

Química, disse ela!

Carina I. C. Crucho

CQFM – Centro de Química-Física Molecular e IN – Institute of Nanoscience and Nanotechnology
Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa
carina.crucho@tecnico.ulisboa.pt

Chemistry, she wrote! – *Agatha Christie's detective novels are reputedly known throughout the world. Suspense and mystery storylines, two peculiar detectives, Miss Jane Marple and Hercule Poirot, and the author's literary fair play, where the reader has the same opportunity as the detective, have made Agatha Christie a timeless writer. Throughout her narratives, Agatha Christie has killed hundreds of characters: some by drowning, others stabbed and others with a soft blow ... nothing too violent. But her favorite murder weapon was chemical rather than physical. Nurse during World War II, the queen of crime worked at the hospital dispensary, where she acquired knowledge on the ingredients needed to cook a near-perfect crime.*

In this perspective, in "The Mysterious Affair of Styles" there was a creative use of strychnine chemistry and the murderer needed three compounds at once to dispatch poor Mrs. Inglethorpe. It was a truly organic chemistry exercise. This and other mystery plots are analyzed throughout this article. Can you catch the killer?

A obra policial de Agatha Christie é uma das mais conhecidas no mundo. Histórias de suspense e mistério, dois caricatos detetives, Miss Jane Marple e Hercule Poirot, e o *fair play* literário da escritora, onde o leitor tem a mesma oportunidade do detetive, tornaram Agatha Christie uma escritora intemporal. Ao longo dos seus livros, Agatha Christie matou centenas de personagens: umas por afogamento, outras esfaqueadas, outras através de uma pancada suave... nada de muito violento. Mas a sua arma do crime favorita era química e não física. Enfermeira durante a Segunda Guerra Mundial, a rainha do crime trabalhava na farmácia hospitalar, onde adquiriu conhecimentos sobre os ingredientes necessários para cozinhar um crime quase perfeito.

Nesta perspectiva, em “O misterioso caso de Styles” a química da estricnina foi utilizada de forma muito criativa e o assassino precisou de três compostos em simultâneo para despachar a pobre Sra. Inglethorpe. Um verdadeiro exercício de química orgânica. Este e outros casos de mistério são analisados ao longo deste artigo. Será capaz de apanhar o assassino?

“Deem-me um frasco de veneno e eu arquitetarei o crime perfeito”

Agatha Christie

1. O misterioso caso de Styles

Existe uma atmosfera desconfortável em Styles. A aristocrata inglesa Sra. Inglethorpe, uma mulher impetuosa de setenta anos, tem um novo marido, o misterioso Alfred Inglethorpe, vinte anos mais novo! Os seus enteados, John e Lawrence Cavendish estão na penúria. O falecido pai deixou toda a fortuna à sua esposa. Evelyn Howard, companheira da Sra. Inglethorpe, parece odiar o novo marido da sua senhora, que por sinal é seu primo em segundo grau e lhe foi apresentado pela própria. Cynthia Murdoch, a órfã protegida da Sra. Inglethorpe e a bonita mulher de John, Mary, também vivem em Styles. Cynthia trabalha na farmácia do hospital mais próximo mas não quero desviar as atenções. O capitão Arthur Hastings, braço direito de Poirot, fica hospedado na enorme e isolada Mansão Styles, a convite de John Cavendish. A meio da noite, a Sra. Inglethorpe morre, ao que tudo indica, vítima de um aparente ataque cardíaco. Contudo, o médico de família levanta uma suspeita: morte por envenenamento. Para adensar o mistério, as portas do quarto estavam trancadas por dentro. Todos os hóspedes são suspeitos. A autópsia é clara, envenenamento por estricnina (Figura 1A), um alcaloide indó-

lico de gosto amargo e extremamente tóxico, isolado das sementes dos frutos da espécie *Nux vomica* [1]. Exerce a sua ação como antagonista bloqueando os recetores da glicina, o que provoca a contração e paralisia dos músculos. Diariamente, a Sra. Inglethorpe tomava um tónico estimulante que continha uma dose letal de sulfato de estricnina. Contudo, a formulação era muito diluída e a menos que a senhora tivesse tomado toda a garrafa de uma só vez, nada lhe deveria ter acontecido. Poirot concluiu que a dose letal de estricnina só poderia ter vindo do tónico, uma vez que o veneno não foi encontrado em nenhuma das bebidas servidas naquela noite, nem foi administrado à força. Como poderia a Sra. Inglethorpe ter ingerido a dose letal de estricnina em duas colheres de tónico? Contrariamente às indicações do frasco a Sra. Inglethorpe não agitava antes de abrir! Assim, a chave para este mistério está na

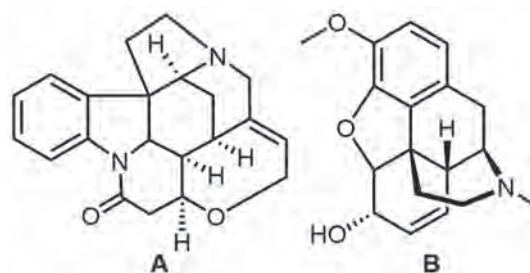


Figura 1 – Estruturas da estricnina (A) e morfina (B).

precipitação, a formação de um sólido durante uma reação química. O assassino tinha adicionado um segundo composto ao tônico, brometo de potássio (um sedativo comum naquele tempo) que causou a precipitação do brometo de estricnina [2].

Pacientemente, esperou até a Sra. Inglethorpe tomar a dose final da garrafa de tônico, ingerindo de uma só vez quase toda a quantidade do veneno. Mas havia ainda um pormenor por explicar. Os gritos excruciantes da vítima acordaram a mansão pelas cinco horas da manhã. A estricnina é conhecida por causar efeitos imediatos e o tônico foi ingerido antes de deitar. Um terceiro composto foi adicionado à equação, morfina (Figura 1B), um alcaloide do ópio que possui atividade analgésica [3]. O chocolate quente continha morfina para atrasar a ação da estricnina e divergir a atenção do tônico. Findos os factos químicos, quase todos os habitantes da mansão tinham meios e motivos para cometer o crime e nenhum tinha um álibi credível. Será que Alfred queria mesmo dar o golpe do baú?



Figura 2 – Ilustração da *Nux vomica* retirada do guia ilustrado de plantas medicinais *Plantas Medicinais de Köhler*.

2. Testemunha muda

Se em 1937 houvesse correio eletrónico, provavelmente a nossa vítima tinha desfrutado de mais uns anos de vida. A Sra. Emily Arundell, uma mulher abastada e com familiares muito avaros, escreve uma carta a Poirot. Nessa carta expõe os seus receios sobre estar a ser vítima de uma tentativa de assassinato de cada vez que tropeça na bola do seu cão. Os seus familiares não fazem caso, uma vez que consideram Bob, o *Fox terrier*, incapaz de planejar um homicídio! É certo que quando Poirot recebe a carta a senhora já tinha perecido. O médico atribui a causa da morte à doença hepática crónica de que padecia a Sra. Emily. O testamento tem um beneficiário inesperado, Miss Minnie

Lawson, a companheira da Sra. Emily que tomou conta desta enquanto recuperava da última queda nas escadas, supostamente provocada por mais um bola de Bob. Os sobrinhos Charles e Theresa Arundell e Bella Tanios saíam assim prejudicados. Apenas Charles sabia da mudança no testamento.

Sobre o pretexto de ser um potencial comprador, Poirot vai até à casa da falecida. Enquanto examina meticolosamente a casa, descobre um prego coberto com verniz e fios de cordel no topo das escadas. Com as suas celulazinhas cinzentas, Poirot conclui que a Sra. Emily tropeçou numa corda atada ao prego. O cão estava ilibado. A criatura até tinha passado a noite no jardim, mas era a testemunha muda! As últimas pessoas a verem a Sra. Emily com vida referem que as suas últimas palavras foram acompanhadas por uma aura luminosa que saiu da sua boca, como um espírito ondeante. Seria um prenúncio de morte? Ou a quimioluminescência indicadora de algum veneno? A quimioluminescência é a emissão de luz como resultado de uma reação química. Neste tipo de reação forma-se um intermediário reativo que entra num estado eletrónico excitado. O regresso ao estado fundamental é acompanhado por uma libertação de energia sob a forma de luz. O fósforo branco (P_4), (Figura 3) um reconhecido veneno, é um composto muito reativo com uma particular afinidade para o oxigénio. Quando exposto ao ar, reage com o oxigénio produzindo um brilho verde delével proveniente do intermediário $(PO)_2^*$ [4]. O termo fosforescência utilizado por Poirot na narrativa não é correto para explicar a oxidação do fósforo. Tal como a fluorescência, a fosforescência é um fenómeno estritamente físico. Durante a autópsia, os danos causados pelo fósforo no fígado são muito semelhantes



Figura 3 – Descoberta do fósforo pelo alquimista alemão H. Brand – pintura de Joseph Wright de 1717.

aos causados pelas doenças hepáticas. O homicida utilizou a doença da Sra. Emily como uma vantagem. Porém, o brilho verde que emergiu da sua boca deu a Poirot a pista de que precisava.

Em casa de Miss Lawson, em conversa com o jardineiro, Poirot descobre que Charles tinha mostrado bastante interesse no seu inseticida à base de arsênio. Para surpresa de ambos, a garrafa estava quase vazia. Contudo, quem levou o arsênio não teve coragem de o utilizar. Fora o fósforo que matara a Sra. Emily, deliberadamente colocado nas cápsulas que esta tomava para controlar as dores hepáticas. Os irmãos, Charles e Theresa desconfiam um do outro. Recendo um segundo homicídio, Poirot decide instalar Bella num hotel e entrega-lhe o resumo do caso da morte da Sra. Emily. No dia seguinte Bella é encontrada morta com uma *overdose* de hidrato de cloral (Figura 4A), um sedativo comum mas com uma estreita janela terapêutica [5]. Em doses elevadas pode diminuir a respiração e a pressão arterial. Para além de um sedativo é um reagente químico e precursor em sínteses orgânicas. Foi descoberto por Justus von Liebig em 1832 através da reação de cloração do etanol. O seu nome indica que é formado pela adição de uma molécula de água ao tricloroacetaldeído (cloral) (Figura 4B).

Será que a morte de Bella foi um homicídio?

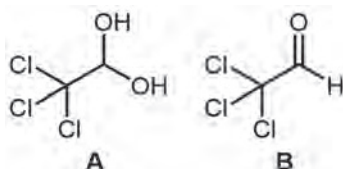


Figura 4 – Estruturas do hidrato de cloral (A) e do tricloroacetaldeído (B).

3. O gerânio azul

A Sra. Pritchard morre, aparentemente, de medo, trancada no seu quarto e um gerânio do seu papel de parede fica misteriosamente azul (Figura 5). Passado um ano, um ex-comissário da Scotland Yard, Sir Henry Clithering, está de volta à pacata vila de St. Mary Mead, como convidado do coronel Arthur Bantry e da sua mulher Dolly. A pedido de Sir Henry, decidem convidar a coscuvilheira Miss Marple para jantar, uma vez que este tinha ficado muito impressionado com a sua astúcia e poder de dedução durante um jogo ao estilo do Cluedo, mas com mortes a sério. A Sra. Dolly vê assim a oportunidade da velha senhora conseguir



Figura 5 – Gerânio azul, a flor temida pela Sra. Pritchard.

resolver o mistério do gerânio azul. No dia do jantar, o coronel Bantry começa por contar como o seu amigo George Pritchard passou tempos difíceis com a sua falecida esposa, uma senhora antipática e supersticiosa. Não havia paciência para os chiliques da senhora, à exceção da enfermeira Copling que de alguma maneira conseguia gerir melhor os acessos de raiva da sua patroa. Tudo começa quando uma cartomante de nome Zarida vai até a casa dos Pritchard e anuncia que a casa está amaldiçoada. Dois dias depois, chega uma carta a avisar para os perigos da lua cheia. “Uma álcea azul significa cuidado, uma prímula azul significa perigo e um gerânio azul significa morte.” Na primeira lua cheia, uma das álceas do papel de parede do quarto da Sra. Pritchard por cima da cabeceira da cama fica azul. Um mês depois o mesmo sucede mas com uma prímula. Em contagem decrescente para a próxima lua cheia, os níveis de ansiedade aumentam para a enfermeira Copling e para o Sr. Pritchard, enquanto a Sra. Pritchard parece resignada com o seu destino. Na manhã seguinte após a lua cheia, a Sra. Pritchard é encontrada morta, com os seus saís de cheiro ao lado e um leve cheiro a gás no quarto. O gerânio? Esse estava azul! A cartomante nunca mais foi vista e surgem dúvidas sobre a sua existência. Mais uma vez a Miss Marple tinha a solução. As flores na parede tinham sido cuidadosamente substituídas por papel de tornesol (Figura 6), um indicador de ácido-base extraído de algumas espécies de líquenes, que em condições básicas fica azul [6]. Os saís de cheiro da Sra. Pritchard proporcionavam o meio básico, tendo como ingrediente ativo o carbonato de amónio que em solução aquosa decompõe-se em gás amoníaco [7]. Mas poderia alguém morrer de medo? Claro que não! Para Miss Marple havia aqui uma jogada, e química! O leve cheiro a amêndoas característico do cianeto de hidrogénio estava camuflado no cheiro a gás. Sabemos o veneno e só existem dois suspeitos, mas qual o

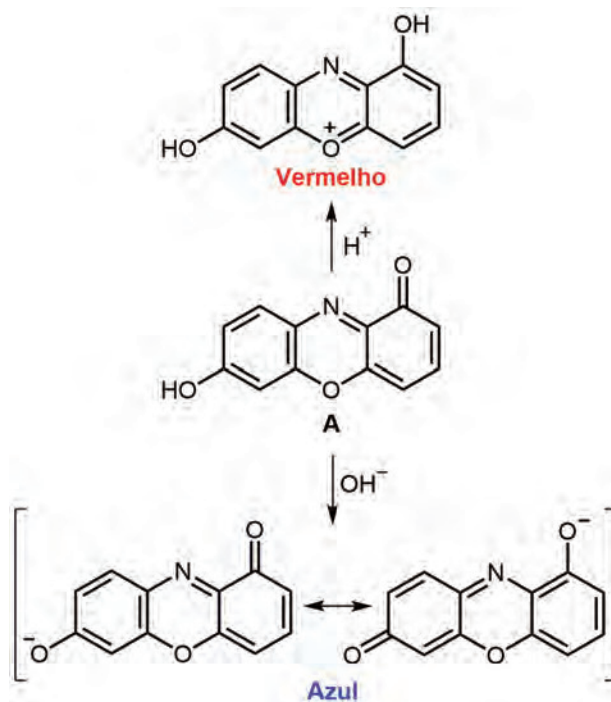


Figura 6 – Estrutura da 7-hidroxi-1H-fenoxazin-1-ona (A), o cromóforo existente no papel de tornesol, e a sua estrutura em meio ácido e em meio básico.

motivo do crime? A solução para este mistério está algures entre a ciência e a natureza humana.

4. Outros venenos

São vários os venenos utilizados ao longo da narrativa de Agatha Christie. Muitas das suas histórias envolviam uma vítima que sucumbia aos efeitos dos venenos, onde o cianeto era indubitavelmente o seu favorito. N' *Um Brinde à Morte* a belíssima Rosemary Barton chega a brindar com *espumante de cianeto*. Em *E não sobrou nenhum*, onde o título em si já é um *spoiler*, ninguém ficou vivo para contar a história. Anthony Marston, um jovem irresponsável, “engasgou-se” com o seu whisky. Alguém tinha colocado cianeto de potássio na sua bebida. Este em contacto com o ácido clorídrico presente no suco gástrico do estômago transforma-se em cianeto de hidrogénio, a forma mortífera do cianeto [8]. A sua ação tóxica deve-se à capacidade de inibir a respiração celular.

O arsénio, um semimetal tóxico do grupo 15 da tabela periódica, figura no segundo lugar dos venenos favoritos da escritora. Possui um estado de oxidação trivalente (As(III), As₂O₃) e um pentavalente (As(V), As₂O₅), sendo o primeiro 60 vezes mais tóxico [9]. A sua toxicidade inativa cerca de 200 enzimas envolvidas em diversos processos biológicos celulares, incluindo a replicação e reparação do ADN [9]. O As(III) tem especial afinidade para os grupos tiol (-SH) das biomoléculas. Em *Matar é fácil* o veneno foi adicionado ao chá da Sra. Horton. Devido à maior solubilidade do trióxido de arsénio, As₂O₃, em água quente, o assassino garantiu que nenhum pó suspeito ficasse no fundo da chávena. Se o assassino não tivesse confessado, ainda hoje andaríamos à procura dele!

O tálio é um metal altamente tóxico, inodoro e insípido, ideal para colocar discretamente numa chávena de café. Devido ao complexo mecanismo de toxicidade, o seu modo de ação não está completamente esclarecido. Contudo, o tálio mimetiza o ião potássio (K⁺) em muitos processos biológicos devido ao raio iónico semelhante [10]. N' *O cavalo pálido* os efeitos de envenenamento por tálio foram atribuídos a magia negra. Os sintomas foram corretamente descritos - apatia, dormência, fala arrastada e debilidade geral. Esta precisão na escrita de Agatha Christie chegou a salvar vidas. Em 1976, uma rapariga do Qatar foi trazida para o Hospital Hammersmith em Londres, com uma doença desconhecida. Uma enfermeira com um gosto por crimes reparou na semelhança dos sintomas com o das vítimas do livro. Uma amostra de urina revelou níveis elevados do metal e um antídoto foi administrado – azul da Prússia, um pigmento de fórmula química Fe₄[Fe(CN)₆]₃·xH₂O, que complexa com o metal e ajuda a expeli-lo do organismo [10].

Agatha Christie não tinha venenos apenas no armário, os seus jardins também eram muito guarnecidos. *Digitalis* é uma planta floral conhecida em Portugal como dedaleira. Da *Digitalis purpurea* pode ser extraída a digoxina (Figura 7), um glicosídeo cardiotónico, prescrito em alguns casos de arritmia ou insuficiência cardíaca [11]. Porém, em doses elevadas pode provocar um ataque cardíaco. Isto foi extremamente útil para o assassino de *Encontro com a morte*

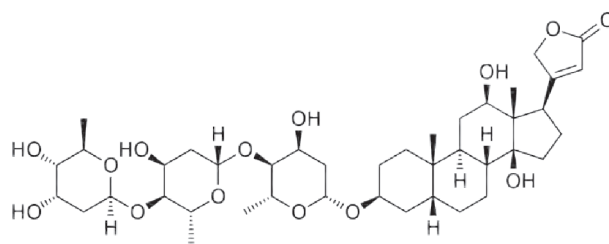


Figura 7 – Estrutura química da digoxina.

que esperava que a morte súbita de Miss Boynton fosse atribuída ao seu fraco coração. Contudo, o assassino, não esperava que um detetive belga de renome mundial estivesse por perto.

Conium maculatum é uma espécie herbácea conhecida por dela se extrair a cicuta, uma potente mistura de alcaloides, incluindo a coniina. Esta ganhou fama eterna porque em 399 a.C., o filósofo Sócrates foi condenado à morte pela ingestão de um chá de cicuta. A coniina é uma neurotoxina que inibe o funcionamento do sistema nervoso central [12]. Atua bloqueando os recetores da acetilcolina nas células musculares causando paralisia. N' *Os cinco suspeitos*, Agatha Christie não se limitou a cortar umas folhas e preparar uma salada ou uma sopa. O veneno foi extraído da planta e adicionado a um copo de cerveja. A vítima, o Sr. Amyas Crale, queixou-se do sabor amargo e foi visto mais tarde a cambalear enquanto o veneno exercia o seu efeito lento. Estas observações foram cruciais para Poirot conseguir resolver o caso.

5. Considerações finais

Como leitora de policiais, depois de centenas de páginas lidas, é natural que alguns enredos se comecem a desvanecer na minha memória. Contudo, por uma ou outra razão, há livros que nunca esquecemos. Depois de percorrer febrilmente as páginas dos livros de Agatha Christie, e agora sob um olhar químico, percebo que o veneno foi sempre **a** personagem dos seus livros. É a química que move todo o enredo. Os venenos com as suas virtudes e fraquezas, os seus cheiros característicos, o jogo das solubilidades, o sabor doce ou amargo e até a capacidade de brilhar no escuro, permitiam ao detetive resolver qualquer mistério. Não existem crimes perfeitos e o veneno tem sempre algo a dizer, nem que seja através de um discreto produto secundário. Contudo, os venenos de Agatha Christie são muito mais difíceis de obter hoje em dia, e digamos que estão fora de moda. E mesmo nós, químicos, que todos os dias temos acesso a uma parafernália de compostos letais, o melhor é abandonar a ideia de envenenar o nosso colega de trabalho indesejado ou o vizinho barulhento. Hoje em dia, com os métodos sofisticados de análise química e toxicologia, dificilmente escaparíamos impunes a um veredicto de envenenamento.

Naturalmente, não pude quebrar a tradição de que não se deve revelar a identidade do assassino. Assim, só há uma maneira de desvendar os mistérios aqui apresentados, um livro acompanhado de uma caneca de chá. Cuidado com o açúcar. Pós brancos há muitos!

Referências

- [1] T. Singhapricha, A. C. Pomerleau, *J. Emerg. Med.* (2016) DOI: 10.1016/j.jemermed.2016.10.007
- [2] R. E. Southward, W. G. Hollis, D. W. Thompson, *J. Chem. Edu.* **69** (1992) 536–537.
- [3] E. Sverrisdottir, T. M. Lund, A. E. Olesen, A. M. Drewes, L. L. Christrup, M. Kreilgaard, *Eur. J. Pharm. Sci.* **74** (2015) 45–62.
- [4] P. A. Hamilton, T. P. Murrells, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 182–185.
- [5] K. Sing, T. Erickson, Y. Amitai, D. Hryhorczuk, *Clin. Toxicol.* **34** (1996) 101–106.
- [6] H. Beecken, E.-M. Gottschalk, U. Gizycki, H. Krämer, D. Maassen, H.-G. Matthies, H. Musso, C. Rathjen, U. Zdhorsky, *Biotech. Histochem.* **78** (2003) 289–302.
- [7] P. McCrory, *Br. J. Sports Med.* **40** (2006) 659–660.
- [8] M. Akhgari, F. Baghdadi, A. Kakhodaei, *Aust. J. Forensic Sci.* **48** (2016) 186–194.
- [9] R. N. Ratnaike, *Postgrad Med. J.* **79** (2003) 391–396.
- [10] A. Lennartson, *Nat. Chem.* **7** (2015) 610.
- [11] E. J. Eichhorn, M. Gheorghiad, *Prog. Cardiovasc. Dis.* **44** (2002) 251–266.
- [12] T. Reynolds, *Phytochemistry* **66** (2005) 1399–1406.

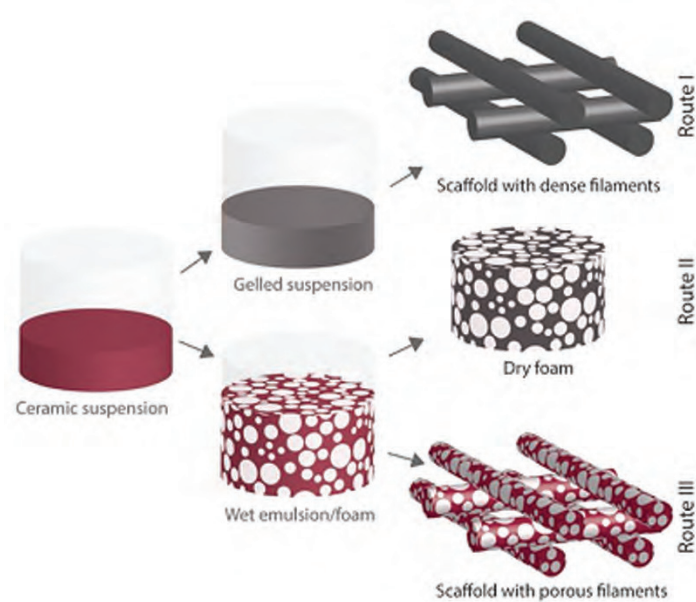
ATUALIDADES CIENTÍFICAS

Cerâmica porosa impressa em 3D

Os materiais cerâmicos de baixa densidade, altamente porosos, são cada vez mais relevantes para uma série de aplicações, nomeadamente em catálise, processos separativos, engenharia de tecidos na área biomédica e armazenamento de energia.

Uma equipa de investigadores liderada por André Studart, do Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (ETH), publicou recentemente um trabalho em que descreve uma forma de replicar aquele tipo de estruturas, baseadas em alumina, pelo método de impressão direta (DIW–*Direct Ink Writing*). As estruturas foram obtidas usando uma impressora 3D comercial, secas por 24 h e submetidas a um processo de sinterização a 1600 °C por 2 h.

Modificando as propriedades e formulações dos sistemas estudados foi possível obter estruturas com diferentes tipos e tamanhos de poros e com uma resistência específica invulgarmente elevada. O processo permitiu aos investigadores produzir materiais com diferentes porosidades que não são acessíveis através dos métodos convencionais tendo mostrado também que as propriedades estruturais podem ser ajustadas às aplicações a que se destinam.



Fontes:

3D-Printed Porous Ceramics, http://www.chemistryviews.org/details/news/9915161/3D-Printed_Porous_Ceramics.html?elq_mid=12498&elq_cid=3605105 (Acedido em 26/10/2016)

C. Minas, D. Carnelli, E. Tervoort, A. R. Studart. **3D Printing of Emulsions and Foams into Hierarchical Porous Ceramics.** *Adv. Mater.* **28** (2016) 9993–9999. DOI: 10.1002/adma.201603390

Paulo Mendes
(pjgm@uevora.pt)