticos e células motoras, ou seja, controla as áreas cerebrais relacionadas ao controle do relaxamento muscular, atenção, aprendizagem, memória, digestão e performance sexual.

Não sei se você percebeu, mas a ACh (bem como outros neurotransmissores) é muito importante!

No processo de transmissão do impulso nervoso, a ACh é liberada pelos neurônios, estimula as células musculares esqueléticas, e depois precisa ser inativada. Eu gostaria que você prestasse muita atenção nisso: a ACh precisa ser inativada! Quem realiza esse processo de inativação, é a AChE, através do processo de hidrólise que mencionei, e os produtos são outras duas substâncias: colina e ácido acético. Vale ressaltar que esse processo é reversível, pois outra enzima realiza a “reciclagem” da ACh, porém, tendo em vista os nossos objetivos, vamos focar apenas na hidrólise, tá?

Logo abaixo, temos essa reação:



Agora eu gostaria de fazer uma pergunta pra você.

O que você acha que aconteceria se por alguma razão a AChE “falhasse” nesse processo?

Já sabe a resposta? Aliás, não sei se você já percebeu que estamos juntando as peças do quebra-cabeça.

Vou lhe fazer mais uma pergunta: você já reparou que ao jogar um inseticida em um inseto, como uma mosca ou barata, momentos depois esse inseto fica se debatendo até morrer?

É aqui que entram os compostos organofosforados!

Esses compostos são capazes de inibir a AChE, fazendo com que a ACh não seja hidrolisada, resultando em todos os sintomas que levam à morte dos insetos expostos.

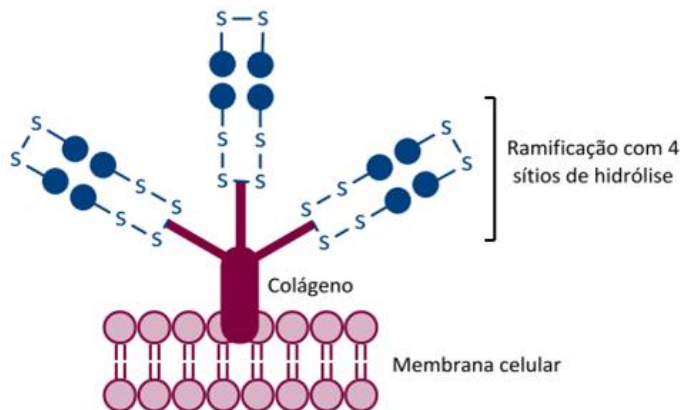
Agora a grande questão é: como os organofosforados inibem a AChE?

Visando a sua compreensão, vou explicar o processo através de algumas etapas, mas antes, precisamos entender como é a estrutura da AChE.

Essa enzima apresenta três ramificações, onde cada ramificação possui 4 sítios ativos (local onde acontecerá a reação química) de hidrólise. Com isso, temos um total de 12 sítios ativos por enzima, conforme representado logo abaixo:

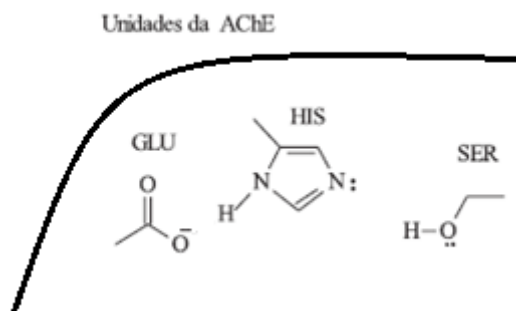


Ligadas por pontes dissulfeto (ocorre quando temos uma ligação covalente simples entre dois átomos de enxofre, e é uma das forças que estabilizam uma proteína), as ramificações da AChE são fixadas à membrana celular pela proteína colágeno, conforme demonstrado na imagem abaixo:



Desenho Esquemático da AChE. Adaptado de Patrick, G. L. (2009; apud Araújo e Gonçalves, ano)

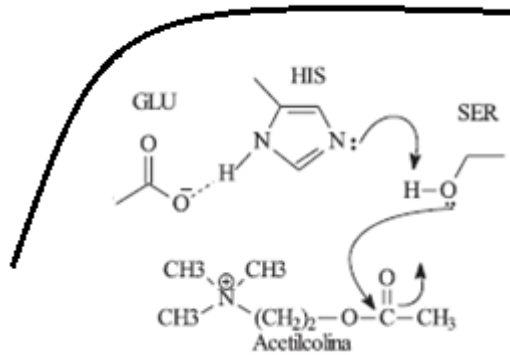
A AChE possui subunidades catalíticas, que contém resíduos de aminoácidos acoplados, como a histidina (HIS), glutamato (GLU) e serina (SER), fundamentais para que ocorra a hidrólise da ACh. A imagem abaixo, contém uma representação simplificada da AChE com esses aminoácidos acoplados:



Observe que a imagem evidencia um par de elétrons livres no nitrogênio da histidina e no oxigênio da serina. E agora vamos explicar de uma forma simplificada o mecanismo de hidrólise da ACh pela AChE, para que você entenda como os compostos organofosforados conseguem desativar essa enzima.

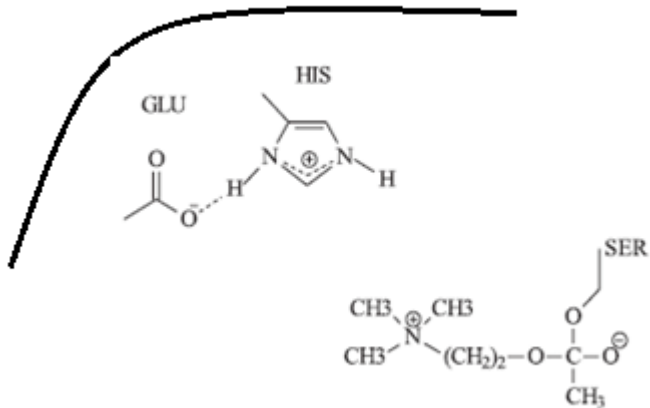
Na presença da ACh, o par de elétrons livres no nitrogênio da histidina acaba por reagir com o hidrogênio (que apresenta certa afinidade a regiões negativas) ligado ao oxigênio da serina, fazendo com que seja formada uma nova ligação química entre nitrogênio e hidrogênio. Na região que contém o oxigênio carregado negativamente do glutamato, teremos uma interação (representada através de pontos) com o outro hidrogênio da histidina. Na serina, a região contendo o oxigênio e seu par de elétrons livres, acaba por reagir com a região que contém o carbono (que também apresenta certa afinidade a regiões negativas) ligado diretamente aos oxigênios da acetilcolina. Evidenciamos essa etapa, com setas que indicam o local que você deve observar:

Unidades da AChE

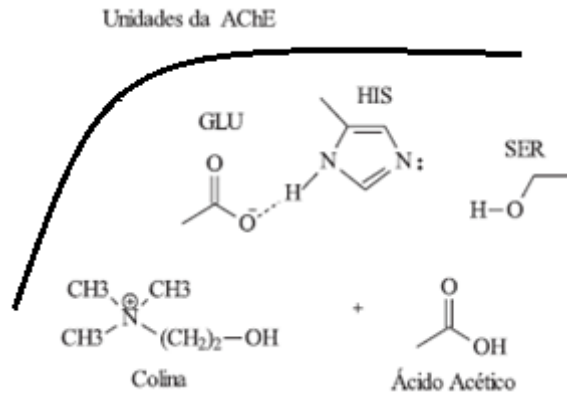


Como resultado dessa etapa, teremos:

Unidades da AChE

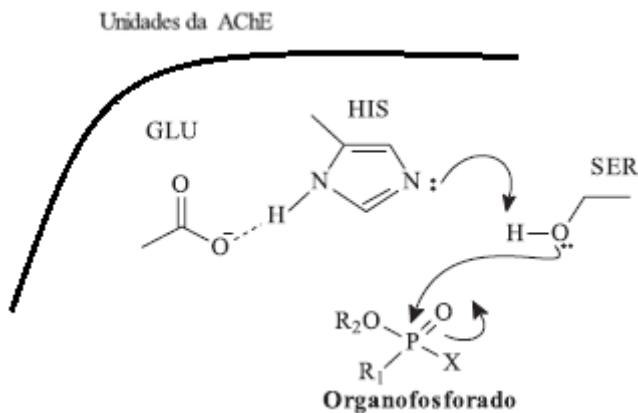


A estrutura que contém a serina ligada a ACh, apresenta certa instabilidade, e após mais algumas etapas de modificações, a hidrólise acaba acontecendo, fazendo com que a colina e o ácido acético sejam formados, além de reciclar a serina e a unidade ativa da AChE.

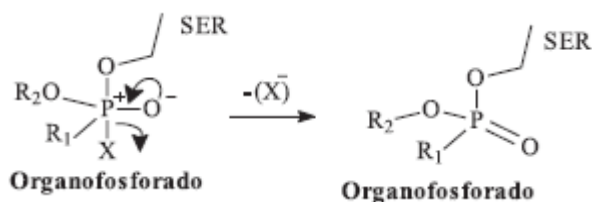


Não sei se você percebeu, mas a serina presente na AChE é de fundamental importância nesse processo. É aqui que os compostos organofosforados vão agir, caso um organismo seja exposto a essas substâncias.

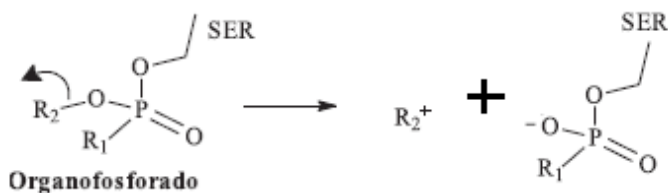
No lugar da acetilcolina, colocamos a estrutura geral de um organofosforado. Observe através das setas que ilustramos, que o mecanismo é similar ao demonstrado anteriormente:



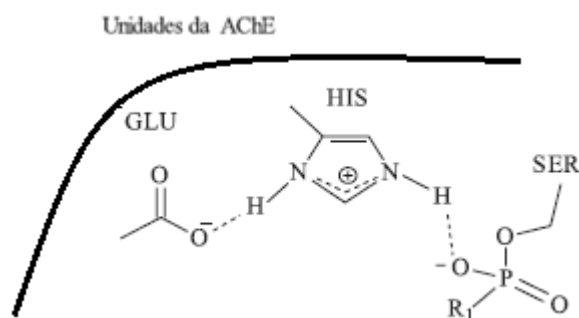
Uma vez ligada ao organofosforado, o átomo “X” ligado ao organofosforado acaba sendo deslocado, formando-se um complexo entre organofosforado e serina.



O grupo “R₂” presente na estrutura do organofosforado, chamado de grupo de saída (ou abandonador), acaba se desligando da estrutura, e a ruptura dessa ligação faz com que o oxigênio diretamente ligado, adquira carga negativa, tendo em vista que essa ruptura se dá de forma que o oxigênio fique com os elétrons do compartilhamento (daí a sua carga negativa).



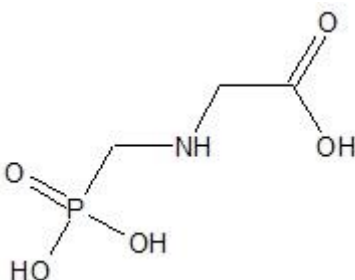
Esse oxigênio carregado negativamente, acaba interagindo com o hidrogênio da histidina, e essa interação resulta na inativação da AChE, pois esse processo não pode ser revertido.



Com isso, o organofosforado acaba fazendo com que a AChE se acumule no local onde é liberada, resultando em todo o processo de intoxicação por acetilcolina.

O polêmico glifosato

Deixando de lado os inseticidas, agora é o momento de falar de um organofosforado, que você já teve contato durante a leitura desse livro, e que merecia um lugar especial. Finalmente, vamos falar do glifosato!



Estrutura do glifosato

O glifosato é um organofosforado classificado como “herbicida”, ou seja, é uma substância empregada para matar ervas daninhas. Em outras palavras, os herbicidas são substâncias cuja a função é a de matar plantas que nascem em locais e momentos indesejados, roubando a produtividade das lavouras, prejudicando assim a agricultura.

Há vários herbicidas famosos, como por exemplo, os derivados do ácido fenoxiacético, como o 2,4-D e 2,4,5-T (que já falamos no capítulo dos organoclorados), o glifosato (que será o nosso foco), dentre outros.

Atualmente, temos que esse organofosforado representa cerca de 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos (ou seja, mata a

maioria das plantas), movimentando cerca de 1,2 bilhões de dólares por ano.

O glifosato é efetivo contra cerca de 90 tipos de ervas-daninhas e praticamente não apresenta toxicidade para pássaros, mamíferos e peixes. Além disso, não há casos de bioacumulação nos alimentos e ser biodegradado em produtos naturais.

Nesse momento, estou um pouco receoso quanto à sua percepção sobre esse composto. Em momento algum, quero te induzir ao pensamento que o glifosato assume o papel de herói, e obviamente, o papel de vilão. Há uma série de polêmicas e acusações, indicando que esse herbicida é cancerígeno. Os estudos científicos apresentam resultados conflitantes: ora “remédio”, ora “veneno”.

O cenário que busco, no fim das contas, é que você conheça esse (e os outros) organofosforado, e tire as suas próprias conclusões. Se possível, veja alguns artigos na internet que trazem essa discussão. É super válido a leitura.

Tendo feito a recomendação, agora é hora de ver um pouco da história por trás desse composto. Mas antes de tudo, saiba que seria imprudente da minha parte, não começar falando que o glifosato já “nasceu” com esse nome. Isso não aconteceu.

O que viria a se tornar o glifosato, ou seja, o “N-fosfonometilglicina” (nome técnico do glifosato) foi sintetizado pela primeira vez por um químico chamado Henry Martin, no ano de 1950, que era um dos cientistas de uma companhia farmacêutica de nome Cilag. Martin estava buscando compostos que apresentassem utilidade farmacêutica, e sintetizou o N-fosfonometilglicina, que devido às suas características, logo fora descartado de uma continuidade de pesquisa. É natural de se imaginar que Martin acabou não tendo o interesse de publicar algum artigo relatando essa síntese, que foi justamente isso que aconteceu. Porém, essa descoberta ficou registrada no seu caderno de anotações, e a Cilag tinha um pequeno estoque desse composto.

Em 1959, a Cilag acabou sendo vendida para outra empresa famosa: a Johnson & Johnson. Essa aquisição incluía as pesquisas da Cilag, e nesse cenário, o N-fosfometil-glicina estava inserido na transação.

A Johnson & Johnson, por sua vez, acabou vendendo toda a pesquisa para outra empresa, de nome Aldrich Chemical, que durante a década de 1960 vendeu pequenas quantidades desse composto para várias empresas, sendo que até então, não se tinha conhecimento da sua atividade herbicida, que acabou fazendo o N-fosfonometilglicina alcançar elevado patamar comercial.

Nessa época, ocorreu uma primeira patente dessa substância. Não como herbicida, mas sim como um agente quelante, que consiste em uma substância com a capacidade de se unir a macro e micronutrientes.

Na mesma década, existia uma empresa chamada Monsanto, que estava tentando desenvolver um herbicida com potencial para eliminar as ervas-daninhas, só que a avaliação das moléculas que pudessem atingir a esse objetivo não eram feitas por químicos ligados à agricultura, mas sim, existia um direcionamento destas para um setor de triagem de herbicidas.

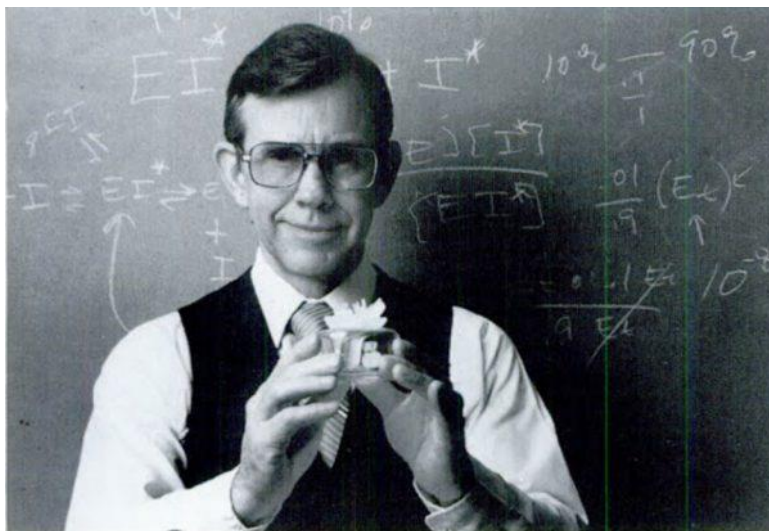
Na época, o chefe desse setor era Philip C. Hamm, que havia recebido dois compostos da divisão inorgânica, que acabaram chamando a sua atenção. A sua análise era que estes possuíam baixa atividade para servirem como um herbicida comercial, mas ainda assim, resolveu pedir a ajuda de outro químico que tinha sido transferido para a divisão agrícola da empresa, visando desenvolver um produto semelhante, mas que fosse cinco vezes mais potente.

John E. Franz, que foi ajudar Hamm, é o químico que acabou sendo consagrado como descobridor do glifosato, título que se formos analisar bem, é resultado da participação de vários “atores”, como Martin, Franz e outros.

Franz era químico orgânico da divisão agrícola da Monsanto, atuando na empresa entre 1955, ano que acabou de concluir o seu doutorado em Química Orgânica pela Universidade de Minnesota, até 1991, ano em que se aposentou.

Em 1969, Franz começou a pesquisa com o glifosato, trabalhando com dois compostos de ácido fosfônico, obtendo o glifosato em maio de 1970, que demonstrou resultados, de acordo com a empresa, “espetaculares” nos primeiros testes, e a promessa de sucesso era tanta, que as fases de triagem que deveriam ser seguidas, simplesmente foram

abortadas, tendo seus testes realizados em campo, logo em julho de 1970, ou seja, dois meses após a sua primeira síntese.



John E. Franz

A avaliação do glifosato como herbicida, foi como sendo bem sucedida no controle de ervas daninhas anuais, mas também superou as expectativas pois foi capaz de matar também as perenes, matando folhas e também as raízes. A Monsanto encarava o glifosato como uma solução ambiental perfeita, tendo em vista que a sua decomposição gerava produtos naturais, como o dióxido de carbono, ácido fosfórico e amônia, além de ser seguro para humanos e animais selvagens.

Em 1971, o *N-fosfometil-glicina*, nome técnico do glifosato (o nome glifosato é uma abreviação de glicina e fosfato), foi iniciado o processo de patenteamento desse herbicida. Um detalhe interessante é que os pesquisadores não sabiam ao certo o modo de utilização, bem como o local de ação desse herbicida. Só se sabia que ele era eficiente no controle de ervas daninhas anuais e perenes, quando aplicado na parte aérea.

A concessão da patente só ocorreu em 1974, e o glifosato passou a ser comercializado no Reino Unido, Malásia e Estados Unidos, pela marca “Roundup”, que se diga de passagem, foi um sucesso de vendas.

Tempos depois, foi elucidado a sua forma de atuação, que basicamente consiste no impedimento da produção de aminoácidos essenciais, que por sua vez, são importantes na construção de proteínas que uma vez ausentes, a planta acaba morrendo.

Um detalhe interessante desse herbicida, é que no início dos anos 1980. A Monsanto começou a investir fortemente em biotecnologia, gastando bilhões de dólares, que resultaram em 1996 na soja “Roundup Ready”, que basicamente era a soja geneticamente modificada para resistir ao glifosato. Anos depois, outras sementes foram desenvolvidas pela empresa.



Fonte: <https://www.roundup.ca/en/rounduphistory>

Em 2000, a patente do Roundup expirou, e muitas empresas passaram a produzir produtos a base de glifosato. Só na Europa, cerca de 40 empresas produzem centenas de produtos a base desse herbicida.

Ainda há muito para lhe contar...

Sim, realmente ainda há muito para lhe falar! Se eu pudesse, ficaria com você por mais longas horas falando sobre esses compostos, pois só pra você ter uma ideia, como “remédio”, literalmente falando, os compostos organofosforados também são utilizados em Oncologia, constituindo assim, uma das “armas” de combate ao câncer. Some a isso, o fato que são muito úteis na indústria, em diversas situações, como por exemplo: síntese de plásticos, aditivos para óleos lubrificantes, etc.

O campo de aplicações é vasto, tendo em vista que os compostos de fósforo são bastante versáteis.

Ainda há muito para lhe contar, que tal continuarmos essa conversa em outro livro?

Me aguarde!

Referências Bibliográficas

ALCANTARA, M. Regina; VANIN, J. Atílio. **Armas Químicas**. Química Nova, v. 15, n. 1, p. 62-72, 1992. Disponível em: http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/Vol15No1_62_v15_n1_%289%29.pdf Acesso em: 15/08/2018

AMORIM, Nayane M.; SILVA, Raquel A.; PAIVA, Denis V. M.; SILVA, Maria Goretti V. **Química e armas não letais: gás lacrimogênio em foco**. Química Nova na Escola, vol. 37, nº 2, p. 88-92, maio 2015. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc37_2/03-QS-39-14.pdf Acesso em: 20/11/2018

ARAÚJO, Cleônia R. M.; SANTOS, Victória L. A.; GONSALVES, Arlan A. **Acetilcolinesterase – AChE: uma enzima de interesse farmacológico**. Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (6), 1818 – 1834. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v8n6a04.pdf> Acesso em: 28/09/2019

BARBOZA, Henriqueta T. G.; NASCIMENTO, Xênia P. R.; FREITAS-SILVA, Otniel; SOARES, Antônio G.; DA COSTA, João B. N. **Compostos Organofosforados e seu papel na agricultura**. Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (1), 172 – 193. Disponível em: <http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/BarbozaNoPrelo.pdf> Acesso em: 28/09/2019

BRAIBANTE, Mara E. F.; ZAPPE, Janessa A. **A química dos agrotóxicos**. Química Nova na Escola, v. 34, n. 1, p. 10-15, 2012. Disponível em: http://qnesc.sbjq.org.br/online/qnesc34_1/03-QS-02-11.pdf
Acesso em: 03/02/2020

CENSTEMERI, Laura. **Seveso: o desastre e a Directiva**. Revista Laboreal. Coimbra, v. VI, n. 2, p. 66-70, 2010. Disponível em: <https://journals.openedition.org/laboreal/8938> Acesso em: 16/07/2019

CLARA IMMERWAHR. **Wikipedia, 2018**. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Clara_Immerwahr Acesso em: 20/11/2018

COLASSO, Camilla; AZEVEDO, Fausto Antônio de. **Riscos da utilização de Armas Químicas**. Parte I – Histórico. RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade, v. 4, n. 3, p. 137-172, out. 2011. Disponível em: <http://autores.revistarevinter.com.br/index.php?journal=toxicologia&page=article&op=view&path%5B%5D=99&path%5B%5D=314>
Acesso em: 10/03/2019

COLASSO, Camilla; AZEVEDO, Fausto Antônio de. **Riscos da utilização de Armas Químicas**. Parte II – Aspectos Toxicológicos. RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade, v. 5, n. 1, p. 7-47, fev. 2012. Disponível em: <https://chemicalrisk.com.br/wp-content/uploads/2018/02/108-743-1-PB.pdf> Acesso em: 10/03/2019

COLASSO, C. G. FRANÇA, T. C. C. **Agentes Vesicantes**. Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (3), 724-743. Disponível em: <http://rvq-sub.sbjq.org.br/index.php/rvq/article/view/737/459> Acesso em: 28/11/2018

COSTA, Lucio G. **Organophosphorus Compounds at 80: some old and new issues.** Toxicological Sciences, 162 (1), 2018, 24 – 35. Disponível em: <https://academic.oup.com/toxsci/article/162/1/24/4706006> Acesso em: 28/09/2019

COUTEUR, Penny Le; BURRESON, Jay. **Os botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história.** Rio de Janeiro: Zahar, 2006.

D'AMATO, Cláudio; TORRES, João P. M.; MALM, Olaf. **DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental - uma revisão.** Quím. Nova. 2002, vol.25, n.6a, pp.995-1002. Disponível em: <https://www.scielo.br/pdf/qn/v25n6a/12776.pdf> Acesso em: 04/07/2019

DDT. **Química Nova Interativa.** Disponível em: <http://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.461> Acesso em 28/09/2019

DEMKOWICZ, Sebastian; RACHON, Janusz; DÁSKO, Mateusz; KOZAK, Witold. **Selected organophosphorus compounds with biological activity. Applications in medicine.** Royal Society Chemistry Adv, 2013, 00, 1-3. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C5RA25446A> Acesso em: 28/09/2019

DIOXINA. **Química Nova Interativa.** Disponível em: http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=3aN5ZNPjjZyFpDy9BtOHnJW_PIDdZ9QQRbxOBmdt14Qs-lFOMnCr2zez7PQHMEWkgYx8urMAtbb6fQPwVR3V7A== Acesso em: 28/09/2019

FLORENCIO, Antonio. **A trágica história do Dr. Fritz Haber.** Universidade da Química, 2015. Disponível em: <https://universidadedaquimica.com.br/artigos/o-paradoxal-fritz-haber/> Acesso em: 06/12/2015

FRANCO, Marta. **Pesticidas, ao ataque!** Ciência], n° 33/34, 2003. Associação Juvenil de Ciência.

GARRET, Rafael. **Rotenona.** Química Nova Interativa, SBQ. Disponível em: http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=a4aTl29_S9aOEE7HeVh_8M9ii5phzjV_2FDc4GtjevDL0FTI9BZRC5oBDcRIQiQXEXuZgdNz3lt2rG61n1apxQ== Acesso em: 28/09/2019

HELLER, Charles E. **Chemical Warfare in World War I: the American Experience, 1917 – 1918.** Combat Studies Institute, U.S Army Command and General Staff College Fort Leavenworth, Kansas, 1984.

KLEIN, Claudia; AGNE, Sandra A. A. **Fósforo: de nutriente à poluente!** Rev. Elet. em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental/UFMS. 2012, v. 8, n° 8, 1713 – 1721. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/viewFile/6430/pdf> Acesso em: 28/09/2019

MAZZACURTI, Marzia. **Advanced studies on the synthesis of organophosphorus compounds.** Tese de Doutorado, Università di Bologna, Bolonha, 2007. Disponível em: http://amsdottorato.unibo.it/470/1/Tesi_Dottorato.pdf Acesso em: 28/09/2019

PEIXOTO, Eduardo M. A. **Fósforo.** Química Nova na Escola, n° 15, maio, 2002. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc15/v15a12.pdf> Acesso em: 28/09/2019

PETROIANU, G.A., 2010. **History of organophosphate synthesis: the very early days.** Pharmazie 65, 306–311.

RUSSEL, John B. **Química Geral.** 2ª ed, v.1, p.376. São Paulo: Makron Books. 1994.

SAM, Kean. **A colher que desaparece: e outras histórias reais de loucura, amor e morte a partir dos elementos químicos.** Rio de Janeiro: Zahar, 2011.

SANTOS, Viviane M. R.; DONNICI, Claudio L.; DA COSTA, João B.; CAIXEIRO, Janaína M. R. **Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais.** Química Nova, Vol. 30, nº 1, 159 – 170, 2007. Disponível em: <http://ref.scielo.org/gcrhz3> Acesso em: 28/09/2019

SILVA, Daniel R. **Estudo teórico do mecanismo de inibição da acetilcolinesterase de *Torpedo californica* por novos fosforamidas.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SILVA, Gustavo R.; BORGES JR., Itamar; FIGUEROA-VILLAR, José D.; CASTRO, Alexandre T. **Defesa química: histórico, classificação dos agentes de guerra e ação dos neurotóxicos.** Química Nova, vol. 35, nº 10, 2083 – 2091, 2012. Disponível em: <http://ref.scielo.org/6qvwxd> Acesso em: 20/11/2018

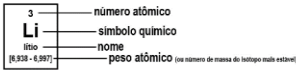
STRATHERN, Paul. **O sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da química.** Rio de Janeiro: Zahar, 2002

TUCÍDIDES. **História da Guerra do Peloponeso.** Prefácio de Helio Jaguaribe; Trad. Do grego de Mário da Gama Kurv. – 4ª edição – Brasília, Edit. da UNB, 2001.

WHITTEN, K. W., DAVIS, R. E., PECK, L. M. **General Chemistry; with qualitative analysis**. 7^a ed. Belmont, Brooks/Cole, 2004, p. 128.
Tradução: Emiliano Chemello. Disponível em:
[http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2008fev_adescobertadofosf
oro.pdf](http://www.quimica.net/emiliano/artigos/2008fev_adescobertadofosforo.pdf) Acesso em: 17/12/2017

A Tabela Periódica

1 H hidrogênio 1,008																	18 He hélio 4,0026
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											13 B boro 10,81	14 C carbono 12,011	15 N nitrogênio 14,007	16 O oxigênio 15,999	17 F flúor 18,998	10 Ne neônio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,948
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga galíio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rutênio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,6(2)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71	72 Hf hafnínio 178,49(2)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósmio 196,23(2)	77 Ir irídio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At astato [210]	86 Rn radônio [222]
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103	104 Rf rutherfordório [261]	105 Db dubnio [268]	106 Sg seabúrgio [269]	107 Bh bohrio [276]	108 Hs hásio [276]	109 Mt meitnério [276]	110 Ds darmstádio [281]	111 Rg roentgênio [281]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl fleróvio [289]	115 Mc moscóvio [289]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenessio [294]	118 Og oganesônio [294]
57 La lantanínio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb térbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itêrbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97			
89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np netúnio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am américio [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnio [251]	99 Es einstênio [252]	100 Fm fêrmio [257]	101 Md mendelévio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr laurêncio [260]			



Fonte: <https://www.revista.vestibular.uerj.br/especial25a/view/assets/6.pdf>