

## Os DETECTIVES QUÍMICOS\* nas Olimpíadas de Química 2008-IST

LEONEL SILVA, RAQUEL DIAS E PALMIRA F. SILVA\*

### UMA PISTA BRILHANTE

Esta sala está sob investigação criminal. Foi denunciado o desaparecimento de uma pessoa e há suspeitas de que possa ter sido agredida neste local.

À primeira vista, não há nenhum indício de que alguém possa ter sido agredido aqui. É claro que o agressor teria tido o cuidado de limpar todos os vestígios de sangue, bastando para isso utilizar um detergente convencional. E, aparentemente, fez um bom trabalho porque não deixou nem uma pequena gota visível para contar a história.

Será que este criminoso conseguiu mesmo eliminar todas as pistas e vai escapar impune?

Na realidade, por mais esforçado que ele tenha sido a limpar o sangue da vítima ou o seu próprio, ficam sempre pequenos vestígios que, não sendo visíveis a olho nú, podem ser revelados utilizando compostos químicos apropriados.

O mais famoso destes compostos é, provavelmente, o luminol ou 5-amino-2,3-di-hidro-1,4-ftalazinadiona.

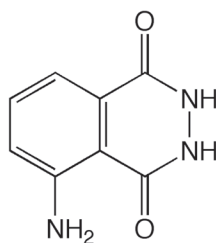


Figura 1 Estrutura do luminol

O luminol foi descoberto em 1928 na Alemanha por um químico chamado Albrecht e começou a ser utilizado na investigação criminal em 1937.

Os investigadores preparam uma solução de luminol com um agente oxi-

dante e borrifam na presumível zona do crime. Esta solução permite revelar vestígios de sangue passados até seis anos com uma sensibilidade de 1:1 mil milhões. Isto significa que o luminol é capaz de revelar uma partícula de sangue dispersa entre 999 milhões de outras partículas, como a água. Tem ainda a vantagem de não afectar a cadeia de DNA, permitindo o reconhecimento posterior dos criminosos ou das vítimas. Vamos então preparar a solução de luminol. Para tal necessitamos de:

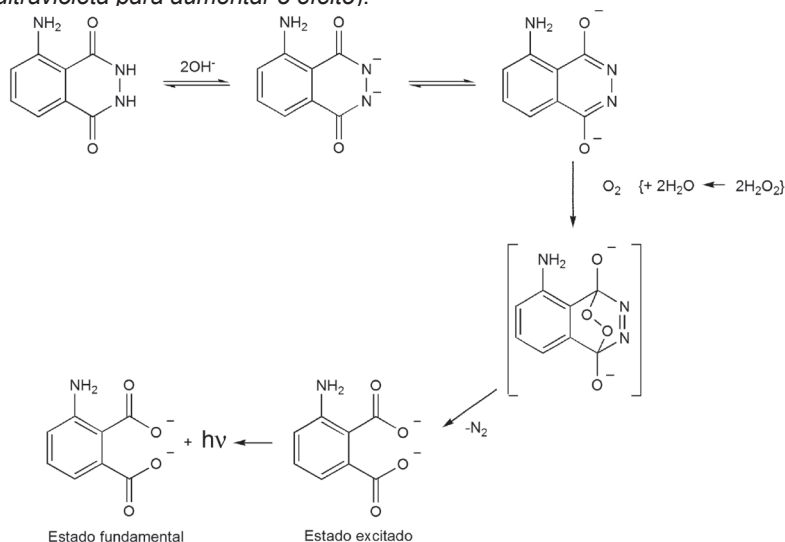
- 250 ml de água;
- 2 g de luminol (*testar primeiro com 0,2 g. Pode ser suficiente*);
- 15 g de KOH

(KOH pode ser substituído por outra base, como NaOH ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , e a solução deve ter pH ~11).

Num dispersor, misturamos igual volume da solução anterior e peróxido de hidrogénio (água oxigenada) 3%, o tal agente oxidante.

Está pronto a usar!

Borrifamos com um pouco da mistura o local do crime e reduzimos a luminosidade da sala. As manchas de sangue brilham com uma luz azulada durante cerca de 30 s e, numa investigação real, a imagem seria registada fotograficamente. (*Pode-se usar uma luz ultravioleta para aumentar o efeito*).



Literalmente, podemos dizer que se fez luz nesta nossa investigação. O criminoso desconhecia a reacção quimioluminescente do luminol com peróxido de oxigénio.

### O FUNDAMENTO CIENTÍFICO

Quimioluminescência refere-se à emissão de luz resultante de uma reacção química. Os produtos da reacção são substâncias num estado electrónico excitado, que, ao passarem para o estado fundamental, emitem fotões. No fundo, é o inverso de uma reacção fotoquímica.

Em solução básica, o luminol, que existe sob a forma aniónica, reage com o oxigénio resultante da decomposição do peróxido de hidrogénio, originando um peróxido orgânico muito instável. Este decompõe-se imediatamente em azoto e ácido 3-aminoftálico num estado excitado. Ao regressar ao estado fundamental, o ácido liberta um fotão, cujo comprimento de onda corresponde à luz azul.

A oxidação do luminol descrita anteriormente é catalisada por diversos iões metálicos, como cobre(II) e ferro(III). Fora do organismo, o centro metálico dos grupos heme presentes na hemoglobina do sangue oxida-se

\* Também disponível em:  
<http://web.ist.utl.pt/palmira/ars.scientia>

de ferro(II) a ferro(III) e este último catalisa a oxidação do luminol pelo peróxido de hidrogénio e também o mecanismo de decomposição do próprio peróxido. Como se trata de um catalisador, basta uma pequena quantidade de sangue para que a oxidação do luminol ocorra com libertação evidente de luz.

Apesar de muito útil na investigação criminal, o luminol apresenta, no entanto, algumas desvantagens. A principal é que há outras substâncias com as quais pode reagir, com libertação de luz. Se o criminoso em questão percebesse um pouco de química ou estivesse mais atento aos programas de ficção da TV, teria utilizado lixívia em vez de detergente para limpar o local. A lixívia é uma solução fortemente oxidante de hipoclorito de sódio (NaOCl) provocando o mesmo efeito sobre o luminol que a água oxigenada, mas sem necessidade da presença de um catalisador como a hemoglobina.

Vamos então supor que o nosso criminoso afinal sabia alguma coisa de química e utilizou lixívia em vez de detergente para limpar esta área. *(Limpeza com lixívia e aplicação do luminol. Nota: é necessário testar se a solução ainda está activa. Talvez fosse bom guardá-la no frio).*

Neste caso, as gotas de sangue ficam dissimuladas pela lixívia, impossibilitando a identificação. No entanto, já começam a surgir novas misturas à base de luminol que conseguem eliminar a interferência do hipoclorito de sódio nos testes forenses de sangue com luminol.

### **O ÁCIDO QUE ENLOQUECEU OS PÁSSAROS DE HITCHCOCK**

*Numa madrugada de Agosto, corria o ano de 1961, a pacata localidade costeira de Capitola na Califórnia foi surpreendida por uma cena que parecia saída do livro «Os pássaros» de Daphne du Maurier, publicado nove anos antes. Centenas de aves marinhas invadiram o local e atacaram os habitantes num episódio bizarro que fascinou Alfred Hitchcock, veraneante frequente na vizinha Santa Cruz. Hitchcock recolheu as notícias que fizeram as manchetes dos jornais*

*loais e propôs ao seu estúdio a realização de um filme que apareceria nos cinemas dois anos depois. (Como nota de curiosidade, refira-se que está prevista para 3 de Julho de 2009 a estreia de um “remake” do filme).*

*Na altura, o nevoeiro cerrado que teria confundido os pássaros e os induzira a procurar as luzes da cidade foi a única explicação encontrada para o incidente, que não explicava o comportamento insano das pardelas negras, pássaros habitualmente pacíficos.*



### **A CAUSA**

Uma explicação para o que de facto acontecera naquela manhã de 18 de Agosto de 1961 só foi possível em 1987 depois de “detectives” químicos (e biólogos) terem entrado em acção para descobrir o que causara a intoxicação de mais de uma centena de pessoas de *Prince Edward Island* no Canadá.

Esta era uma intoxicação alimentar pouco comum: aos sintomas iniciais somavam-se dores de cabeça incapacitantes a que se seguiam confusão, perda de memória, desorientação e, em casos extremos, tremores e coma.

Algumas das pessoas afectadas exibiam volatilidade emocional com manifestações de agressividade ou choro descontrolado. Três das vítimas faleceram e outras sofreram danos neurológicos irreversíveis.

Uma vez que a perda de memória era o traço comum a muitas vítimas, a condição foi designada por intoxica-

ção amnésica (*amnesic shellfish poisoning, ASP*).

Epidemiologistas da *Health Canada* rapidamente identificaram o culpado macroscópico pela doença: mexilhões recolhidos de uma área específica da ilha nunca antes atingida por problemas análogos nem onde antes se detectaram florescências de algas.

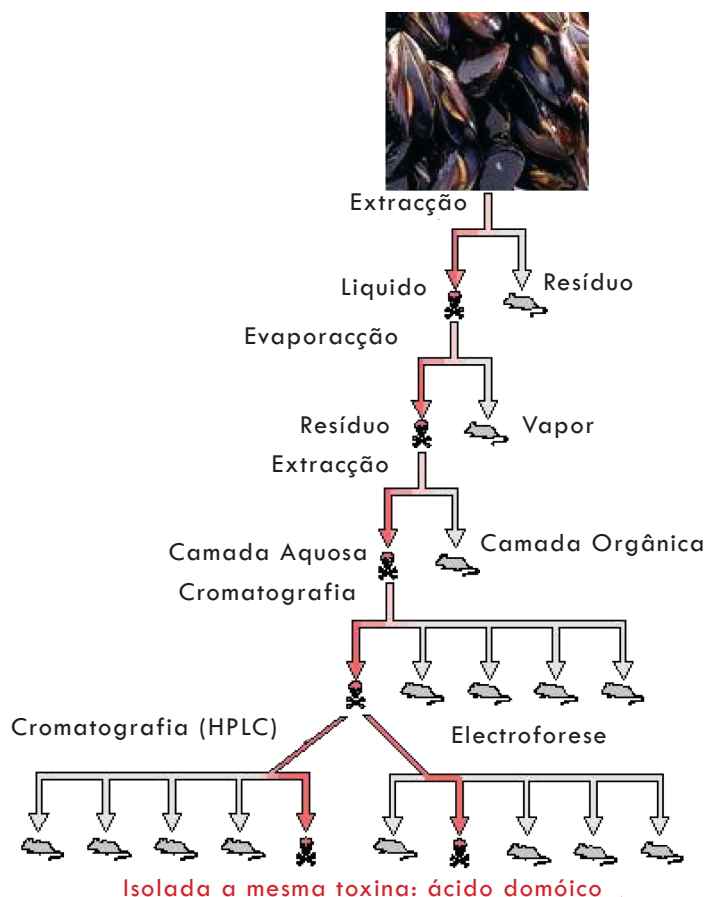
Ensaaios com ratos mostraram que os mexilhões causavam a sua morte, acompanhada de sintomas neurotóxicos nunca antes vistos e muito diferentes dos encontrados com outras toxinas de origem marinha. Tratava-se de algo completamente novo que desafiou os cientistas que não sabiam a que composto tóxico atribuir estes sintomas.

O mistério começou a ser desvendado no dia 12 de Dezembro de 1987, quando uma equipa de biólogos marinhos e químicos foi reunida pelo *Department of Fisheries and Oceans* do Canadá no laboratório do Conselho Nacional de Investigação Científica do Canadá, em Halifax, Nova Scotia.

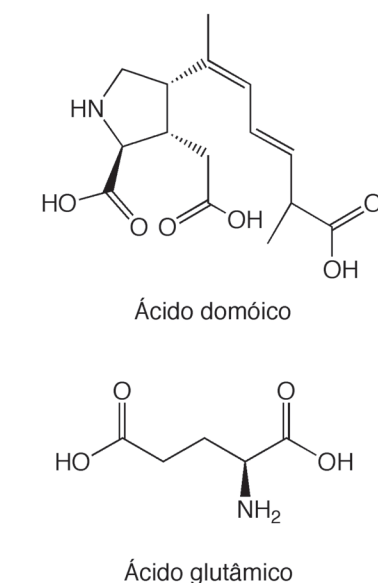
Esta epopeia química, contada em detalhe em vários artigos científicos, assentou no fraccionamento de extractos dos mexilhões e seu teste em ratos até se encontrar o vilão – o ácido domóico.

A implicação do ácido domóico na intoxicação do tipo amnésico (ASP), foi demonstrada após um estudo exaustivo realizado em apenas 4 dias! A tarefa desta equipa foi mais complicada que encontrar a proverbial “agulha num palheiro” e constitui uma verdadeira proeza química dada a enorme quantidade de compostos presente nos mexilhões e o facto de os investigadores não terem a mínima ideia de qual a estrutura do agente responsável pela intoxicação.

O ácido domóico funciona como um “Cavalo de Tróia molecular”. Os neurónios confundem este aminoácido com o seu parente ácido glutâmico, ou antes, confundem as formas básicas de ambos. O glutamato é um neurotransmissor excitatório que se pensa estar envolvido em funções cognitivas como a aprendizagem e a memória.



As membranas dos neurónios e da glia possuem transportadores de glutamato que retiram rapidamente este aminoácido do espaço extracelular já que o seu excesso é altamente tóxico para os neurónios. A acumulação de glutamato no espaço extracelular provoca a entrada de iões cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) nas células originando danos neuronais e eventualmente morte celular (apoptose) num processo conhecido por excitotoxicidade. De facto, elevadas concentrações de glutamato funcionam como uma excitotoxina - excitam os neurónios até à morte num processo em cascata que estimula células vizinhas. A estrutura mais rígida do ácido domóico faz com que se ligue mais fortemente aos receptores de glutamato. Como resultado, o poder excitatório do domoato é entre 30 a 100 vezes maior do que o do glutamato. Alguns cientistas consideravam na altura que o ácido domóico, isolado em 1958 a partir de uma alga vermelha, *doumoi* ou *hanayanagi*, usada como tratamento tradicional para combater parasitas intestinais no Japão, não poderia ser o culpado pelo ASP já que não existiam na literatura nenhumas indicações de toxicidade da alga ou de extractos da alga. Mas os extrac-



tos utilizados como remédios contêm no máximo 20 mg de ácido domóico enquanto algumas das vítimas do episódio de 1987 consumiram cerca de 290 mg de ácido domóico acumulado nos bivalves que se alimentaram de diatomáceas *Pseudonitschia*.

Desde 1987 que a análise de ácido domóico em marisco e peixe comerciais é um procedimento habitual e não há registos de mais intoxicações amnésicas.

Mas embora sem repercussões na saúde humana, a florescência regular destas algas microscópicas que tem ocorrido nos últimos anos tem consequências trágicas na fauna marinha, nomeadamente da costa californiana, afectando leões marinhos, golfinhos, baleias e pelicanos, entre outros.

As dimensões que este problema começa a assumir e o facto de a bioacumulação de toxinas produzidas pelo fitoplâncton não se restringir ao ácido domóico, tornam premente que todos nos apercebamos quão vulneráveis estamos se não fizermos algo para salvar os nossos oceanos!

### PLANTAS (POUCO) "ANGÉLICAS"

O que têm em comum a planta do arcanjo Gabriel, a cenoura-brava, a lima e detectives químicos? Uma história e um pouco de história.

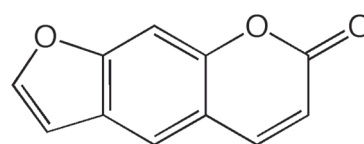
Lesões de berloque quase motivaram que uma criança fosse tirada aos pais. As lesões da criança de 9 anos foram confundidas com violência infantil e foi necessário uma "investigação química" para mostrar a inocência dos pais. Estes eram adeptos de produtos naturais e perfumaram a criança de manhã com uma essência contendo óleo de bergamota antes de a levarem à praia. Descobriu-se que aquelas lesões eram induzidas por psoralenos.

Durante as grandes epidemias de peste na Europa surgiu uma lenda segundo a qual o arcanjo Gabriel indicara a angélica, que começa a florescer na altura da festa em sua honra, em 8 de Maio, como panaceia para a maleita. Monges e frades começaram a cultivá-la nos seus conventos, com o fim de com ela preparar uma forma de combate à epidemia, normalmente na forma de licor alcoólico.

Estes remédios medievais perpetuam-se nos licores Benedictine e Chartreuse, em que se utiliza a planta a que Paracelso durante a epidemia de peste em Milão de 1510 chamou «erva medicinal maravilhosa».

A angélica, *Angelica archangelicum*, é uma umbelífera, uma família de





Psoraleno

mente muito bronzeados e na década de 1950 um americano de nome John Howard Griffin beneficiou deste efeito para se tornar tão bronzado que passou por negro.

Griffin escreveu um livro fundamental no entendimento das tensões étnicas nos Estados Unidos. «Black Like Me» relata as suas experiências coloridas pelos psoralenos no sul profundo dos EUA, na região conhecida como cinturão bíblico (e na época centro do Ku Klux Klan e afins).

A hiperpigmentação, propositada ou accidental, não é a única consequência do contacto com estes compostos químicos. Podem dar origem a fitofotodermatites, isto é, reacções fototóxicas como eritemas e erupções acompanhadas de pigmentação excessiva da pele responsáveis pelo aumento de consultas de dermatologia no Verão.

Em pessoas particularmente sensíveis, as perturbações podem ser acompanhadas de intenso prurido, febre e dores de cabeça. Os principais culpados por estas perturbações cutâneas são normalmente umbelíferas, por exemplo, para além das já referidas, cenoura-brava, erva-cicutária, canabrás e pastinaga-urticante. O aipo, cujo consumo cru entrou recentemente na moda, pode ser outro dos culpados.

Assim, na altura da colheita, é normal os trabalhadores apresentarem dermatites nos dedos, mãos e antebraços devido ao contacto do aipo com a pele mas o mesmo pode acontecer a um consumidor mais frequente deste vegetal.

De facto, os psoralenos não se encontram na natureza apenas em umbelíferas. A lima é outro citrino rico em psoralenos e por isso se recomenda a todos que lavem bem as mãos se mexerem nestas limas (não vá alguém pensar que os maltratámos nesta sessão...) .

plantas que nos fornece condimentos como a salsa, coentros, aipo, aneto ou endro, cuminhos, anis, funcho, etc., usados desde tempos imemoriais para tratar uma série de aflições. Para além da angélica, muitas destas plantas aromáticas estão associadas a lendas curiosas. Por exemplo na Grécia antiga, acreditava-se que

como o estragol - presente na salsa e outras umbelíferas mas também em labiadas como o manjeriço ou a sálvia - o eugenol ou o anetol. Existem nestas plantas muitos outros compostos químicos, entre eles flavonóides, lactonas macrocíclicas, cumarinas e, em grande quantidade, compostos de características deveras interessantes,



um caule do funcho louvado por Pitágoras teria sido usado por Prometeu para roubar o fogo dos deuses. Nos Açores e na Madeira é espontânea uma variante de caules mais suculentos e doces e com menor concentração de óleos essenciais, designada *F. vulgare azoricum*. A sua abundância na ilha da Madeira está na origem do nome da capital, o Funchal.

Os compostos que dão aroma e sabor às umbelíferas são na sua maioria terpenos: sesquiterpenos (bisabolol, bisaboleno, beta-cariofileno, p.e.), monoterpenos como os felandrenos e pinenos ou monoterpenos fenólicos

as furanocumarinas ou psoralenos. Os psoralenos têm o efeito de nos sensibilizar à luz do sol, o que pode ser útil no tratamento de algumas doenças da pele como a psoríase mas têm a contra-indicação de serem mais perigosos em termos de cancro de pele do que a radiação ultravioleta apenas. Em 1916, um cientista alemão, de seu nome Freund, observou lesões da pele em mulheres a que chamou lesões berloque. Freund atribuiu estas lesões ao uso de água de colónia contendo óleo de bergamota embora não se tenha apercebido da indução fotoquímica das mesmas. Um banho de sol com psoralenos torna-nos real