

RESUMO Nas páginas de *O Instituto* encontram-se numerosos artigos relevantes para a história da ciência em Portugal. Esse periódico publicado pelo Instituto de Coimbra relata vários episódios que marcaram a evolução científica e tecnológica portuguesa. Divulgamos aqui um desses casos relativo à análise química forense ou toxicologia. O trabalho pioneiro de António da Costa Simões estabeleceu a ciência forense em Coimbra, ao efectuar a detecção de substâncias tóxicas em suspeitos envenenamentos. Num conjunto de artigos que publicou em *O Instituto* em 1855, esse médico e professor da Faculdade de Medicina descreveu em pormenor os métodos utilizados em análises de amostras de casos reais, revelando um rigor científico pouco habitual na época. Em 1860, Simões publicou um manual de toxicologia que foi seguido no curso de Medicina nas décadas seguintes. Os docentes que realizaram esses trabalhos de análise química sempre mostraram preocupação em se manterem actualizados, aplicando os métodos mais recentes, nomeadamente na detecção de venenos alcalóides.

Palavras-chave *Costa Simões; química forense; toxicologia; Instituto de Coimbra; Universidade de Coimbra.*

ABSTRACT In the journal called *O Instituto* it is possible to find many articles relevant to the history of science in Portugal. Many episodes which characterized the Portuguese scientific and technological evolution are reported in this journal created by the Institute of Coimbra. One of those episodes related to the forensic chemical analysis or toxicology are disclosed in this article. António Costa Simões' pioneer work established in Coimbra the forensic science as he detected toxic substances in suspected poisonings. In an ensemble of articles that he published in *O Instituto* in 1855, this physician and professor at the Faculty of Medicine described in detail his applied methods for analyzing samples of real cases, demonstrating a scientific rigor unusual for that time. In 1860 Simões published a toxicology manual used in medical school in the following decades. The professors involved in the chemical analyses always tried hard to keep themselves up to date with the most recent methods and techniques at their time, especially for detecting alkaloid poisons that demanded accurate techniques.

Key words *Costa Simões; forensic chemistry; toxicology; Institute of Coimbra; University of Coimbra.*

António da Costa Simões e a génese da química forense em Portugal

António Costa Simões and the beginning of forensic chemistry in Portugal

ANTÓNIO JOSÉ LEONARDO
DÉCIO RUIVO MARTINS
CARLOS FIOLEAIS

Departamento de Física e Centro de Física Computacional
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

A química forense em Coimbra, 1855

“Desgostou-se o doente com o sabor da primeira dose; e a sua mulher, para o resolver a continuar, tomou também algumas colheres do medicamento; e ambos morreram nessa noute, com symptomas de envenenamento.”¹

O medicamento era xarope de amoras e oximel, um remédio caseiro para aliviar os sintomas de angina. Foi enviada uma amostra ao *Laboratório Chimico*² da Universidade de Coimbra para análise toxicológica. O material suspeito foi diluído em água destilada e fervido em banho-maria numa retorta, sendo posteriormente filtrado o líquido remanescente. Recaindo a suspeita no uso de arsénico³, procedeu-se à análise para detecção deste veneno.

Recorreu-se ao teste de Marsh, realizado em duas etapas, utilizando o aparelho representado na figura 1.⁴ No balão (A) era colocada a amostra a analisar. Pelo funil de carga (a) era adicionado o ácido sulfúrico. O fluido atravessava um pequeno tubo de vidro contendo zinco em pó, livre de qualquer vestígio de arsénico. Nessa primeira fase pretendia converter-se o putativo arsénico no gás arsenieto de hidrogénio.⁵ Ao longo do tubo seguinte (d) o gás de arsenieto de hidrogénio era aquecido, por acção da lamparina (B), decompondo-se em hidrogénio molecular

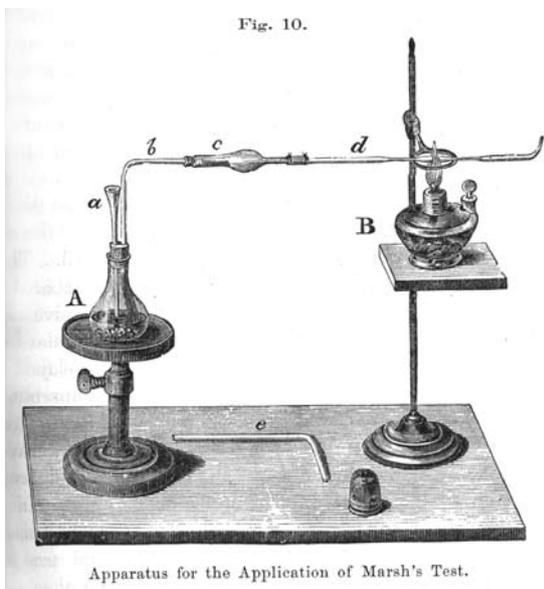


Figura 1 Aparelho de Marsh

(Ilustração em Theodore G. Wormeley, M.D., *Microchemistry of Poisons, including their Physiological, Pathological, and Legal Relations*, New York National Library of Medicine, 1867)

Os três tubos onde se realizaram as experiências foram sujeitos a uma corrente de ácido sulfídrico, tendo-se também obtido sulfuretos. Os sulfuretos formados a partir da amostra em análise e da amostra com ácido arsenioso foram rapidamente dissolvidos com amoníaco líquido¹¹, enquanto o sulfureto resultante da experiência com antimónio ficou inalterado.

Não foram realizados mais testes em virtude da escassez da amostra, ficando dúvidas que impediram afirmar com certeza se a mancha da amostra suspeita seria de arsénio ou antimónio. No entanto a conclusão final apontava para o uso de arsénico, pois a quantidade “foi bastante para produzir a morte por envenenamento, na dose de duas colheres”¹², de dois adultos.

O português arcaico foi extraído da descrição publicada na revista *O Instituto* de um caso real de envenenamento, ocorrido no início da década de cinquenta do século XIX, em Mangualde, uma vila do Distrito de Viseu.

A química forense na Europa

A técnica descrita – o teste de Marsh – tinha sido desenvolvida pelo químico inglês James Marsh (1794-1846) em 1836 com base em métodos disponíveis, embora não muito eficazes.¹³ Esse método de identificação do arsénico foi usado na resolução de diversos casos de envenenamento em Inglaterra no período vitoriano.¹⁴ No século XVIII, outro químico inglês, Joseph Black (1728-1799), já tinha descrito um conjunto de propriedades desse veneno que o permitiam distinguir de outras substâncias tóxicas. Em 1806, o médico norte-americano Thomas Ewell (1785-1826) propôs que a presença de arsénico poderia ser demonstrada pela chama branca e pelo odor a alho libertados quando o respectivo pó era colocado sobre carvão em brasa. Ao longo das primeiras décadas do século XIX foram também usados processos de precipitação, em que as amostras suspeitas eram tratadas com reagentes que, caso se confirmasse a presença de arsénico, davam origem à formação de precipitados facilmente detectáveis. Os três mais comuns eram: o teste de Green, com base na utilização de uma solução amoniacal de sulfato de cobre, que originava a formação de um precipitado azul-esverdeado de arseniato de cobre;¹⁵ o teste de Hume, no qual a adição de uma solução de nitrato

e arsénio.⁶ Esse último era detectado pelos anéis formados na zona arrefecida do tubo ou em manchas recolhidas na cápsula de porcelana, dando origem a manchas ou anéis brilhantes.

No teste feito às amostras foram observadas as ditas manchas mas, para confirmação, repetiu-se o processo usando duas amostras de xarope de amoras e oximel insuspeitas, adicionando-se a uma ácido arsenioso⁷ e a outra tartarato de potássio e antimónio⁸. O resultado foi que “tanto o líquido arsenical, como o que tinha antimónio, deram umas manchas tão semelhantes às que tinha dado a materia suspeita, que não era facil distingui-las pelos seus caracteres phisicos”.⁹

Procedeu-se, de seguida, à análise química das substâncias dos anéis. Dissolveram-se com ácido nítrico as manchas da amostra suspeita, do líquido com arsénio e do líquido com antimónio e às soluções obtidas foi adicionada uma gota de ácido sulfuroso e tratadas com ácido sulfídrico.¹⁰ Verificou-se que se obteve um precipitado amarelo canário nas duas primeiras, enquanto o precipitado da terceira deu a mesma cor amarela mais baça. As ditas manchas foram ainda sujeitas a vapores de iodo de fósforo e de cloro, embora com resulta-

de prata provocava a formação de um sólido amarelo de arsenito de prata,¹⁶ e, finalmente, uma técnica em que se produzia sulfureto de arsénio, um sólido amarelo, fazendo passar uma solução acidificada contendo arsénico por um fluxo de sulfureto de hidrogénio gasoso.¹⁷

A utilização do aparelho de Marsh permitia a detecção de quantidades mínimas de arsénico. A descrição do método da sua separação de outras substâncias com as quais se encontrava misturado foi publicada no *Edinburgh Philosophical Journal* em 1836.¹⁸ Esse método de identificação foi aplicado com sucesso na primeira vez em que provas resultantes de análises toxicológicas foram utilizadas em tribunal. Tal ocorreu em França, em 1840, em Tulle (Limousin), no caso da morte por envenenamento do dono de uma fundição, recaindo as suspeitas na sua mulher. Ela seria condenada a prisão perpétua com base na análise da comida e do estômago do falecido, que revelaram a presença de arsénico. As análises do caso de Marie Lafarge foram efectuadas por uma equipa de peritos chefiada pelo toxicologista espanhol Mateo José Orfila (1787-1853).¹⁹ Orfila foi um notável investigador na área da Química forense, desenvolveu métodos analíticos de Química aplicada, foi um dos criadores da Toxicologia, que estava, “antes de Orfila, em mantillas”²⁰. Também deu importantes contributos em Medicina Legal²¹ e em Anatomia patológica.

Foram surgindo sucessivas modificações do teste de Marsh, quer no nível do procedimento de base, quer no nível do equipamento utilizado e da montagem experimental. Em Portugal, no *Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana*, saiu, em 1842, um artigo com a descrição do aparelho de Marsh e as suas diferentes modificações.²² O autor compilou todos os aperfeiçoamentos do equipamento mas também no processo de carbonização das matérias orgânicas. Essa sociedade, fundada em 1835, tinha desenvolvido a actividade de análises químicas em Lisboa, iniciando a publicação do referido jornal em 1839. No seu laboratório também realizavam análises toxicológicas no âmbito da medicina legal, surgindo no jornal muitos relatos.

Em 1841, o químico alemão Hugo Reinsch (1809-1884) introduziu um teste muito simples e eficaz com capacidade de detectar doses de arsénico ainda menores que os testes anteriores, podendo também ser aplicado para o mercúrio.²³ Consistia em aquecer a solução suspeita de conter arsénico até quase à ebulição, após essa ter sido acidificada com ácido clorídrico. Depois, colocava-se uma folha ou placa de cobre, previamente tratado com ácido nítrico, no interior da solução, devendo surgir uma cobertura escura e metálica na circunstância de existir arsénico na solução. O *Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana* publicou, em 1842, uma tradução do artigo original de Reinsch.²⁴ Apesar de quase duas vezes mais sensível do que o teste de Marsh e mais simples de realizar, o teste de Reinsch apresentava falhas, não funcionando na presença de iões de cloro, que foram detectadas em 1859.

Os venenos alcalóides, já conhecidos desde a Antiguidade, foram por seu lado sendo isolados ao longo das primeiras décadas do século XIX. A morfina foi isolada do ópio em 1805. É de realçar o trabalho do médico português Bernardino António Gomes²⁵ (1768-1823), formado pela Universidade de Coimbra, em 1793, que descobriu e foi o primeiro a isolar a cinchonina, extraída da casca da quina. No Laboratório Chimico da Casa da Moeda, em Lisboa, isolou a cinchonina das cascas da quina, antes de Pelletier e Caventou terem isolado a quinina das cascas da mesma planta. Sobre as suas pesquisas, publicou em 1812 nas *Memórias da Academia das Ciências de Lisboa o Ensaio sobre a cinchonina e sobre a sua importância na virtude da quina e de outras cascas*. Nesse mesmo ano, José Bonifácio de Andrada e Silva (1763-1838), Sebastião de Mendo Trigo (1773-1821) e João Croft (n?-m?) publicaram em co-autoria com Bernardino Gomes a memória *Experiências chymicas sobre a quina do Rio de Janeiro comparada com outras*. A cinchonina foi o primeiro alcalóide natural sob a forma de base pura.²⁶ O trabalho de Bernardino Gomes antecedeu em oito anos a descoberta da quinina e restantes alcalóides da planta da quina pelos químicos franceses Pierre Joseph Pelletier (1788-1842) e Joseph Bienaimé Caventou (1795-1877) em 1820.²⁷ Outros alcalóides, tais como a estricnina, a nicotina e a atropina, também foram extraídos e rapidamente se tornaram acessíveis a elementos criminosos que deles faziam uso por serem então indetectáveis.

O grande problema com que se confrontavam os investigadores estava na dificuldade de isolar esses venenos dos tecidos biológicos. Foi preciso esperar até 1850 para surgir uma técnica passível de fazer prova aceite em tribunal. O local do crime foi o castelo de Bitremont na Bélgica. O Conde Hypollite de Bocarmé era suspeito de ter envenenado

o irmão da sua esposa, Gustave Fougnyes, para obter em herança a sua fortuna. O alegado homicídio seria perpetrado na altura da visita de Gustave a sua irmã, revelando a vítima sinais de queimaduras químicas na boca, língua, garganta e estômago. Um aluno de Orfila, o médico e químico belga Jean Servais Stas (1813-1891), conseguiu isolar nicotina dos órgãos do falecido.²⁸ O método descoberto por Stas terá resultado de um conjunto de felizes coincidências, nomeadamente o facto de os órgãos terem sido preservados numa solução alcoólica acidificada com vinagre e da escolha do éter para separar a nicotina da solução final, uma vez que esse líquido é quase imiscível com água e um excelente solvente de alcalóides. O resíduo final de nicotina, após a evaporação do éter, era facilmente submetido a outros testes para comprovar a sua composição. O método de Stas seria, posteriormente, aplicado a outros venenos alcalóides. As modificações concretizadas nos anos seguintes tornariam esse processo uma técnica quase universal no isolamento de substâncias orgânicas não voláteis.

Apesar de alguma controvérsia, o uso da análise toxicológica em casos de suspeita de envenenamento foi-se generalizando por toda a Europa, a partir dos países mais evoluídos nessa matéria.

Costa Simões e a química forense no Instituto de Coimbra

Em Portugal, a actividade designada por *Chimica Legal* na década de cinquenta do século XIX desenvolvia-se nos laboratórios de Coimbra, Porto e Lisboa.²⁹ Era nesses locais que se concentravam todas as análises toxicológicas de amostras retiradas de cadáveres ou dos cenários de crimes. Um exemplo, dentre vários relatados nas páginas de *O Instituto* – a revista científica e literária do Instituto de Coimbra, a academia coimbrã fundada em 1852 –, descreve a “analyse d’uns fragmentos de substancia branca achados no estomago; analyse do mesmo estômago e dum liquido e mais substancias que se tinham encontrado nesta víscera, mandados de Villa Cova, julgado de Fragoas”.³⁰ Iniciou-se a análise pela dissolução e filtração da substância branca cuja solução foi submetida a um conjunto de testes gravimétricos³¹, nomeadamente: com a adição de nitrato de prata observou-se a formação de arsenito de prata³²; com a adição de sulfato de cobre (II) amoniacal verificou-se a deposição de arsenito de cobre (II)³³; com água de cal formou-se um precipitado branco com as características do arsenito de cálcio e com a adição de ácido sulfídrico formou-se um pó amarelo próprio de sulfureto de arsénio. Tal como no caso anterior, também ao líquido contendo a substância suspeita foi efectuado o teste de Marsh, com o cuidado de montar o respectivo aparelho de acordo com “as modificações adoptadas pela comissão do Instituto de França, e fizemol-o trabalhar em branco por mais de meia hora, sem que apparecesse, no tubo ou na porcellana, o menor indício de impureza do zinco ou do ácido sulfúrico”.³⁴ Quando se lançou no aparelho de Marsh o líquido suspeito, foram detectadas as manchas típicas do arsénio que foram, depois, alvo de análise química com resultados positivos. As paredes do estômago também foram alvo de exame, após delas se ter extraído um líquido por fervura, para confirmar que a dita substância tinha sido absorvida pelo organismo. E o mesmo se passou com o líquido e restantes substâncias provenientes da autópsia. Nesse caso os resultados foram plenamente conclusivos, tendo-se provado que a substância branca era arsénico, que as paredes do estômago se encontravam contaminadas com essa substância e que a quantidade detectada era mais que suficiente para ter provocado a morte.

A descrição desses dois casos foi feita por António Augusto da Costa Simões (1819-1903), professor da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, que, entre outras funções, desempenhou as de demonstrador de Física Médica e Farmácia.

Costa Simões relata ainda mais cinco casos, objecto de análise toxicológica no Laboratório Chimico de Coimbra:

– “Análise do estômago e fígado de Theresa (...) e de uns fragmentos de substância branca encontrados no mesmo estômago”;³⁵

– “Análise do pão, fermento e farinha, mandados de Travanca (...)”;³⁶

– “Análise do estômago, intestinos e outras substâncias, mandadas do concelho de Ovar em cinco frascos”;³⁷

- “Análise [...] do estômago e intestinos mandados do concelho de S. Lourenço de Bairro”;³⁸
- “Análise das vísceras do estudante Lazaro [...], de uma porção de terra do sitio em que se achou o cadáver e de umas tiras da batina do mesmo estudante”.³⁹

Nos três primeiros casos o procedimento adoptado na detecção de arsénico foi parecido com o que foi relatado nos casos anteriores, diferindo apenas no modo de extracção do composto sujeito a análise. Relativamente ao terceiro caso, os frascos de vidro, numerados de 1 a 4, continham: uma porção de intestinos delgados no frasco 1, um estômago inteiro no frasco 2, um líquido avermelhado e turvo correspondente ao conteúdo do estômago no frasco 3 e uma porção de caldo com farinha ou pão de milho no frasco 4. O quinto frasco era de barro, sem número e continha restos de comida misturados com lixo e terra.

Concluiu-se que, no caso de Theresa, a substância branca era arsénico, que também foi detectado no estômago e no fígado da falecida, o que demonstrou que o veneno existia no sangue da vítima em quantidades letais. O pão e o fermento do segundo caso continham arsénico, se bem que, no fermento, ele ainda se encontrasse mal distribuído dado que, das duas amostras testadas, uma deu resultado positivo e a outra negativo, e a farinha não continha o veneno. Relativamente aos frascos do terceiro caso, verificou-se que os frascos 1, 2, 3 e o de barro estavam contaminados com arsénico e apresentavam também vestígios de tártaro emético⁴⁰ ou outro composto de antimónio. O caldo do frasco número 4 não continha os referidos venenos. Uma parte de todas as substâncias analisadas, quando a sua quantidade era suficiente, era guardada em frascos lacrados para permitir uma contra-análise, se o tribunal assim o decidisse.

No quarto caso, Costa Simões descreveu um outro método de detecção do arsénico que seria recomendado por Faustino Malaguti (1802-1878), químico francês de ascendência italiana. Nesse processo, porções do estômago e dos intestinos foram colocados numa retorta com água destilada à qual foi adicionada idêntica porção em massa de água-régia⁴¹. Essa mistura foi aquecida com o intuito de degradar todo o material orgânico, restando apenas a gordura que coagulou com o arrefecimento, sendo facilmente separada. A solução final foi filtrada, tendo-se recolhido uma parte que se sujeitou a destilação. Não foi observada a formação de quaisquer precipitados, nem mesmo três dias depois da adição de ácido sulfídrico. Essa solução ainda foi submetida a corrente eléctrica, com a utilização de uma pilha de Daniell⁴², mas sem resultados, pelo que se verificou a inexistência de arsénico. Decidiram então empregar outros testes com vista à detecção de outras substâncias tóxicas, tais como: compostos de antimónio, compostos de chumbo e compostos de mercúrio. Esses métodos não são descritos, apenas se referindo os reagentes utilizados. No caso do mercúrio foram usadas pilhas de Smithson⁴³, mas nada foi observado. A conclusão foi a inexistência de outros venenos metálicos.

No último caso, e no que diz respeito ao estômago do estudante, foram utilizados todos os testes anteriormente descritos para o arsénico e outros venenos metálicos, que se revelaram inconclusivos. A novidade foi a detecção de venenos orgânicos da classe dos alcalóides⁴⁴. Na análise foi utilizado o recentíssimo processo de Stas⁴⁵, que se baseia na solubilidade dos sais ácidos de alcalóides em álcool etílico e água e na sua insolubilidade em éter.⁴⁶ Os alcalóides puros, com a excepção da morfina na sua forma cristalina, são solúveis em éter. Para tal, porções do estômago e do intestino foram tratadas com álcool etílico e ácido tartárico, sendo a mistura aquecida a 75 °C. Esta foi filtrada, sendo várias vezes lavado o resíduo com álcool e com água e evaporado o solvente. Ao último líquido obtido foi adicionado bicarbonato de potássio, até deixar de haver efervescência, e cinco vezes o seu volume de éter dietílico, deixando-se ficar em repouso. O resíduo final após evaporação do éter foi submetido a vários testes com reagentes específicos para detecção de estricnina, morfina e outros alcalóides. Em nenhuma situação a resposta foi positiva, pelo que não foi possível comprovar a existência de um veneno alcalóide. Contudo Costa Simões teve o cuidado de advertir que o resultado não era infalível dada a pouca experiência que tinha com esse processo.⁴⁷ A porção de terra e as tiras da batina do estudante foram examinadas na tentativa de detectar vestígios de sangue. A porção de terra foi lavada e tratada com sulfato de sódio, adoptando-se o mesmo procedimento para as manchas da batina, sendo algumas gotas dos líquidos resultantes observadas ao microscópio. Não foram observados corpos microscópicos que se assemelhassem a glóbulos vermelhos. Os testes químicos também não revelaram a presença de sangue. Esse episódio revela bem que o laboratório de Coimbra estava a par dos processos mais recentes de análise química.

O objectivo de Costa Simões com os seus artigos sobre *Chimica Legal* em *O Instituto* era demonstrar que a maioria das análises toxicológicas não necessitava de muitos aparelhos ou reagentes, e que os processos não eram tão complicados que exigissem os recursos de um laboratório químico. Na altura, seriam escassos os cenários de crime com recolha de amostras e poucas delas seriam tão rigorosamente analisadas como foi descrito por Costa Simões. Apenas existiam no país três laboratórios (Coimbra, Lisboa e Porto) e eram óbvias as dificuldades de transporte em boas condições das amostras recolhidas. Por outro lado, as autoridades locais, responsáveis pelas investigações criminais, não tinham, em geral, nem formação adequada nem sensibilidade científica que lhes permitissem manipular e recolher os indícios relevantes para análise química. A divulgação desses artigos poderia elucidar alguns profissionais, tornando-os mais atentos ao reconhecimento de um veneno. Costa Simões defendia a descentralização do processo analítico, pelo menos em casos simples. Sendo reconhecido o veneno, seria possível proceder, no próprio local, a alguns testes “e por meios tão simples, que os pode fornecer qualquer botica d’aldea”.⁴⁸

Costa Simões: nota biográfica

Costa Simões nasceu na Mealhada, no Distrito de Aveiro, em 23 de Agosto de 1819 e, após ter obtido formação nos estudos de Latim e Filosofia Racional, matriculou-se em Coimbra em 1838 no primeiro ano de Matemática e Filosofia. No ano seguinte mudou-se para o curso médico, que concluiu, com o grau de bacharel, em 1843, depois de um percurso académico brilhante. Exerceu medicina durante alguns anos, sendo inclusivamente nomeado vice-provedor de saúde, mas, em 1847, regressou à Universidade de Coimbra, obtendo o grau de doutor na área de Fisiologia Humana em 1848. Foi sócio efectivo do Instituto de Coimbra desde a sua fundação, tendo sido colaborador na revista *O Instituto* desde o seu início. Desempenhou vários cargos no Instituto de Coimbra, tais como secretário (1855-1858) e director (1860-1862) da 2.^a Classe e membro da Secção de Arqueologia⁴⁹, sendo eleito sócio honorário em 8 de Fevereiro de 1879.

A sua acção não se circunscreveu à medicina, tendo até desempenhado vários cargos políticos. Foi eleito deputado às cortes pelo ciclo de Figueiró dos Vinhos, chegando a ser vice-presidente do parlamento, cargo a que resignou optando pela carreira de professor em Coimbra, nomeado por carta-régia de 6 de outubro de 1852. Entre 1856 e 1857 desempenhou, cumulativamente, o cargo de presidente da Câmara Municipal de Coimbra, tendo deixado obra (por exemplo, tomou a iniciativa da alteração do regime de enterramento dos mortos deixando as bases para a construção de cemitérios)⁵⁰.

Um outro assunto de interesse para Costa Simões foi a análise de águas termais, nomeadamente as dos Banhos do Luso⁵¹, das quais foi o primeiro dinamizador. Num conjunto de artigos dedicados a esse tema descreveu a topografia e a geologia da serra do Buçaco e incluiu uma análise qualitativa das águas dos Banhos do Luso.⁵² Costa Simões também fez incursões na área da biofísica, nomeadamente um artigo publicado em *O Instituto*, em que defendeu que a imagem formada na retina ocular é invertida.⁵³

Através de portaria do Ministério do Reino, de 18 de Agosto de 1864, Costa Simões foi nomeado membro de uma comissão científica no estrangeiro que o levou a visitar as principais escolas de medicina europeias na França, Bélgica, Holanda, Suíça, Áustria e Alemanha (na altura os estados da Prússia, Darmstadt, Baden e Baviera). Examinou o regulamento de cada escola e os diferentes métodos de ensino e submeteu seguidamente os respectivos relatórios que foram publicados na revista *O Instituto*.⁵⁴ Essa viagem, que se prolongou até 16 de dezembro de 1866, habilitou-o com conhecimentos que lhe permitiram instalar os laboratórios de microscopia e de fisiologia da Faculdade de Medicina. Nesses espaços desenvolveu o ensino prático da medicina que descreveu num artigo publicado no volume 29.^o de *O Instituto*.⁵⁵ Em 6 de novembro de 1867 tomou posse como presidente do Instituto de Coimbra.

Com base nos elementos colhidos nas suas viagens ao exterior, Costa Simões iniciou em 1865 os estudos para o projecto de abastecimento público de água em Coimbra⁵⁶ com origem em captações e elevações a partir do rio Mondego. Um primeiro trabalho de análise dessas águas foi levado a cabo em 1862 por Francisco António Alves (1832-1873),

seu colega na Faculdade de Medicina, fundador do gabinete de Anatomia Patológica da Universidade de Coimbra e também sócio do Instituto de Coimbra, tendo os resultados sido publicados na revista *O Instituto* nesse mesmo ano.⁵⁷ Mais tarde, Costa Simões viria a publicar no mesmo jornal um estudo pormenorizado das águas públicas de Coimbra, onde inclui alguns mapas da análise efectuada por Francisco Alves. Nos artigos com o título "Abastecimento d'Águas em Coimbra", Costa Simões relatou, em pormenor, o processo de desenvolvimento dessa obra, destacando-se a sua preocupação na avaliação da qualidade da água. Numa segunda parte do artigo relatou as dificuldades que retardaram o abastecimento de águas e a sua intervenção ao longo deste processo.

Costa Simões desempenhou também o cargo de administrador do Hospital da Universidade de 1870 a 1886, primando pela inovação e aplicação da ciência moderna. Em 1878 decidiu embarcar numa segunda excursão científica, assumindo pessoalmente os seus custos, tendo visitado hospitais e laboratórios médicos de vários países como a Espanha, a Itália ou a Inglaterra. Durante essa viagem foi nomeado pelo governo francês membro do júri da Exposição Universal de Paris, em assuntos de anatomia. Regressado a Portugal, e já depois de se ter jubilado no final no ano lectivo de 1881/82, foi responsável pela reforma do Hospital da Misericórdia do Porto, administrando o Hospital de S. João durante um ano (1882/1883). Decidiu ainda fazer uma terceira viagem científica e em 1891, então com 72 anos de idade, rumou a França, Bélgica e outros países para visitar os novos hospitais. A sua carreira culminou, em 1892, com as funções de reitor da Universidade de Coimbra, das quais foi exonerado no ano de 1898 por motivos políticos, de forma pouco digna.



Para além do Instituto de Coimbra, Costa Simões também se associou e foi distinguido por outras academias nacionais e estrangeiras. Em Portugal foi presidente honorário da Sociedade União Médica do Porto, associado da Academia Real das Ciências de Lisboa e sócio benemérito da *Sociedade Pharmaceutica Lusitana*. Era sócio correspondente da Academia Real de Medicina de Turim e das Sociedades Antropológicas de Espanha e de Paris. Foi sócio honorário das academias brasileiras Retiro Literário Português do Rio de Janeiro e Instituto Médico Pernambucano, tendo recebido a comenda da Ordem da Rosa do Império do Brasil. Em 1886 o governo português concedeu-lhe a Ordem de Sant'liago, pelo mérito científico, literário e artístico, a qual Costa Simões viria a recusar por motivos económicos, uma vez que não dispunha de meios para pagar os respectivos direitos.

Figura 2 O professor António Augusto da Costa Simões na Universidade de Coimbra no ano de 1881.

(Fotógrafo: J. David; Suporte fotográfico: Albumina Colecção de Alexandre Ramires)

A toxicologia judicial e legislativa

A iniciativa de Costa Simões, no âmbito da ciência forense, seria prosseguida pelo seu discípulo e amigo José Ferreira de Macedo Pinto (1814-1895), médico natural da freguesia de Sendim, no concelho de Tabuaço (Viseu), e professor de medicina legal, higiene pública e polícia médica da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra. Esse sócio fundador do Instituto de Coimbra desempenhou nessa academia os cargos de tesoureiro, entre 1855 e 1858, e de vice-presidente, entre 1860 e 1862. A ele se deve a organização do Gabinete de Química da Faculdade de Medicina, que, na altura (1860), já possuía uma vasta colecção de reagentes, instrumentos e utensílios para análises toxicológicas.⁵⁸

Macedo Pinto publicou em 1860 o livro *Toxicologia judicial e legislativa*⁵⁹, com o intuito de “servir de texto no ensino d’esta Sciencia e de Guia Práctico nos Exames Toxicológicos, para elucidar os Magistrados, Advogados e Jurados nas questões de venefício”.⁶⁰ Essa obra corresponde à segunda parte do seu *Curso de sciencias medicas applicadas à jurisprudência portugueza*.

Em *Toxicologia judicial e legislativa*, Macedo Pinto enfatizava a importância dos exames toxicológicos, enquadrando-os na moldura legislativa, referindo a responsabilidade e as habilitações dos peritos que procedem à recolha das amostras e fazem as análises. A sua autoridade nesse tema resultou de uma vasta experiência, dado que já tinha desempenhado muitas vezes o papel de perito e dispunha de um gabinete adequado a essa actividade e devidamente equipado. Incluiu também descrições relativas à fisiologia da intoxicação, tratando cada veneno minuciosamente e de acordo com o melhor conhecimento da época. Na vertente mais científica, abordou as noções gerais de química analítica e descreveu os métodos de análise de venenos, demonstrando grandes conhecimentos práticos. Descreveu a análise química por via seca e por via húmida, alertando para o cuidado especial a ter com os reagentes utilizados. Qualquer instituição que pretendesse criar um laboratório de análise química forense poderia encontrar nesta obra um catálogo completo dos instrumentos e utensílios necessários, dos reagentes e sua preparação e até tabelas relativas à solubilidade de sais em água, essencial para a gravimetria. Além da análise inorgânica, Macedo Pinto também apresentou os princípios da análise orgânica e abordou os métodos de dosagem em massa e em volume. Seguiu-se uma descrição pormenorizada dos testes específicos de cada veneno cuja ordem de utilização dependeria de haver ou não conhecimento da substância tóxica. Não defendeu o método dicotómico, principalmente nos casos em que a quantidade da matéria suspeita é escassa, mas recomendou ao investigador um método por etapas baseado no tipo de amostra e na diferenciação entre veneno inorgânico e orgânico. Não se restringiu à análise qualitativa, mas defendeu a análise quantitativa, realçando o valor da prova científica com base na investigação química. Terminou essa obra discorrendo, com minúcia e extensão, sobre cada veneno conhecido na altura, estudando a sua acção fisiológica e sintomas produzidos, a sua dose e propriedades, a terapêutica e alterações mórbidas e remata com a apreciação crítica da prova química.

É manifesto o mérito de Macedo Pinto, patente na modernidade dos seus conhecimentos na área da análise química e toxicologia. O autor, além de conhecedor da teoria, fruto de um estudo exaustivo de várias obras, não apenas de toxicologia mas também de química, dominava essas ciências do ponto de vista experimental.

A partir de 1859, foram encarregados os professores Francisco António Alves (1832-1873) e Bernardo Serra Mirabeau (1826-1903) de proceder ao exame químico das matérias suspeitas remetidas à comarca de Coimbra. O Gabinete Químico da Faculdade de Medicina foi apetrechado com o mais moderno equipamento e utensílios de investigação toxicológica da época.⁶¹ Os dois médicos reportaram os seus trabalhos em vários artigos publicados na revista *O Instituto*, incluindo mapas de todos os exames toxicológicos realizados até 1871, e no livro *Relatorios de analyses toxicológicas*. Nesses artigos, que incluíam excertos do livro atrás referido, descreveram também, com pormenor, as suas investigações de alguns processos de detecção de venenos alcalóides, como é o caso do envenenamento pela atropina (*belladonna* no original, a planta de onde é extraído esse alcalóide)⁶², pelo ácido benzóico⁶³ e pela estricnina⁶⁴.

Mapa dos exames chimico-legaes, feitos na Universidade de Coimbra, desde o anno de 1859

Annos	Numero de exames	Resultado positivo	Contendo acido arsenioso	Contendo aloes	Contendo sub-acetat. de cobre	Contendo bi-chlorur. de mercur.	Contendo acido ben-soico	Contendo belladonna	Contendo strychnina	Resultado negativo	Observações
1859	11	7	7	»	»	»	»	»	»	4	28 d'estes exames foram feitos no Laboratorio Chimico: 31 (comprehendendo os dos annos de 1862, 1863, 1864 e parte de 1861) foram feitos no Gabinete Chimico de Toxicologia.
1860	10	5	5	»	»	»	»	»	»	5	
1861	12	10	8	»	»	»	1	1	»	2	
1862	11	7	4	1	»	2	»	»	»	4	
1863	8	4	3	»	1	»	»	»	»	4	
1864	7	4	2	1	»	»	»	»	1	3	
Total	59	37	29	2	1	2	1	1	1	22	

Figura 3 Mapa dos exames toxicológicos realizados na Universidade de Coimbra entre 1859 a 1864 e publicado n' *O Instituto*⁶⁵.

Francisco Alves discutiu também a inclusão das análises toxicológicas na jurisprudência portuguesa, propondo a instituição da classe de médicos-peritos. Analisou o exercício da Medicina Legal na Alemanha e propôs a adopção do plano alemão em Portugal.⁶⁶

200

O caso Urbino de Freitas e a divulgação da toxicologia em Portugal

Um dos mais célebres casos de envenenamento, que abalou a opinião pública portuguesa no final do século XIX, veio demonstrar as fragilidades do sistema médico-legal, já apontadas por Francisco Alves, e atestar a importância da toxicologia. O caso envolveu antigos alunos de Costa Simões.



Figura 4 Vicente Urbino de Freitas⁶⁷.

Vicente Urbino de Freitas (1849-1913) foi um médico portuense formado na Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra em 1875 e professor na Escola Médico-cirúrgica do Porto.⁶⁸ Em 1877 casou com Maria das Dores, filha de um rico comerciante de linhos. A esse casamento sucederam-se um conjunto de mortes de familiares directos de Maria das Dores em circunstâncias suspeitas, nomeadamente as dos seus irmãos Guilherme e José, esse último após ter sido consultado por Urbino de Freitas e com os sintomas típicos de ingestão de veneno. Alguns meses depois, os três sobrinhos de Maria das Dores, filhos dos seus irmãos falecidos que passaram a viver com os avós, receberam uma encomenda suspeita de bolos e amêndoas que revelavam um "sabor esquisito" provocando-lhes mal-estar. Eles foram atendidos pelo tio Urbino, que lhes receitou eméticos e clisteres com a recomendação que "fizessem uma retenção tão longa quanto possível"⁶⁹. Apenas Mário, o rapaz e o mais velho, seguiu a prescrição do tio, mas viria a falecer com sintomas semelhantes aos do seu tio José. As suspeitas de envenenamento recaíram em Urbino de Freitas, acusado de querer ficar o único herdeiro da fortuna do sogro.

As circunstâncias do crime e a frieza e crueldade dos actos de Urbino causaram bastante celeuma e indignação. O caso foi mediatizado, tendo sido acompanhado diariamente pela população e tendo originado inúmeras discussões. No cerne da questão estavam as análises toxicológicas dos cadáveres e dos alimentos suspeitos.



Reportagem gráfica do julgamento de Urbino de Freitas, desenhada por Manuel Gustavo e publicada, em 1893, em «O António Maria»

Figura 5 O julgamento de Urbino de Freitas⁷⁰.

Foi reunido um conjunto de peritos que integrou o químico portuense António Joaquim Ferreira da Silva (1853-1923), lente na Escola Politécnica do Porto. Esse professor dirigia o Laboratório da Academia Politécnica e também o *Laboratório Chimico Municipal* do Porto.⁷¹ Apesar de se ter formado na Faculdade de Filosofia da Universidade de Coimbra em 1876 e de ter sido convidado a aí permanecer como professor, recusou o convite, preferindo concorrer à Academia Politécnica do Porto, onde ingressou em 1877. Publicou numerosos artigos de química analítica e dedicou-se à área da toxicologia, para a qual contribuiu com a descoberta de reacções características da cocaína e da eserina⁷² e o aperfeiçoamento de um reagente utilizado na detecção da morfina e da codeína, que ficou conhecido como “reagente de Lafon e Ferreira da Silva”.⁷³ Foi nesse âmbito que interveio como perito em muitos casos de Medicina Legal, nomeadamente no processo de Urbino de Freitas. Foi sócio honorário do Instituto de Coimbra, tendo publicado vários artigos na revista *O Instituto*, um dos quais relativo à toxicologia. Nesse artigo descreveu um outro caso em que participou, conhecido como *Caso Gonçalves*.⁷⁴ Tratou-se da morte de uma criança, em 1878, devido a engano do farmacêutico, pois, em vez de um remédio à base de santonina para o tratamento de parasitas intestinais, terá aviado estriçnina. Nessa memória, e para além de descrever o caso, Ferreira da Silva descreveu a evolução da toxicologia em Portugal no que concerne à identificação de alcalóides vegetais, citando as investigações de Francisco Alves e Serra de Mirabeau e realçando o trabalho seminal de Costa Simões.

Relativamente ao caso de Urbino de Freitas, a comissão médico-legal constituída por quatro peritos⁷⁵ realizou as autópsias de José e do seu sobrinho Mário, tendo as vísceras sido submetidas a testes toxicológicos no Laboratório Municipal do Porto. Segundo o relatório redigido pela comissão e apresentado a 7 de outubro de 1890, não foram detectados alcalóides nas vísceras de José, situação atribuída ao adiantado estado de putrefacção, mas, nas vísceras do pequeno Mário, foi detectada a presença de morfina, de narceína⁷⁶. O relatório afirmava que “as reacções químicas a que as submeteram, dão-lhes indício da existência, nas mesmas vísceras, duma base orgânica que, pelos caracteres químicos, se aproxima da delfina”⁷⁷. Os testes foram repetidos nas vísceras retiradas numa segunda autópsia de Mário, com resultados idênticos. Contudo os testes efectuados às amêndoas não revelaram qualquer substância tóxica.

A polémica recrudescceu quando a defesa de Urbino de Freitas recrutou um médico e professor da Faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra, Augusto António Rocha (1849-1901), fundador e redactor da revista *Coimbra Médica*, que tinha sido colega de Urbino. Augusto Rocha aceitou cooperar com duas condições: serem consultados toxicologistas estrangeiros e contar com a colaboração de Joaquim dos Santos e Silva (1841-1906), então à frente dos trabalhos práticos do *Laboratório Chimico* da Universidade de Coimbra. Santos e Silva, um farmacêutico muito conceituado, foi aluno de Bernhard Tollens (1841-1918), no curto período em que esse notável químico alemão ensinou em Coimbra, e estudou química prática com Friedrich Wöhler (1800-1882) e Friedrich August Kekulé (1829-1896) nas universidades de Goettingen e Bonn, respectivamente. Como sócio do Instituto de Coimbra, colaborou na respectiva revista com muitos artigos sobre a química analítica, nomeadamente no âmbito da hidrologia e da toxicologia. Entre 1878 e 1899 teve a seu cargo as análises químico-legais requeridas pelo Tribunal da Comarca de Coimbra.

Numa série de artigos publicados na *Coimbra Médica*, esses dois professores da Universidade de Coimbra criticaram o relatório médico-legal e os seus proponentes, desencadeando uma guerra que viria a ser ganha pelos portugueses, pelo menos sob o ponto de vista legal, em virtude do acórdão de 1 de dezembro de 1893 do Tribunal Criminal do Porto, que condenou Urbino Freitas a oito anos de prisão e ao degredo pelo homicídio do seu sobrinho Mário.⁷⁸ O réu, demitido das suas funções e proibido de exercer medicina, acabou por ser deportado para o Brasil após ter cumprido a pena de prisão na Penitenciária de Lisboa.

No Brasil, por duas vezes Urbino de Freitas requereu permissão para exercer medicina, primeiro em Campinas, depois no Rio de Janeiro, tendo ambos os pedidos sido rejeitados. No ano de 1906, ocorreu nessa cidade um incidente de fiscalização do exercício de medicina que teve enorme repercussão pública. Por desobediência, o Director da Saúde Pública, Oswaldo Gonçalves Cruz (1872-1917), mandou processá-lo por exercício ilegal da medicina e enviou uma circular às farmácias da capital, proibindo que aviassem as receitas do médico português. O não acatamento dessas deliberações levou o governo a expulsá-lo do Brasil. Foi detido quando faltavam cinco dias para embarcar. O Supremo Tribunal anulou uma ordem de *habeas-corpus* concedida pelo juiz federal, por julgar incompetente a decisão daquele magistrado para julgar a inconstitucionalidade da lei de expulsão.⁷⁹

Uma comissão de portugueses e brasileiros, convictos da inocência de Urbino de Freitas no caso do envenenamento ocorrido no Porto, enviou uma petição ao Rei D. Carlos, pedindo a revisão do processo, que não foi deferida. Em 1913 Urbino de Freitas regressou a Portugal e, até ao fim da sua vida, alimentou uma batalha jurídica, procurando novos elementos de prova que o habilitassem a obter um despacho judicial favorável. Contou sempre com o apoio e a *fé inquebrantável* da sua inocência por parte da esposa, Maria da Dores Freitas. Morreu no dia 23 de outubro de 1913.⁸⁰

O caso relatado originou o livro *O caso medico-legal Urbino de Freitas*,⁸¹ da autoria dos peritos forenses portugueses, que teve não só repercussão nacional mas também internacional (foi editada uma versão francesa)⁸², alargando a visibilidade da toxicologia.

Conclusões

A toxicologia surgiu nos finais do século XVIII como aplicação e consequência dos avanços da química experimental. Desde a publicação da obra do inglês John Dalton (1766-1844), *A new system of chemical philosophy* (3 vols., Manchester, 1808, 1810, 1827), a teoria atômica da matéria dava os primeiros passos. A polémica sobre as fórmulas químicas e o conceito de molécula tinha apenas terminado no Congresso da Química de Karlsruhe, em 1860, na Alemanha. Nesse Congresso, Portugal esteve representado por um professor de Coimbra, Matias de Carvalho e Vasconcelos (1832-1910). Seriam necessários mais alguns anos para surgir a tabela periódica dos elementos químicos, cujas ideias principais foram apresentadas pelo russo Dmitri Mendeleiev (1834-1907) no dia 6 de março de 1869 à Academia Russa de Química, e publicada poucos meses depois. Os vários processos analíticos da química que foram surgindo sofreram também sucessivos aperfeiçoamentos que lhes permitiram a aplicação, em complementaridade aos dados sintomáticos, em casos de envenenamento.

Nos meados do século XIX já era exequível, com um elevado grau de certeza, a deteção de venenos metálicos, estando ainda em fase de desenvolvimento os testes relativos a venenos vegetais, como os alcalóides, cujos processos nem sempre eram eficazes, sendo os resultados inconclusivos. O reconhecimento dessa ciência como ferramenta essencial da investigação criminal, por parte das autoridades e dos tribunais, dependia da compreensão, ainda que elementar, da respectiva metodologia. Daí a relevância das investigações e estudos realizados por Costa Simões e publicados em *O Instituto*, bem como do livro de Macedo Pinto, publicado numa altura em que idêntico debate se verificava nos países europeus mais evoluídos. Esses pioneiros em Portugal da química forense criaram condições para o aferimento de outros contributos, como os que foram dados pelos médicos Francisco António Alves e Bernardo Serra Mirabeau. O caso marcante na opinião pública de Portugal, bem como no Brasil, do envenenamento perpetrado pelo médico Urbino de Freitas exemplifica a aplicação da toxicologia forense e a relevância que ela assumiu não só no meio judicial e académico português como nos *media*.

Infelizmente, casos como os de Costa Simões e de Macedo Pinto não foram muito frequentes na sociedade portuguesa do século XIX. Mas são exemplos de que a ciência em Portugal não se encontrava dramaticamente atrasada em relação aos países europeus mais desenvolvidos.

Notas e referências bibliográficas

Os autores agradecem ao Prof. Doutor Sebastião Formosinho Sanches pela leitura e comentários ao texto e ao Dr. Alexandre Ramires pela cedência de fotografia de sua coleção privada. António José Leonardo agradece à Fundação para a Ciência e Tecnologia, que lhe concedeu uma bolsa de doutoramento.

- 1 SIMÕES, A. A. Costa. *Chimica Legal. Análise duma porção de arrôbe de amoras e oximel simples, mandados de Mangualde. O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 4.º, p. 55, 1855b.
- 2 Este edifício foi construído durante a reforma da Universidade de Coimbra, ordenada pelo Marquês de Pombal no final do século XVIII, para nele se desenvolver o ensino da química. Foi o primeiro gabinete de química em Portugal, albergando hoje o Museu da Ciência da Universidade de Coimbra.
- 3 Especificamente, arsénio branco ou anidrido arsenioso, um pó branco cuja fórmula química é As_2O_3 .
- 4 Imagem de http://www.nlm.nih.gov/visibleproofs/galleries/technologies/marsh_image_3.html (consultado em 31/01/2008).
- 5 Um gás com cheiro intenso a alho (AsH_3) que se obtém através da seguinte reacção: $As_2O_3(aq) + 6Zn(s) + 6H_2SO_4(aq) \rightarrow 2AsH_3(g) + 6ZnSO_4(aq) + 3H_2O(l)$
- 6 A decomposição é traduzida pela equação: $2AsH_3(g) \rightarrow 2As(s) + 3H_2(g)$
- 7 Composto de arsénio com a fórmula de H_3AsO_3 , que tal como o óxido também é designado de arsénico.
- 8 O uso de um controlo de antimónio prende-se com as semelhanças entre as propriedades químicas deste elemento e as do arsénio, o que poderia originar um resultado positivo falso.
- 9 SIMÕES, op. cit.
- 10 O objectivo era produzir a reacção: $2As(s) + H_2SO_3(aq) + 2H_2S(aq) \rightarrow As_2S_3(s) + 3H_2O(l)$, o sulfureto de arsénio (III) é um sal pouco solúvel com uma cor amarela intensa. O antimónio reage de forma similar ao arsénio, produzindo-se Sb_2S_3 .
- 11 Originando arsenito de amónia, um sal solúvel.
- 12 SIMÕES, op. cit.
- 13 WATSON, Katherine D. El envenenamiento criminal en Inglaterra y los

orígenes del ensayo de Marsh para detectar arsénico. In: Entre la ciencia y el crimen: Mateu Orfila y la toxicología en el siglo XIX. *Cuadernos de la Fundación Dr. Antonio Esteve*. Barcelona. nº 6. p. 55-72, 2006; GOLDSMITH, Robert H. The search for arsenic. In: *More chemistry and crime*. From the Marsh arsenic test to DNA profile. *Washington DC*: Ed. By GERBER, Samuel M., & SAFERSTEIN, Richard. American Chemical Society. p. 149-168, 1997; *The Marsh Test. Visible Proofs. Forensic Views of the Body*. National Library of Medicine. USA, 2006. <http://www.nlm.nih.gov/visibleproofs/galleries/technologies/marsh.html> (consultado em 31/01/2008).

- 14 BARTTRIP, Peter. A «pennurth of arsenic for rat poison»: the arsenic act, 1851 and the prevention of secret poisoning. *Medical History*, (36) p. 53-69, 1992; BURNEY, Ian A. Testing testimony: toxicology and the law of evidence in early nineteenth-century England. *Studies in History and Philosophy of Science*. (33). p. 289–314, 2002; EMSLEY, John. *The elements of murder: A history of poison*. Oxford University Press, 2006; COLEY, Noel G. *Alfred Swaine Taylor, MD, FRS (1806-1880): Forensic Toxicologist* *Medical History*. (35). p. 409-427, 1991; WATSON, op. cit.
- 15 Esta teste baseia-se na reacção química $3\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{AsO}_3^{3-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$.
- 16 Foi Joseph Hume (1777-1855) o primeiro a reparar que a adição de nitrato de prata a uma solução de arsenito originava a reacção traduzida por $3\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{AsO}_3^{3-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_3\text{AsO}_3(\text{s})$
- 17 A reacção é parecida com aquela utilizada no teste de Marsh e descrita na nota 10.
- 18 MARSH, J. Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed. *Edinburgh New Philosophical Journal* (21). p. 229–236, 1836.
- 19 BERTHOLOMEU-SÁNCHEZ, J. R. Mateu Orfila i Rotger (1787-1853): Science, medicine and crime in the nineteenth century. *Contributions to Science. Institut d' Estudis Catalans*. Barcelona. 2(4); 565-578, 2004a; BERTHOLOMEU-SÁNCHEZ, J. R. Sentido y sensibilidad: Mateu Orfila, el ensayo de Marsh y el caso Lafarge. In: Entre la ciencia y el crimen: Mateu Orfila y la toxicología en el siglo XIX. *Cuadernos de la Fundación Dr. Antonio Esteve*. Barcelona. nº 6. p. 73-97, 2004b; BERTHOLOMEU-SÁNCHEZ, J. R.; NIETO-GALAN, Augusti et al. *Chemistry, Medicine and Crime : Mateu J.B. Orfila (1787-1853)*. Eds. José Ramón Bertomeu-Sánchez e Agustí Nieto-Galan. Science History Publications/USA, 2006; CANOREL, Franck. *Traquer l'invisible. Orfila & le test de Marsh*. Centre d'histoire des techniques et de l'environnement. Conservatoire National des Arts et Métiers. Paris, 2007; PÉREZ, Amador Schüller. *Vida y obra de Mateo Orfila*. Anales de la Real Academia Nacional de Medicina. Madrid. Tomo CXX. Cuaderno Tercero. 573-587, 2003.
- 20 PÉREZ, op. cit.
- 21 CHAUVAUD, Frédéric. Orfila y la medicina legal francesa en el siglo XIX. In: Entre la ciencia y el crimen: Mateu Orfila y la toxicología en el siglo XIX. *Cuadernos de la Fundación Dr. Antonio Esteve*. Barcelona. nº 6. p. 1-13, 2006.
- 22 BARBOSA, José Pedro Henriques. Appareilho de Marsh e suas diferentes modificações, processos de carbonizar as materias organicas, e de purificar o zinco, tudo extrahido de vários auctores pelo Membro Effectivo. *Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana*. Imprensa de Cândido António da Silva Carvalho, Tomo III, nº 6. p. 277, 1842.
- 23 EVANS, B. S. An Investigation into the Chemistry of the Reinsch Test for Arsenic and Antimony, and its Extension to Bismuth. *Analyst. Proceedings of The Society of Public Analysts and other Analytical Chemists*. Vol. XLVIII., No. 569. p. 357-367, 1923.
- 24 CORRÊA, José Dionísio. Ensaio do arsénico pelo cobre, feito pelo Sr. Hugo Reinsch. Artigo traduzido do Repertorium für die Pharmacie, vol. XXVII, p. 313. *Jornal da Sociedade Pharmaceutica Lusitana*. Imprensa de Cândido António da Silva Carvalho. Tomo III, nº 8, p. 371, 1842
- 25 Este médico, com o cargo de cirurgião da Armada Real, dedicou-se também ao estudo da botânica, nomeadamente durante o período de quatro anos e meio em que permaneceu no Brasil, publicando as memórias: *Observações botânico-medicinas sobre algumas plantas do Brasil, escriptas em latim e portuguez* (Lisboa, 1803) e *Memória sobre a canella do Rio de Janeiro, offerecida ao Principe do Brasil pelo Senado da Câmara* (Rio de Janeiro, 1809). REIS, Fernando. *Bernardino António Gomes (1768-1823)*. Centro Virtual Camões. Instituto Camões, 2003. <http://www.instituto-camoes.pt/cvc/ciencia/p21.html> (consultado em 31/01/2008).
- 26 PINTO, Angelo C.; BOLZANI, Dulce Helena; LOPES, Norberto Peporine; EPIFANIO Rosângela de Almeida. *Produtos naturais: atualidade, desafios e perspectivas*. Quím. Nova vol. 25 supl. 1 São Paulo. p. 45-61, 2002.
- 27 TOMIC, Sacha. Los alcaloides y el crimen a principios del siglo XIX en Francia. In: Entre la ciencia y el crimen: Mateu Orfila y la toxicología en el siglo XIX. *Cuadernos de la Fundación Dr. Antonio Esteve*. Barcelona. nº 6. p. 111-131, 2006.
- 28 BURNS, D. Thorburn & DEELSTRA, Hendrik. Some aspects of the rise of analytical chemistry in Belgium. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (391), p. 1113-1117, 2008.
- 29 No Porto no laboratório da Escola Politécnica e em Lisboa estava a cargo da *Sociedade Pharmaceutica Lusitana*.
- 30 SIMÕES, A. A. Costa. *Chimica Legal*. Análise duns fragmentos de substância branca achados no estômago; análise do mesmo estômago e dum líquido e mais substâncias que se tinham encontrado nesta víscera, mandadas de Vila Cova, julgado de Fráguas. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 4.º, p. 10, 1855a.
- 31 Na gravimetria o objectivo é adicionar um composto à amostra em estudo que origine um sal pouco solúvel, na combinação com a substância a detectar, que precipita quase na totalidade.
- 32 Sal pouco solúvel (AgH_2AsO_3) de cor amarela que resulta de ácido arsenioso (H_3AsO_3).
- 33 cuja fórmula química é CuHAsO_3 e trata-se de um sal de cor verde utilizado como pigmento.
- 34 SIMÕES, 1855a, op. cit. Inclui-se este excerto que atesta o cuidado com que as análises eram realizadas, bem como a preocupação em otimizar o método em função do que se fazia no estrangeiro.
- 35 Idem. *Chimica Legal*. Análise do estômago e fígado de Theresa de Jesus, criada do Sr. Bento Rodrigues Corrêa, d'esta cidade de Coimbra, e duns fragmentos de substância branca encontrados no mesmo estômago. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 4.º, p. 69, 1855c.
- 36 Idem. *Chimica legal*. Análise de pão, fermento e farinha, mandados de Travanca de S. Tomé, julgado do Carregal. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 4.º, p. 81, 1855d.
- 37 Idem. Costa. *Chimica legal*. Análise do estômago, intestinos, e outras substâncias, mandadas do concelho de Ovar em cinco frascos. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 4.º, p. 120, 1855e.
- 38 Idem. *Chimica legal*. Análise feita no Laboratório Chimico da Universidade de Coimbra, do estômago e intestinos mandadas do concelho de S. Lourenço de Bairro. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 4.º, p. 188, 1855f.
- 39 Idem. *Chimica legal*. Análise das vísceras do estudante Lásaro Tavares Afonso e Cunha; duma porção de terra do sítio em que se achou o cadáver; e dumas tiras da batina do mesmo estudante. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 4.º, p. 258-267, 1855g.
- 40 O mesmo tartarato de potássio e antimónio.
- 41 Mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO_3) cujo nome resulta do facto de ser capaz de dissolver o ouro. O uso deste reagente tinha como objectivo a formação de cloretos de arsénico.
- 42 Desenvolvida pelo químico inglês John Frederic Daniell (1790-1845), esta pilha consistia num reservatório cilíndrico de cobre, funcionando como cátodo, e no seu interior, mergulhada numa solução saturada de sulfato de cobre, era colocado um contentor poroso com um cilindro de zinco (ânodo) imerso numa solução diluída de ácido sulfúrico. A presença de arsénio ou de outros metais seria detectada pela sua redução no eléctrodo de platina (ligado ao cátodo da pilha), depositando-se na sua superfície o respectivo metal.

- 43 Esta pilha possui um eléctrodo de ouro em anel, e um eléctrodo de cobre enrolado em espira. Experimentou-se, também, substituir o cobre por zinco, o que aumentaria a força electromotriz da pilha.
- 44 Designação dada a um conjunto de substâncias azotadas que se podem encontrar em muitos vegetais. Apresentam uma grande actividade biológica pelo que têm doses letais, geralmente, baixas. São exemplos a estricnina, a morfina, a nicotina, entre outros.
- 45 Método de detecção de alcalóides vegetais proposto pelo químico belga Jean Servais Stas (1813-1891). Esse método foi aperfeiçoado pelo químico e farmacêutico alemão Friedrich Julius Otto (1809-1870), sendo hoje designado por processo de Stas-Otto.
- 46 Essa situação resulta do facto de os alcalóides serem bases azotadas, pelo que em meio ácido são convertidos à forma salina, particularmente solúvel numa solução de álcool e água aquecida. Se o meio for básico, pela adição de amónia ou hidróxido de sódio, regeneram-se os alcalóides à sua forma molecular, tornando-se muito solúveis em solventes apolares, como é o caso do éter. Forensic Medicine.ca. *Detection of Poisons* (<http://www.forensicmedicine.ca/>) (consultado em 31/01/2008)
- 47 O mesmo já teria sido experimentado com vísceras de bovino impregnadas de estricnina, não tendo produzido os resultados esperados.
- 48 SIMÕES, 1855a, op. cit.
- 49 Sobre arqueologia e história escreveu vários artigos publicados em *O Instituto*, tais como: *Grutas de Condeixa*, Vol. 2.º, p. 43 (um dos primeiros relatos espeleológicos em Portugal); *Cêca do Buçaco. Mata e Edifícios*, Vol. 4.º, p. 32, 35 e *Mosteiro da Vacariça (Mealhada)*. *Sua Fundação*, Vol. 3.º, p. 193, 205, 244, 278, Vol. 4.º, p. 15.
- 50 Sobre este assunto escreve um artigo na revista *O Instituto*. SIMÕES, A. A. Costa. Enterramentos em Coimbra. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 1.º, p. 239, 1853.
- 51 São vários os artigos que Costa Simões dedica às águas do Luso em *O Instituto*, incluindo dados sobre os regulamentos das termas e a sua administração assim como relatórios da Sociedade dos Banhos de Luso.
- 52 SIMÕES, A. A. Costa. Os Banhos de Luso. Análise das aguas dos Banhos de Luso. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 1.º, p. 6, 1852.
- 53 Idem. *Physiologia – Formação da imagem dentro do olho. Considerações sobre a doutrina do sr. Cajo Peyrani, ajudante do laboratório de physiologia da real universidade de Turin*. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 11.º, p. 285, 1863.
- 54 Idem. Relatório dirigido à faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra pelo seu vogal, em comissão fora do reino. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 13.º, p. 152. Vol. 14.º, p. 106, 183 e 254.
- 55 Idem. Ensino pratico na faculdade de Medicina da Universidade de Coimbra. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 29.º, p. 20, 65.
- 56 Este projecto seria assolado por inúmeras dificuldades relatadas em Simões (1890), demorando 17 anos até que os trabalhos de construção fossem iniciados (em 1882), com base no projecto de Adolpho Loureiro publicado em *O Instituto*. LOUREIRO, Adolpho. O projecto de abastecimento de águas de Coimbra. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 28.º, p. 203, 1879.
- 57 ALVES, F. A. Hidrologia. Águas de Coimbra. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 10. p. 231 e Vol. 11. p. 29, 1862.
- 58 GUSMÃO, F. A. Rodrigues de. Bibliografia – Toxicologia Judicial e Legislativa. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 9.º, p. 203, 1860.
- 59 PINTO, José Ferreira de Macedo. *Toxicologia judicial e legislativa*. Imprensa da Universidade: Coimbra, 1860.
- 60 GUSMÃO, op. cit.
- 61 ALVES, op. cit.
- 62 COELHO, Francisco de Tórres. Toxicologia. Envenenamento pela belladona. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 11.º, p.149, 1863.
- 63 Toxicologia. Envenenamento pelo ácido benzóico. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 11.º, p. 61.
- 64 Toxicologia. Envenenamento pela estricnina. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 13.º, p. 58. Em relação a esse alcalóide descrevem três processos: processo de Sonnenscheien, processo especial e processo de Stass.
- 65 *Mapa dos exames chimico-legaes, feitos na universidade de Coimbra, desde o anno de 1859*. O Instituto. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 13.º, p. 109. Nesta publicação o autor não está identificado. Provavelmente terá sido Francisco Alves, pois os restantes mapas de exames toxicológicos publicados n.º O Instituto e realizados na Universidade de Coimbra nesta época são assinados por F. A. Alves.
- 66 ALVES, Francisco António. Toxicologia. *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 15.º, p. 54, 1872.
- 67 COSTA (1944).
- 68 Também foi colaborador da revista *O Instituto*, publicando aí o *Breve estudo sobre a clorose* (Vol. 20.º, p. 264).
- 69 Retirado do *Processo do médico Urbino de Freitas* do Tribunal da Relação do Porto – Processos históricos dos tribunais do distrito judicial do Porto, <http://www.trp.pt/historia/processoshistoricos.html>. (consultado em 31/01/2008).
- 70 COSTA (1944).
- 71 Por convite da Câmara Municipal, em 1882, Ferreira da Silva teve a seu cargo a instalação deste laboratório, inaugurado em 1884.
- 72 Alcalóide extraído da fava do Calabar, planta oriunda da África Ocidental.
- 73 CABRAL, João O. Ferreira da Silva e a química analítica no Porto. Colóquio/Ciências. *Revista de Cultura Científica*. Fundação Calouste Gulbenkian, N.º 22, p. 71-86, 1998.
- 74 SILVA, A. J. Ferreira. Resumo do caso médico-legal – Gonçalves (Porto). *O Instituto*. Coimbra: Imprensa da Universidade. Vol. 39.º, p. 94, 1891.
- 75 Para além de Ferreira da Silva, incluiu também Agostinho António do Souto, Manoel Rodrigues da Silva Pinto e Joaquim Pinto de Azevedo, médicos e professores na Escola Médico-Cirúrgica do Porto.
- 76 Tal como a morfina, a narceína é também um opiáceo.
- 77 A delfina é um veneno extraído das sementes da planta *Delphinium staphisagria*.
- 78 Em relação ao caso da morte de José, cunhado de Urbino Freitas, o tribunal decidiu não dar andamento à queixa-crime.
- 79 FRAGA, Clementino. *Vida e obra de Oswaldo Cruz*. Rio de Janeiro: José Olympio, 1972.
- 80 COSTA, op. cit.
- 81 SOUTO, Agostinho António do; AZEVEDO, Joaquim Pinto de; PINTO, Manuel Rodrigues da Silva; SILVA, António Joaquim Ferreira da. *O caso medico-legal Urbino de Freitas – Observações e críticas*. Relatórios. Documentos. Porto: Imprensa Portuguesa, 1893a.
- 82 Idem. *Relation médico-legale de l'affaire Urbino de Freitas. édition française* (traduite sur la deuxième édition portugaise). Porto: Typographia Occidental, 1893b.