

As espécies *P. hispidinervium* e *P. callosum* possuem elevado teor de safrol em suas partes aéreas e são pequenos arbustos de ciclo vegetativo rápido. Em 1 a 2 anos atingem a forma adulta e sua propagação vegetativa pode ser efetuada tanto por sementes, quanto por estacas, em solo típico de vegetação secundária, sem necessidade de correções ou tratamentos culturais dispendiosos. Como os óleos essenciais são obtidos das folhas e talos finos, a colheita constitui-se em poda, portanto, sem destruição das espécies, como ocorre com o sassafrás de Santa Catarina, onde a fonte do óleo essencial é o lenho da madeira.

As espécies *P. hispidinervium* e *P. callosum* são propostas neste trabalho para serem exploradas racionalmente, no sentido de suplementar a produção do óleo de sassafrás ou, no caso de se concretizar sua extinção, serem sua futura sucedânea.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Banco da Amazônia S.A. e ao CNPq pelo apoio financeiro concedido e ao Carlos Cleomir de Souza Pinheiro pela assistência técnica fornecida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Yuncker, T.C.; "New Species of Piperaceae from Bra-

- zil", Secretaria de Agricultura do Estado de São Paulo, Instituto de Botânica, Boletim nº 3, São Paulo (1966).
- ² Alencar, R. de, Lima, R.A. de; Corrêa, R.G.C.; Gottlieb, O.R.; Marx, M.C.; Silva, M.L. da; Maia, J.G.S.; Magalhães, M.T.; Assumpção, R.M.V.; Acta Amazonica (1971) 1, 41.
- ³ Gottlieb, O.R.; Koketsu, M.; Magalhães, M.T.; Maia, J.G.S.; Mendes, P.H.; Rocha, A.I. da; Silva, M.L. da; Acta Amazonica (1981) 11, 143.
- ⁴ Berg, M.E. van den; "Plantas Medicinais da Amazônia", Museu Paraense Emilio Goeldi, Belém (1982).
- ⁵ Ramos, L.S.; Silva, M.L. da; Luz, A.I.R.; Zoghbi, M.G.B.; Maia, J.G.S.; J. Nat. Prod. (1986) 49, 712.
- ⁶ Smith, R.M.; Kassim, H.; New Zealand J. Sci. (1979) 22, 127.
- ⁷ Loder, J.W.; Moorhouse, A.; Russel, G.B.; Aust. J. Chem. (1969) 22, 1531.
- ⁸ Loder, J.W.; Nearn, R.H.; Phytochemistry (1972) 11, 2645.
- ⁹ Maia, J.G.S.; Silva, M.L. da; Luz, A.I.R.; Zoghbi, M.G.B.; Ramos, L.S.; "Espécies de *Piper* da Amazônia ricas em dilapiol", I Congresso Latino-Americano de Cromatografia, III-10, Rio de Janeiro (1986).
- ¹⁰ Gupta, M.P.; Arias, T.D.; Williams, N.H.; Bos, R.; Tattje, D.H.E.; J. Nat. Prod. (1985) 48, 330.
- ¹¹ Guenther, E.; "The Essential Oils", D. van Nostrand, New York (1952).
- ¹² Ramos, L.S.; Maia, J.G.S.; Silva, M.L. da; Luz, A.I.R.; Zoghbi, M.G.B.; J. Fragrance and Flavour (1978) 2, 000. No prelo.

HISTÓRIAS DA QUÍMICA

NOTA SOBRE AS ORIGENS DA TEORIA ATÔMICA DE DALTON

Ricardo Ferreira

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco;
50000 Recife, (PE)

(recebido em 01/03/87)

No bicentenário do nascimento de Dalton (1966) Frank Greenaway¹ podia escrever que "there is no comprehensive study of the history of the chemical balance", e é possível que isto continue válido hoje. Contudo, os que trabalham no ambiente cultural brasileiro podem se beneficiar de um excelente estudo que resume admiravelmente o que se conhece a respeito da balança nas origens da Química. Refiro-me ao trabalho de Rheinboldt, "Balança e Pesagens na Época Preclássica da Química"², que deveria ser reeditado para proveito das novas gerações de químicos brasileiros, trinta anos afastados do carisma rheinboldtiano³.

Relendo esse notável opúsculo ficamos impressionados com a variedade de informações quantitativas sobre a composição química das substâncias que vai sendo obtida no decorrer dos séculos XVI e XVII. Durante os cem anos seguintes essas informações se multiplicam, mas, quando nos primeiros anos do século XIX aparece uma teoria atômica da constituição química da matéria, esta é elaborada por alguém sob estímulos diferentes dos da análise química! Um paradoxo, no mínimo uma perplexidade, tanto assim que durante longos anos se pensou que outra fosse a origem da teoria de Dalton, até que Roscoe e Harden mostra-

ram em trabalho clássico⁴ o que tinha realmente acontecido⁵.

Nestas notas propomos delinear alguns traços deste problema, numa abordagem ao mesmo tempo internista e externista. Não é possível mais saber como funcionou exatamente a mente de Dalton na criação da sua teoria, mas podemos anotar quais os mais evidentes estímulos que recebeu da sociedade na qual vivia. Greenaway¹ menciona esses estímulos, para concluir que foram pouco importantes. Mas se isto fosse estritamente verdade não teria sentido tentativa, esforço, para criar numa dada sociedade condições favoráveis ao progresso da ciência. Tentar *compreender* a sua História é importante para os organizadores da Ciência. É isto que nos propomos a seguir.

Ao descrever o aparecimento, em meados do século XVI, das primeiras grandes obras sobre tecnologia química, Rheinboldt comenta (ref. (2) p. 44): "Para esses empíricos (p.ex., Vannoccio Biringuccio) por certo não seria segredo que, de uma certa quantidade de uma matéria-prima não se podem fabricar quantidades arbitrárias de um produto e que, quando se quer fabricar economicamente, também não se devem fazer reagir quantidades arbitrárias de substâncias, mas sim quantidades exatamente determinadas". E continua: "Biringuccio conhecia muito bem a importância das proporções de peso em processos químicos. Ele diz mesmo que em operações químicas, as quantidades de substâncias empregadas devem ser exatamente correspondentes". A obra (póstuma) de Biringuccio, "De La Pirotechnia" é de 1540, e até 1678 apareceram cinco edições em italiano, e, até 1672, três edições francesas. Uma edição em latim apareceu em 1658, o que assegurou sua divulgação internacional (ref. (2) p. 102). Rheinboldt dá vários exemplos de proporções próximas das estequiométricas em Biringuccio: na fabricação de ácido nítrico a partir de salitre, no aumento de peso de chumbo na sua calcinação, etc.

Joachim Jungius, que viveu de 1587 a 1657, reconhecia que na reação de ferro metálico com vitríolo azul (CuSO_4), separava-se tanto cobre quanto ferro se dissolve (a proporção correta Fe:Cu é 1:1, 14). Informações como esta crescem na literatura no século XVIII. Com Glauber (1604-1670) vamos encontrar notáveis exemplos, descritos por Rheinboldt⁶. Ácido nítrico era obtido por Glauber pela reação de duas partes de salitre com uma de ácido sulfúrico concentrado; pela equação $2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ observa-se que 2x101 partes de salitre reage com 98 partes de ácido sulfúrico de 100%. Da mesma maneira, para a obtenção de *Spiritus salis* (ácido clorídrico) Glauber usava 1 parte de sal e 1 $\frac{1}{4}$ partes de *oleum vitrioli* (ácido sulfúrico concentrado, da ordem de 75%). Isto corresponde bem a equação de $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$. Rheinboldt fornece exemplos de outros autores do século XVIII. Entre eles Le Fevre (1660) Christoph Glaser (1663) e Lemery (1675).

"Na indústria química dos meados do século XVII", diz Rheinboldt (ref. (2) p. 49) "as proporções de peso mereciam consideração cuidadosa, concordando elas com os valores estequiométricos". As indústrias químicas e metalúrgicas desenvolveram-se em nível surpreendente na Europa Central, mas a calamidade da guerra dos 30 anos, provocou

um sensível retrocesso. Os países protestantes da Europa Ocidental, com acesso fácil ao Atlântico (Inglaterra e Holanda) desenvolveram-se então pelo comércio com as Índias (Ocidentais e Orientais). O capital foi aplicado nessas atividades em que as colônias forneciam novas matérias-primas, multiplicando-se. Problemas apareceram que estimularam a Revolução Física: uma nova astronomia ligada a determinação da posição dos navios, o relógio de pêndulo para fixação da longitude, etc. Foi a grande época de Newton e Huyghens, na ascensão do mercantilismo.

No século XVIII os métodos quantitativos tornaram-se cada vez mais importantes na Química. Duas grandes correntes podem ser distinguidas. Começando com os trabalhos sobre a "ar fixo" (CO_2) de Black (1756), os químicos interessados em gases e na composição da atmosfera acabam criando uma teoria da composição química em termos de *elementos* (Lavoisier; é a "teoria dos químicos franceses"). Em segundo lugar temos o estabelecimento dos métodos de análise por via húmica, notadamente por Torbern Bergman (1735-1784), e que levantaram de forma quantitativa a questão dos *pesos equivalentes*.

Por volta de 1800 quase todos os químicos estavam convertidos a uma teoria de composição das substâncias com base nos elementos químicos. A *lei das proporções constantes* era geralmente aceita, e a famosa controvérsia entre Proust e Berthollet fôra iniciada pelo primeiro em reação a novas propostas de Berthollet de que os produtos de uma reação química também dependiam das "massas ativas" (i.e., das concentrações). Na Alemanha Jeremias Richter publicou dois livros, "Über der Stöchiometrie" (1792) e "Über der neum Gegenstände der Chymie" (1802) nos quais exemplifica copiosamente a *lei dos pesos equivalentes*. É surpreendente portanto, que não tenha sido um químico analista quem propôs a primeira teoria atômica química da matéria.

Há de se qualificar que a diferença entre Química e Física era então muito menor do que viria a ser, digamos, em 1900. Mas há também de se afirmar que os grandes químicos eram por certo grandes analistas: Proust, Berthollet, Klaproth, Vauquelin, Scheele, Bergman, Richter e, em breve, Gay-Lussac, Davy e Berzelins. O próprio Dalton tomou conhecimento das tabelas de Richter, de uma forma significativa para a nossa tese. Essa informação ele recebeu através do livro de Berthollet de 1803, "Essai de Statique Chimique"; Berthollet que era o mais notável perito na química do branqueamento de tecidos ("bleaching") e, assim, importante para a Manchester de Dalton. Mas então Dalton já havia proposto sua teoria.

O interesse original e permanente de Dalton, mestre-escola Quaker, primeiro em Kendal e depois em Manchester, foi a *metereologia*. Esse interesse derivou de dois fatores. Kendal, cem milhas ao norte de Manchester, situa-se no Lake District do Cumberland. Montanhas e lagos e um clima inconstante, com ventanias súbitas, nevoeiros e efeitos de luz. Suficientemente ao Norte para se poder apreciar a Aurora Boreal com relativa frequência. Esta influência fica claro no seu primeiro livro "Metereological Observations and Essays", escrito em 1793, ano em que Dalton mudou-se de Kendal para Manchester. A solubilidade dos gases na

água, a expansão do vapor por ação do calor, a água contida como vapor na atmosfera, são temas constantes de Dalton. Na expressão de Greenaway (ref. (1) p. 84): "Water vapour, and its relation with the atmosphere, was to be the recurrent theme and the key to quantitative chemistry".

Ao se mudar para Manchester um segundo fator passa a influir em Dalton. Manchester começava a ser dominada pela máquina a vapor, que movia os seus teares, suas fiandeiras, seus moinhos, suas "escuras fábricas infernais" de Carlyle. Um dos primeiros trabalhos de Dalton, lido na Literary and Philosophical society de Manchester em 1800, intitula-se "Experimental Essays to determine the expansion of gases by Heat, etc., with observations on the common and improved Steam Engines". A máquina a vapor está sempre em volta de Dalton. Por outro lado, Liverpool é o porto para as fábricas de Manchester, a porta ao comércio oceânico. Esse comércio ainda se faz em veleiros e no seu livro sobre meteorologia Dalton tem um capítulo sobre os ventos, em particular os ventos alísios ("trade winds", em inglês). São os ventos que levam as manufaturas de Manchester para as Américas (inclusive, e muito, ao Brasil), e que trazem para a Inglaterra, por toda ao norte, o algodão, o fumo, o açúcar, o ouro e o vinho de Portugal.

Em 1801 Dalton estabelece sua importante lei das pressões parciais, que antecede a sua teoria Atômica. Na introdução desse trabalho Dalton informa porque escolheu este tema de trabalho: "The object of the present Essay is to determine the utmost force that certain vapours, as that from water, can exert at different temperatures. The importance hitherto attached to this enquiry has arisen chiefly from the consideration of steam as a mechanical agent". É da questão das diferentes solubilidades dos gases na água que Dalton vai intuir sua teoria atômica. Mas, então, o dinamismo econômico de Manchester, não *condiciona* o pensamento de Dalton?

Os Quakers, aos quais Dalton pertencia, são os mais progressistas das frações protestantes, e também dos mais ligados à produção capitalista. Pacifistas, cuidadosos, parcimoniosos, frugais. Dalton conservava um diário de laboratório minucioso, onde anotava observações meteorológicas por mais de cinquenta anos, até seu último dia de vida. Num bombardeio aéreo em 1940 um incêndio destruiu os arquivos de Dalton na Literary and Philosophical Society de Manchester. Mas já em 1896 Henry Enfield Roscoe, que fora aluno dileto de Bunsen, e Arthur Harden, que se tornaria bioquímico eminente, tinham analisado o conjunto dos manuscritos de Dalton e publicado suas conclusões em "A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory".

A primeira referência à teoria atômica química está contida num trabalho apresentado por Dalton em 21 de outubro de 1803 à Literary and Philosophical Society e intitulado "Theory of the Absorption of Gases by Water". Quase no fim do trabalho Dalton escreveu "Why does water not admit its bulk of every gas alike? This question I have duly considered and though I am not yet able to satisfy myself completely, I am nearly persuaded that the circumstance depends upon the weight and number of the ultimate particles of the several gases... An enquiry into the relative weights of the ultimate particles of bodies is a subject, as far as I

know, entirely new: I have lately been prosecuting this enquiry with remarkable success. The principle cannot be entered upon in this paper, but I shall just subjoin the results". Segue-se uma "Tabela dos pesos relativos das partículas últimas de corpos gasosos e outros". Aquele "The principle cannot be entered upon in this paper" tem sido exaustivamente discutido pelos historiadores. Pois naquela tabela está contida, por implicação, as leis da combinação química: a das proporções fixas, a das proporções múltiplas, a dos equivalentes, de fato, toda teoria da composição química da matéria. Os químicos perceberam de imediato a importância das idéias de Dalton, e se apoderaram do seu pensamento.

Em 1804 Dr. Thomas Thomson, um químico que Berzelius achava um analista execrável, visitou Dalton em Manchester e se inteirou da teoria. Percebeu sua enorme importância para a Química e, em 1807 escreveu um livro, "A System of Chemistry", no qual a teoria de Dalton é apresentada pela primeira vez fora do círculo de Manchester. Thomson exemplifica a lei das proporções múltiplas com o caso das duas séries de oxalatos, uma delas contendo, para o mesmo peso do metal, o duplo peso do ácido oxálico contido no outro. Pouco depois W.H. Wollaston apresentou seu trabalho sobre "Super-acid and sub-acid Salts", onde analisa as duas séries de oxalatos, carbonatos e sulfatos nas quais um mesmo peso do metal está combinado com um dado peso de ácido, ou com um múltiplo inteiro desse peso. Wollaston acrescentou que, tendo descoberto essas relações, era seu desejo "to have pursued the subject with hope of discovering the cause to which so regular a relation might be ascribed", mas que a publicação das idéias de Dalton por Thomson tornara supérfluo esse esforço.

Em 1807 Dalton fez conferências em Glasgow e Edinburgh, com uma repercussão tão favorável que decidiu escrever um livro, "A New System of Chemical Philosophy" finalmente publicado em junho de 1808. Sua teoria atômica aparece então, sucinta mas completa. É postulada a existência de átomos indestrutíveis, diferentes para cada elemento químico, inclusive diferentes em pesos, cujos valores relativos podem ser obtidos da análise química suplementada com algumas regras de combinação que Dalton anuncia. Todas as leis das proporções químicas seguem-se da teoria e Dalton obtém as primeiras fórmulas químicas, com uma notação própria em que cada átomo é representado por círculos com diferentes símbolos e significando diferentes pesos atômicos. Por exemplo, a análise química mostra que na composição da água entram 1 parte de hidrogênio para 8 partes de oxigênio. *Supondo* que a água é um composto binário (no sentido de Dalton) sua fórmula é $\text{OO}(\text{O} = \text{H}, \text{O} = \text{O})$ e portanto os pesos atômicos relativos do hidrogênio e oxigênio aparecem como 1 e 8, respectivamente.

Com essas limitações, que só desaparecem definitivamente com Cannizzaro em 1856, a teoria atômica dá uma enorme impulsão à Química. Todo o edifício da Química Orgânica, a partir de Kekulé (1858) foi construído sobre suas bases. Em breve a indústria química dos corantes, dos fármacos e dos explosivos, notadamente na Alemanha, tornou-se mais dinâmica do que as velhas indústrias de Man-

chester. Ao se começar a escrever a história da teoria atômica foram esquecidas suas origens, a sequência de idéias foi invertida. Foi o próprio Thomas Thomson que iniciou esse processo, em 1830, com Dalton vivo e ativo: "Mr. Dalton informed me that the atomic theory first occurred to him during his investigations of olefiant gas and carburetted hydrogen gases, at that time imperfectly understood, and the constitution of which was first fully developed by Mr. Dalton himself. It was obvious... that the constituents of both were carbon and hydrogen, and nothing else. He found further, that if we reckon the carbon in each the same, then carburatted hydrogen gas contains exactly as much hydrogen as olefiant gas does. This determined him to state the rations os these constituents in numbers, and consider the olefiant gas as a compound of one atom of carbon and one atom of hydrogen, and carburetted hydrogen of one atom of carbon and two atoms of hydrogen. The idea thus conceived was applied to carbonic oxide, water, ammonia, etc., and numbers representing the atomic weights of oxygen, azote, etc., *deduced*".

Assim começou a interpretação *dedutiva* da teoria atômica, que, ademais, seria originária de problemas de química analítica. Na realidade a teoria de Dalton serviu bem a Química, mas suas origens estavam mais relacionadas com os ventos do Atlântico e com a força motriz do vapor, do que com os problemas da análise química; sua gênese, de-

corrente mais da intuição científica do seu autor do que de deduções rigorosas.

REFERÊNCIAS

- 1 Greenaway, F.; "John Dalton and the Atom", Cornell University Press (1966) p. 231.
- 2 Rheinboldt, H.; "Balança e Pesagens na Época Preclássica da Química", *Seleta Química* (1945) 3.
- 3 Escrevi essas linhas num momento de recordação dos meus anos de estudante em São Paulo, na década de 40. Heinrich Rheinboldt (1891-1955), notável químico inorgânico e historiador da Química, foi o criador e primeiro diretor do Instituto de Química da USP e uma influência marcante na Química brasileira.
- 4 Roscoe, H.E.; Harden A.; "A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory", London (1986).
- 5 Em muitos livros de texto a teoria de Dalton continua sendo ensinada como um exemplo do *método dedutivo*, quando na realidade sua gênese foi uma vitória da *intuição científica*.
- 6 Rheinboldt também escreveu uma pequena mas admirável nota biográfica desse atormentado químico alemão (ref.(2) p. 119-126).

HISTÓRIAS DA QUÍMICA

O SEGUNDO PRINCÍPIO DA TERMODINÂMICA E O DEMÔNIO DE MAXWELL – UMA VISÃO HISTÓRICA

Breno Marques da Silva* e Artur de Jesus Motheo

*Instituto de Física e Química de São Carlos – USP;
13560 – São Carlos (SP).*

(recebido em 20/02/87)

ABSTRACT

The story of the Maxwell's demon has been rarely used in the teaching of thermodynamics, and in addition to it, there is also very few literature about the subject, what unfortunately represents a great fault. The knowledge of this story is extremely necessary in order to have a good understanding of the concept of entropy and of the second law of thermodynamics.

The aim of this present paper is to improve this situation. This work is a historical review of the "Maxwell's demon" paradox.

INTRODUÇÃO

A ciência que estuda as transformações térmicas e as conversões recíprocas de calor em trabalho, a termodinâmica, conta com alguns princípios que possibilitam a proposição de todo um sistema de leis.

O primeiro princípio da termodinâmica simplesmente estabelece que, na conversão de calor em trabalho, existe uma relação quantitativa definida entre o calor convertido e o trabalho realizado, mas nada esclarece sobre a máxima quantidade de trabalho que pode ser obtida a partir de uma dada quantidade de calor. A resposta a essa questão é fornecida pelo segundo princípio da termodinâmica. De fato, ele trata da evolução das transformações em sistemas isolados, evolução esta que invariavelmente tem um sentido pre-

* Endereço Permanente: Departamento de Química – Universidade Federal de Ouro Preto; 35400 – Ouro Preto (MG).