The King of poisons

Campione di Arsenico puro sotto vuoto

Storia

L'origine del nome Arsenico viene dal persiano *Zarnik* che significa "ornamento giallo" e fu poi ripresa dal greco antico come *Arsenikon* e usata in latino come *Arsenicum*.

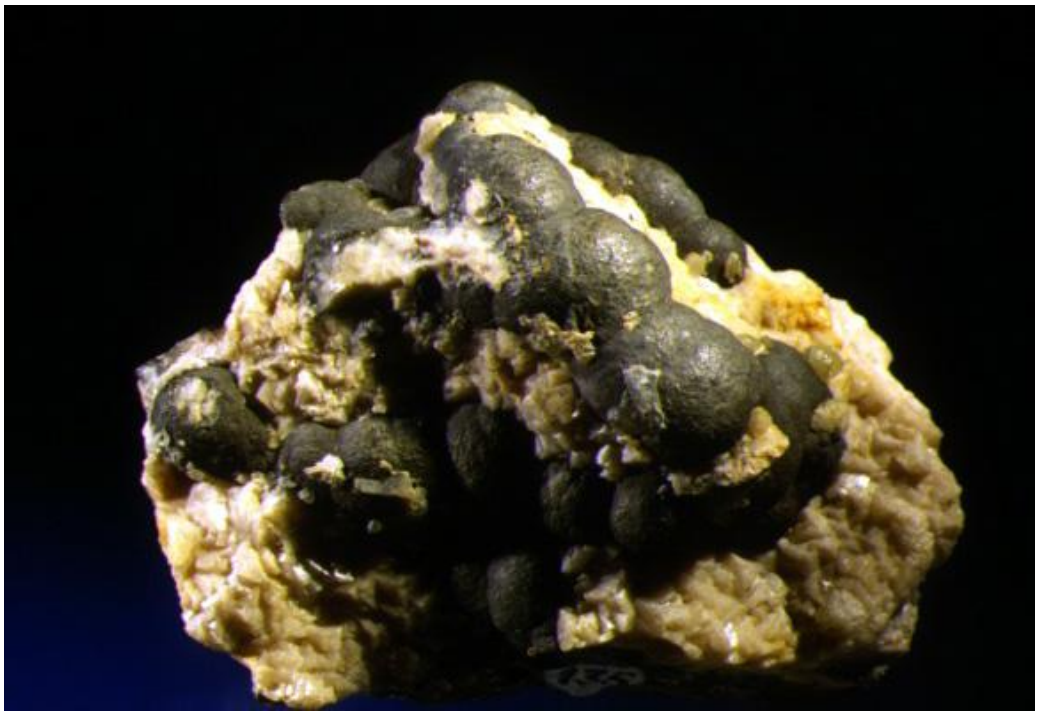
Veniva usato già nel calcolitico finale anatolico, periodo della preistoria che va dal IV al II millennio a.C., e poi durante l'Età del Bronzo, quando veniva unito al rame per formare una lega che aveva caratteristiche simili al bronzo.

Probabilmente il primo a isolare l'arsenico elementare fu Alberto Magno nel 1250, circa quattro secoli dopo Schroeder scrisse di due modi per preparare l'arsenico. Non essendo chiari i sintomi dell'avvelenamento da arsenico, fu usato spesso per omicidi. Durante l'epoca vittoriana veniva anche usato come cosmetico per migliorare la carnagione e ciò provocò diverse morti. Infatti gli uomini che baciavano donne con arsenico sulle labbra venivano così letalmente avvelenati.

Ciò si verifico fino all'ideazione del Test di Marsh, in grado di rilevare la presenza di arsenico nei tessuti.

Alcuni pigmenti del verde smeraldo, usati per dipingere, erano basati su composti dell'arsenico e causarono frequenti avvelenamenti di artisti e artigiani.

Nel 1786 Thomas Fowler riportò gli effetti benefici dell'elemento nella cura delle febbri e dei mal di testa cronici.



campione di arsenico nativo su una matrice di rodocrosite

Caratteristiche chimiche e fisiche

L'Arsenico appartiene al V gruppo della tavola periodica ed è l'elemento numero 33 (As). E' un semimetallo e si può presentare in tre diverse forme allotropiche: gialla, nera e grigia. Ha un punto di fusione pari a 817° e un punto di sublimazione a 613°, si trova solitamente allo stato solido e ha densità di 6,72 g/cm^3. L'arsenico grigio si presenta come la forma più stabile dell'elemento, a differenza delle altre due forme allotropiche, cioè forme diverse di uno stesso elemento che hanno alcune proprietà chimiche diverse, la gialla e la nera che sono cattivi conduttori, conduce elettricità. L'arsenico giallo è altamente tossico.

Ha tre diversi numeri di ossidazione: -3; +3 che corrisponde al gruppo degli arseniti e +5, il gruppo degli arseniati.

L'arsenico si presenta raramente puro in natura, è molto simile al fosforo. E' presente sulla crosta terrestre in un rapporto di 1,8mg/Kg. L'arsenico presente nel terreno va incontro a processi di ossidazione, riduzione, metilazione e demetilazione che dipendono dalle specie microbiche che trasferiscono parti di arsenico nell'aria.

L'inquinamento industriale può aumentare i livelli di arsenico nell'ambiente, come è successo negli anni '70 a Novaky in Slovenia.

A temperatura ambiente si ossida molto lentamente ma in un'atmosfera ossidante l'arsenico può incendiarsi facilmente spandendo fumi bianchi dall'odore agliaceo o ossidarsi e formare l'ossido di arsenico (As_2O_3 o As_4O_6), ricoprendosi di uno strato di colore bruno.

I suoi composti inorganici più comuni sono l'ossido di arsenico trivalente (As_4O_6), l'ossido di arsenico pentavalente (As_2O_5) e l'arsenico verde di Parigi [$Cu_2(AcO)(AsO_3)$]. Se posti in acqua gli ossidi si trasformano rispettivamente in acido arsenioso (H_3AsO_3) e acido arsenico (H_3AsO_4). Dall'arsenico trivalente si formano i corrispondenti arseniti come quello di piombo, rame e l'idruro arsenioso anche detto arsina (AsH_3). L'elemento forma anche diversi composti organici come l'acido monometilarsonico ($CH_3AsO(OH)_2$) e la trimetilarsina ($(CH_3)_3As$).

I composti inorganici dell'arsenico sono i più tossici, seguiti dai composti organici e dal gas arsina.

Disponibilità

Il più comune minerale di arsenico è l'arsenopirite, anche noto come mispickel (FeSAs) da cui può essere ricavato l'elemento attraverso un processo di arrostimento: il calore infatti fa sublimare l'arsenico lasciando un residuo solido di solfuro ferroso. Può essere ottenuto industrialmente anche dal realgar, un minerale, e come sottoprodotto nella metallurgia di arsenicali di rame, argento, cobalto, nichel, antimonio, zolfo e ferro.

Arsenico liquido a 830°

Si può inoltre trovare in molti composti organici e una volta entrato nella catena alimentare viene metabolizzato attraverso un processo di metilazione progressivamente.

In Italia si trova nei micascisti mineralizzati presso Borgofranco (Ivrea), nella dolomite cristallina a Stabiello (Valtellina) e nelle miniere del Sarrabus (Sardegna) insieme a minerali di argento, nichelio e cobalto.

Avvelenamento da arsenico

L'arsenico uccide danneggiando gravemente l'apparato digerente e il sistema nervoso e porta quindi il soggetto intossicato alla morte per shock. I composti contenenti arsenico sono cancerogeni e comportano carcinomi della vescica, carcinoma mammario e neoplasie dell'apparato tegumentario. L'arsenico inorganico può penetrare la placenta e causare danni fetali, è considerato cancerogeno anche per reni, cute e fegato.

- Esposizione: L'avvelenamento cronico da arsenico si può avere per l'assunzione per un lungo periodo di tempo di acqua contaminata da Sali di arsenico. La World Health Organization ha stabilito un limite di 0,01 mg/l di arsenico nell'acqua. Una delle più grandi intossicazioni da arsenico nell'acqua si è verificata in Bangladesh, dove l'arsenico di origine naturale, è stato rilasciato gradualmente nelle falde acquifere per le condizioni anossiche del terreno.

  Molti operai delle industrie del carbone, del vetro, di semiconduttori elettronici, di pesticidi e delle fonderie sono spesso esposti all'arsenico.

  Può essere trovato nel cibo, specialmente nel pollame a causa degli antibiotici presenti nei mangimi, e nel vino se vengono usati pesticidi contenenti arsenico organico nelle vigne. L'unico paese ad aver stabilito un limite della presenza di arsenico nel cibo è la Cina poiché i livelli nel riso eccedono a causa delle acque. Si è scoperto infatti che il riso è particolarmente suscettibile all'avvelenamento da arsenico.
- Assorbimento: L'arsenico inorganico viene assorbito dall'apparato gastrointestinale e da quello respiratorio per circa la metà della dose assunta. Nel 1904 Gautier ha stabilito che il canale intestinale può sopportare al massimo un apporto di arsenico pari a 0,1 mg. Assorbito viene poi trasportato nel canale toracico e si diffonde nell'organismo specialmente nei reni, nel fegato e nelle ossa. Non avendo affinità con gli altri elementi dei tessuti ne provoca un lento processo di necrobiosi. Se in dosi minime può essere espulso. L'arsenico viene assorbito rapidamente ma eliminato gradualmente e quindi dosi ripetute possono produrre un'azione

cumulative e portare in alcuni casi all'assuefazione, per esempio con gli arsenicofagi.

- Effetti: L'esposizione all'arsenico riduce le difese antiossidanti dell'organismo, provoca stress ossidativo rendendo inattivi alcuni enzimi che agiscono nelle reazioni di ossidoriduzione e intaccando il sistema cardiovascolare. Interferisce con i meccanismi endocrini che vengono regolati dagli estrogeni e può addirittura andare ad intaccare i filamenti di DNA provocando vari tipi di lesioni combinate.

  L'arsenico pentavalente è capace di sostituirsi al fosfato inorganico e bloccare il processo di formazione di ATP.

  L'avvelenamento cronico può portare alla perdita di appetito, calo di peso, disturbi gastrointestinali, neuriti periferiche, congiuntivite e alterazioni della cute. Può inoltre indurre l'aterosclerosi aumentando l'aggregazione delle piastrine e riducendo la fibrinolisi; può causare aritmia.
- Sintomi: L'arsenico può essere misurato nel sangue, nelle urine, nei capelli o nelle unghie.

  L'intossicazione da arsenico inorganico provoca subito nausea, vomito, dolori addominali, irritazione della cute, laringite e bronchite. Dopo circa un'ora dall'assunzione si ha una vasodilatazione che porta a vari edemi generalizzati e quindi allo shock mortale. Contemporaneamente nell'apparato gastroenterico si ha un distacco dell'epitelio conseguente alla formazione di mucose. Si registrano inoltre neuropatie, encefalopatie e necrosi del fegato. Se l'intossicazione è cronica provoca indebolimento muscolare, anemia e ipercheratosi. Se il decorso è lento la morte dell'intossicato può avvenire durante il coma.

  Per via inalatoria si può avere un'intossicazione da arsano (AsH_3) che provoca crisi emolitiche, ittero, astenia e cefalea, nonché insufficienza renale acuta.
- Cura: la cura principale per l'avvelenamento da arsenico si basa su lavande gastriche, somministrazioni per via endovenosa di tiosolfato di sodio o di dimercaptopropanolo. Per quanto riguarda l'avvelenamento acuto si deve per prima cosa eliminare l'elemento in larga misura attraverso

lavande gastriche o lavaggi con acqua albuminosa e successivamente somministrare l'antidoto. L'antidoto è una miscela a base si solfato ferrico e magnesia usta proposta da Bunsen. Dopo ciò sarà utile una purgazione e l'uso di diuretici in coesistenza con la terapia sintomatica che provvederà agli altri disturbi.

- Casi di avvelenamento da arsenico nella storia: Nel 1900 nel Regno Unito furono avvelenate circa 6000 persone dalla birra di cui 70 mortalmente. Un caso simile ci fu in Cina nel 1955 quando a causa di alimenti contaminati furono avvelenati 12000 bambini.

  Si sono registrati inoltre nel corso dei secoli omicidi di uomini importanti nel panorama europeo e mondiale. Recenti analisi forensi hanno stabilito che la causa della morte di Francesco I de' Medici fu dovuta all'avvelenamento da arsenico così come per il re iracheno Faisal I. Vi sono diverse prove che sembrano vedere la morte di Napoleone Bonaparte quale un omicidio, vi sono inoltre notizie di un tentato avvelenamento precedente il suo esilio sull'isola di Sant'Elena.

La dose tossica mortale dell'arsenico non è stato stabilita a causa dell'assuefazione e della diversa tolleranza dei diversi organismi.

L'arsenico nella cronaca odierna

Gli ultimi studi fatti sulla percentuale di arsenico nell'acqua della provincia di Viterbo denuncia casi allarmanti, si parla infatti di circa il doppio di quanto stabilito dalla commissione dell'Unione Europea. Si sono denunciati alte concentrazioni anche nei prodotti alimentari come il pane e l'esposizione cronica sembra non aver risparmiato neanche i bambini che potrebbero riscontrare problemi nella fase evolutiva. Il Codacons è intervenuto chiedendo la chiusura di tutte le attività commerciali che utilizzano l'acqua corrente e il successivo risarcimento di queste.

Un uomo ha riportato una concentrazione di arsenico pari a 300 volte la norma e ciò a causato un danno permanente alla retina e una vista non più buona.

Nella città di Viterbo e nelle città limitrofe l'arsenico nell'acqua ha esposto a contaminazione circa 280000 residenti, un numero allarmante.

Notizie letterarie e cinematografiche

- "*Arsenico e vecchi merletti*": film diretto nel 1944 da Frank Capra. Mortimer Brewster, torna a casa dalle due zie dopo essersi sposato e scopre che le due anziane signore uccidevano i loro inquilini con un bicchiere di vino di sambuco a cui aggiungevano un miscuglio di arsenico, cianuro e altri veleni. Dopo averli uccisi, con l'aiuto di Teddy, il cugino di Mortimer, li seppelliscono nella cantina, il cosiddetto canale di Panama.

  Per fermare i continui delitti Mortimer decide far il internare il fratello ma nel frattempo arriva l'altro fratello, Jonathan, un pluriomicida, in compagnia del dottor Einstein. I due hanno un cadavere da occultare e vorrebbe seppellirlo nel canale e quindi disfarsi di Mortimer.

  Credendo di essere l'ultimo di una famiglia di assassini decide di allontanare la moglie per paura di farle del male, ma a quel punto le zie che volevano andare con Teddy gli raccontano che in realtà lui è il figlio illegittimo di una cameriera andata a lavorare nella case prima che nascesse.

Importante è il ruolo che esercita l'arsenico, veleno per eccellenza nella vicenda, scelto probabilmente in quanto risultava difficile all'epoca distinguere gli effetti di un avvelenamento da arsenico e porta alla morte in un breve lasso di tempo.

- *"Il sistema periodico"*: Primo Levi scrisse diversi racconti sugli elementi del sistema periodico e ne scrisse uno sull'arsenico. Un uomo si presentò in un laboratorio di chimici per far analizzare dello zucchero, e si riscontrò che vi erano tracce di arsenico. Informato l'uomo non si dimostrò affatto sorpreso, infatti un suo rivale glielo aveva fatto recapitare e lui lo aveva dato al gatto che poi aveva vomitato.

Campione di Arsenico nativo

Arsenico ad elevatissima purezza

Applicazioni

Arsenico nero vetroso

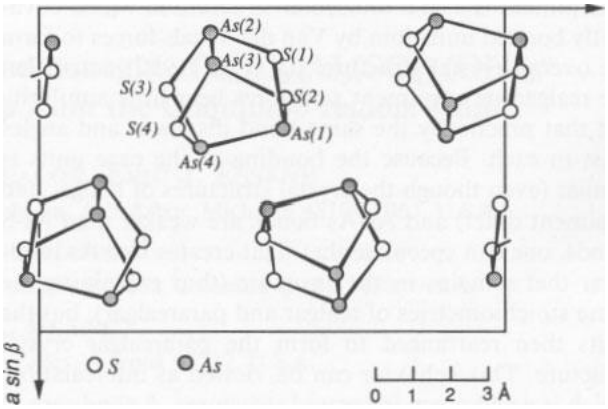
- L'arseniato di piombo fu usato come pesticida sugli alberi da frutto per la maggior parte del XX secolo, causando gravi danni neurologici ai lavoratori.
- Ci sono diverse notizie dell'utilizzo di arseniato di rame come colorante per dolciumi.
- Durante il XX secolo si fece un uso massiccio di legno trattato con arsenocromato di rame (legno CCA) per le strutture portanti e i rivestimenti esterni di edifici in legno in località con alto rischio di marcescenza e attacchi di insetti. Il CCA rilascia gradualmente arsenico nel terreno dell'ambiente circostante, nonostante ciò il pericolo più grave si ha con la combustione del legno che concentra nelle ceneri la presenza dei composti di arsenico. Se ingerite le ceneri provocano morte per avvelenamento, la dose letale per uomo e infatti pari a circa 20 grammi.
- Impiegato in molte leghe metalliche e nella lavorazione del vetro.
- Usato in vari insetticidi e fitofarmaci agricoli. Presente in erbicidi, fungicidi, antiparassitari zootecnici e conservanti del legno usati largamente in passato.
- È presente come arseniuro di gallio (GaAs) come semiconduttore nei circuiti integrati nei pannelli fotovoltaici. I circuiti realizzati con l'arseniuro di gallio sono infatti più veloci di quelli con silicio ma anche più costosi. Questi circuiti possono essere utilizzati anche nei diodi laser e nei LED per convertire in luce l'elettricità.
- In medicina è stato impiegato il triossido di arsenico per la cura della leucemia promielocitica acuta.
- Il triossido di arsenico viene inoltra adoperato nella disinfestazione delle case dalle termiti in Australia.
- Usato nella realizzazione di fuochi d'artificio.
- Utilizzato nei gas asfissianti di guerra sotto forma di metilarsine e cloro arsine.
- L'anidride arseniosa, o *mort aux rats*, viene usata come pesticida contro i topi.

- Farmacologia:
  - Fu usato per la prima volta come farmaco "interno" da Avicenna, poi da Garioponto che lo utilizzò come cura contro la malaria. A partire dal XVIII secolo entra nella medicina per opera di Frinch prima e di Fowler poi.
    Studiando i singoli agenti patogeni e le infezioni si riuscì con la patologia sperimentale a riprodurle sugli animali e trovare nuovi rimedi, così nacque la chemioterapia, grazie agli studi di Paul Ehrlich che, nel 1910, scoprì il Salvarsan.

Campione di realgar

  - Uso di paste arsenicali per la cura di tumori ulcerati, sostituite poi dalla röntgen e dalla radioterapia.
  - Cura arsenicale per l'anemia perniciosa, oggi in disuso perché sostituita dal metodo di Whipple.
  - Usato nella cura delle tripanosomiasi, delle spirillosi e delle amebiasi, con la terapia endovenosa.
  - Viene usato nella cura di malattie che provocano deperimento come tubercolosi, diabete e molte nevrosi: in dosi non tossiche ripetute favorisce lo sviluppo delle ossa, similmente al fosforo; nel midollo osseo amplifica la vascolarizzazione del sangue e ne stimola i processi formativi; aumenta il deposito di grasso nell'organismo.
  - L'arsenico viene prescritto in alcune malattie della pelle quali la psoriasi e il lichen ruber.
  - Raccomandato da Billroth nel trattamento del linfoma maligno, viene adoperato anche nella clorosi, nella leucemia, nell'anemia perniciosa, nell'enfisema polmonare, nella corea, nel parkinsonismo postencefalico.
  - Le paste arsenicali vengono usate in odontoiatria per distruggere la polpa dentaria.

- Liquore arsenicale del Fowler, in soluzione alcalina con il matarsenito potassico (unito con il carbonato potassico), per il trattamento di malattie della pelle con azione ricostituente.
- Liquore arsenicale del Peorson, soluzione di un grammo di arseniato cristallizzato in 596 di acqua distillata.
- L'arrhenal, utilizzato nella tubercolosi, nella sifilide, nelle cachessie in dosi di 0,05/0,10 grammi.
- Antoine Pierre Béchamp, nel 1893, preparò l'atoxyl, che venne utilizzato nella cura di alcune tripanosomiasi. Quello in vitro è inatttivo e agisce come un prodotto di riduzione formatosi nella cellula viva. Tuttavia ha un'azione tossica sui reni e sul nervo ottico.
- Lo storvarsol, da somministrare per bocca, è utile nella paralisiti progressiva.
- Il treparsol è un composto di formolo con l'acido metaamminoparaossifenilarsenico, e viene adoperato contro amebiasi e sifilide.
- Il realgar e l'orpimento (solfuro rosso e giallo) vennero usati nella cura delle affezioni cutanee.



Struttura del minerale di realgar

- Usato per più di 2400 anni nella tradizionale medicina cinese per curare la malaria.

Bibliografia

- http://www.unipr.it/arpa/facvet/annali/1998/campanini/campanini.htm
- http://www.treccani.it/enciclopedia/arsenico_(Enciclopedia-Italiana)/
- http://it.wikipedia.org/wiki/Arsenico
- http://en.wikipedia.org/wiki/Arsenic_poisoning
- http://it.wikipedia.org/wiki/Avvelenamento_da_arsenico
- http://www.avvenire.it/Cronaca/Pagine/arsenico-acqua-bimbi-avvelenati.aspx
- http://it.wikipedia.org/wiki/Arsenico_e_vecchi_merletti
- *Il sistema periodico*, Primo Levi