

Roberto Duarte da Silva (1837-1889)

Ana Carneiro
Bernardo J. Herold



Roberto Duarte da Silva nasceu em 1837, em Santo Antão, Cabo Verde. Após a perda do pai aos 14 anos, foi admitido como aprendiz no estabelecimento de um velho boticário. Veio depois para Lisboa a fim de completar a sua aprendizagem na conhecida *Farmácia Azevedo*. Ao mesmo tempo, estudou e formou-se na Escola de Farmácia de Lisboa.

Ao completar os 20 anos, foi enviado para Macau para montar uma farmácia, na mesma altura em que o Governo enviou para essa cidade um navio com um importante contingente militar. Dois anos mais tarde, em consequência do colapso do comércio de Macau, causa-

da pela concorrência da recém-fundada cidade de Hong-Kong, Silva acompanhou o êxodo da maioria dos comerciantes macaenses, e abriu uma farmácia por sua conta, em Hong Kong. O negócio correu-lhe bem. No final dos anos de 1850, com o reacender da chamada 2ª Guerra do Ópio, a França e a Grã-Bretanha enviaram um corpo expedicionário à China que viria a tomar Pequim em 1860 e a destruir o Palácio de Verão, onde o Imperador se tinha refugiado. Silva foi nomeada fornecedor oficial dos militares franceses. Em resultado destes contactos, começa a sentir-se atraído por França pelo que decide ir viver para Paris, em 1862.

Na capital francesa, frequentou os cursos de química de Adolphe Wurtz, Henri Sainte-Claire Deville, Marcelin Berthelot e de Jérôme Balard. Depois de se licenciar em física, torna-se discípulo de Wurtz, em 1863, publicando o seu primeiro artigo científico, em 1867. Todavia, Silva nunca se doutorou. No laboratório de Wurtz, estabelece relações de amizade com Charles Friedel, um dos mais dedicados discípulos de Wurtz, com Philippe de Clermont e o americano James Mason Crafts.

A Guerra Franco-Prussiana (1870-1871) surpreende Silva em Londres, onde fora melhorar os seus conhecimentos de inglês e visitar laboratórios de investigação. Com Crafts, realizou investigações no laboratório de Alexander W. Williamson, antigo colega de Wurtz no laboratório de Justus von Liebig, em Giessen. Quando toma conhecimento da invasão prussiana e do cerco de Paris, resolve regressar à cidade luz. É então que os seus colegas o aconselham a deixar o país.

Após a guerra, Silva regressa a França, mas desta vez é surpreendido pelos tumultos da Comuna de Paris (1871). Quando consegue finalmente entrar na cidade, começa a trabalhar no laboratório de Friedel, na *Ecole des Mines*. Trabalharam juntos entre 1871 e 1873, mas colaboraram até 1881.

Nesta altura, Silva debate-se com problemas financeiros, mas graças à ajuda de Friedel e ao patrocínio de Jean-Baptiste André Dumas, é nomeado *chef de travaux de chimie analytique* na *Ecole Centrale des Arts et Manufactures*, em substituição de Félix le Blanc.

A *Ecole Centrale* era uma escola técnica, que tinha sido criada por Dumas no quadro das políticas do Segundo Império (1852-1870), orientadas para a promoção do desenvolvimento técnico da indústria e da agricultura. Nesta escola, Silva iniciou cursos experimentais, imprimindo uma orientação prática sem precedentes ao ensino da química.

Em 1882, é criada em França a primeira escola superior de engenharia industrial, a *Ecole Municipale de Chime et Physique Industrielles de la Ville Paris*. A reputação de Silva levou à sua nomeação para o lugar de professor de química analítica nesta escola, cargo que acumulou com o de professor na *Ecole Centrale*.

Silva visitava com alguma frequência laboratórios no estrangeiro com o intuito de observar métodos que depois usava nas suas aulas prática de química analítica. Destas viagens, deixou um único relatório relativo à visita ao laboratório de Bunsen, em Heidelberg, em 1882. Silva descreve o laboratório de Bunsen, em especial os vários dispositivos e métodos analíticos inventados por este químico alemão. Entre eles, o bico de Bunsen e as suas aplicações analíticas deixam Silva maravilhado.

Na comunidade química francesa, Silva alcançou algumas posições de relevo, especialmente se tivermos em conta as suas origens. Foi eleito vice-presidente da *Société Chimique*, em 1885, e, dois anos depois, presidente; foi membro da *Association Française pour l'Avancement des Sciences*, criada em 1872, no rescaldo da Guerra Franco-Prussiana, sendo eleito secretário da mesma, entre 1875 e 1877, e presidente da secção de Química, em 1886. Em 1876, foi eleito correspondente da Real Academia das Ciências de Lisboa, e membro honorário da Sociedade Pharmaceutica Luzitana.

Entre os vários prémios foi-lhe atribuído o Jecker Prize da *Académie de Sciences* de Paris, em 1885, pelas suas investigações em química orgânica. Ele e Crafts foram os únicos estrangeiros galardoados com este prémio, entre 1859 e 1885.

Silva requereu a nacionalidade francesa, possivelmente porque decidira desenvolver a sua carreira em França, mas desconhece-se a data da sua mudança de nacionalidade. Em sinal de gratidão para com o país de acolhimento, em 1884, fez um testamento em que doou a sua biblioteca e outros bens à *Société Chimique*.

Silva faleceu a 8 de Fevereiro de 1889, sendo sepultado no cemitério de Montparnasse, em Paris.

Contribuições científicas

No início de carreira, Silva dedicou-se ao estudo das amilaminas. Seguindo o procedimento de Wurtz, decompôs o que chamou os "*cyanate et cyanurate de amylo*" com hidróxido de potássio, e diz ter obtido uma mistura de três aminas que separou por destilação fraccionada. Segundo Friedel, antes deste trabalho, a obtenção de aminas secundárias e terciárias nesta reacção tinha escapado aos químicos. Não é fácil dizer com exactidão quais os compostos que Silva tinha em mãos, porque o reagente de partida era um álcool amílico obtido por fermentação, consistindo principalmente de 2-metilbutanol e vários dos seus isómeros. Segundo um procedimento de Wurtz, os álcoois presentes na mistura que Silva denominou (tal como hoje denominaríamos) "*alcool amylique*" eram esterificados com ácido sulfúrico e neutralizados. A mistura de sulfatos alquílicos de potássio seriam sujeitos, quer a uma reacção com cianato de potássio, dando uma mistura de isocianatos de [C₅]-alquilo (que tanto Friedel na biografia de Silva e o próprio, ignorando a isomeria de cianatos e isocianatos, denominavam "*cyanate de amylo*"), quer com "*cyanurate de potassium*" (sal tripotássico de 1,3,5-triazina-2,4,6-triona), dando uma mistura isomérica de 1,3,5-tri-[C₅]-alquil-1,3,5-triazina-2,4,6-trionas, que denominou "*cyanurate de amylo*". Em ambos os casos, da hidrólise alcalina resultou uma mistura de mono, di e tri-[C₅]-alquilaminas. A conclusão que Silva tirou de que tinha obtido, e separado umas das outras, mono, di e triamilaminas é correcta, se interpretarmos "*amylo*" como uma mistura de vários grupos alquilo com cinco átomos de carbono.

Seguidamente, Silva realizou experiências para obter propilamina, fazendo reagir iodeto de propilo com cianato de prata, seguida da reacção com a mistura de produtos assim obtidos, os quais denominou respectivamente "*cyanate*" (que hoje se chamaria isocianato) e "*cyanurate de propyle*" (1,3,5-tripropil-1,3,5-triazina-2,4,6-triona) com hidróxido de potássio. Concluiu que a propilamina assim obtida era diferente do seu isómero isopropilamina, preparada algum tempo antes por Armand Gautier, também discípulo de Wurtz. Silva também obteve e estudou o "*diisopropyle*" (2,3-dimetilbutano), a partir da reacção de sódio com iodeto de isopropilo. Executou também a reacção do cloro com iodeto de isopropilo. Um dos compostos obtidos (1-

cloro-2-iodopropano) por reacção com acetato de prata, em vez de produzir éster diacético que por saponificação daria glicol, produziu propileno.

Silva vai então para Londres e com Crafts preparou o óxido de trietilfosfina e estudou as suas propriedades. Depois de regressar a Paris, em conjunto com Friedel, investigou a série de compostos cuja estrutura contém três átomos de carbono, com o objectivo não só de provar a tetravalência do carbono, como também que as ligações entre os átomos de carbono numa cadeia permaneciam inalteradas no decurso das reacções químicas. Esta investigação estava ligada à confirmação das ideias avançadas por Kekulé e reflecte, por um lado, as afinidades existentes entre os programas de investigação de Wurtz e de Kekulé e, por outro, a resistência encontrada pela teoria dos tipos e pelo atomismo, em França.

Em 1858, Kekulé, partindo da teoria dos tipos e baseado em alguns exemplos, contribuiu decisivamente para a transição dos tipos para as estruturas, estabelecendo os fundamentos da representação dos compostos orgânicos ao enunciar dois princípios que governariam as transformações químicas: o primeiro estabelecia que, em reacções simples, só os átomos periféricos ou grupos sofrem mudanças, o esqueleto de carbono permanece imutável e o produto contém o mesmo número de átomos de carbono do reagente do qual derivou; o segundo princípio estabelecia que, em reacções nas quais há ruptura do esqueleto de carbono, originando-se produtos com menos átomos de carbono do que o reagente, os átomos de carbono dos fragmentos mantêm as mesmas ligações mútuas que tinham nos reagentes. Mais tarde, ambos os princípios convergiram num único conhecido pelo princípio da mudança estrutural mínima.

Nesta altura, Friedel e Silva pretendiam demonstrar através de exemplos simples não só o primeiro princípio de Kekulé, mas também que as formulas típicas descreviam bem as transformações dos compostos nas reacções e que o número de isómeros previstos por estas fórmulas eram confirmados por via experimental. Assim, da reacção entre o propileno e o iodeto de alilo obtiveram glicerina. Mais tarde, Silva preparou o 1,2-dicloropropano pela reacção do cloro com o propileno, preparado a partir da acetona via álcool isopropílico. Posteriormente, Silva e Friedel introduziram um terceiro átomo de cloro pela reacção com iodeto de cloro a 140°C, obtendo 1,2,3-tricloropropano que por hidrólise alcalina originou o glicerol. Deste modo, realizaram pela primeira vez a síntese total da "*glycerine*" (glicerol), e, ao mesmo tempo, provaram a identidade do propileno obtido a partir de diferentes reacções.

Uma outra investigação realizada por Friedel e Silva consistiu no estudo das reacções do pinacol – por eles denominado "*pinacone*" e do "*alcool pinacoliqne*", hoje designado 3,3-dimetilbutan-2-ol – que conduziu, mais tarde, à descoberta da transposição (rearranjo) do pinacol, uma violação clara ao princípio de Kekulé acima referido. Num artigo publicado em 1869, Friedel tinha mostrado que a transformação induzida por um ácido da "*pinacone*" (pinacol) em "*pinacoline*" (pinacolona) é um processo de desidratação, do mesmo modo que Wurtz tinha mostrado que a desidratação do etileno-glicol produzia o óxido de etileno (oxirano). Friedel pensara ter demonstrado que a pinacolona poderia ser oxidada por dicromato, dando dióxido de carbono e um isómero do ácido valérico, interpretação que veio a demonstrar-se ser incorrecta. Em 1873, Friedel e Silva sugeriram que, ao contrário do que ocorre com outros ácidos orgânicos, o ácido chamado "*acide pivalique*" não possuía o habitual grupo carboxilo, mas antes um grupo hidroxioxiranilo, e assim teria uma estrutura correspondente ao trimetiloxiranol.

Como foi recordado recentemente por Berson, foi o químico russo Alexander Butlerov quem resolveu este problema. Partindo da fórmula do pinacol que Friedel e Silva consideravam correcta (isto é, a correspondente ao 2,3-dimetilbutano-2,3-diol), com base na obtenção do pinacol pela redução da acetona com sódio, Butlerov questionou a necessidade de se admitir uma nova e única estrutura de ácido para o produto obtido da oxidação da pinacolona. Sugeriu então que o ácido piválico de Friedel e Silva era, no fim de contas, o ácido trimetil-acético. Para provar esta

hipótese, Butlerov sintetizou este composto a partir do trimetil-acetonitrilo, obtido da reacção do iodeto de *terc*-butilo com cianeto de mercúrio (2+), seguido de hidrólise. No entanto, Butlerov levou mais longe as suas conclusões e afirmou que a reacção do pinacol numa solução ácida implicava uma “transposição do esqueleto de carbono” e desidratação. De acordo com a sua tese a estrutura da pinacolona ficou estabelecida como a correspondente à 3,3-dimetilbutan-2-ona.

Friedel e Silva discordaram de Butlerov, mas este viria a confirmar a sua hipótese. Em 1874, sintetizou a pinacolona a partir do ácido trimetilacético, pela reacção de cloreto de trimetilacetilo com dimetilzinco. Com este trabalho, Friedel e Silva renderam-se e, apesar de não existirem meios para verificar cabalmente e prever transposições (rearranjos) moleculares, o tempo veio dar razão a Butlerov.

Todavia, na comunidade química, a regra de Kekulé respeitante à persistência do esqueleto de carbono no decurso de reacções químicas prevaleceu, pelo que a possibilidade de rearranjos levou algum tempo a ter uma aceitação generalizada.

Após a morte de Roberto Duarte da Silva foram encontrados diversos manuscritos de lições e notas pessoais que foram inicialmente organizadas por Ph. de Clermont. Este passou-as a R. Engel, sucessor de Silva na *Ecole Centrale*, que, dois anos mais tarde, editou com base neles o *Traité d'Analyse Chimique* cujo prefácio foi escrito por Friedel.

Publicações

- R. D. Silva, "Sur les ammoniaques composées à base de amyle," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 64 (1867), 1299 - 1302.
- R. D. Silva, "Sur quelques composés isopropyliques: succinate, benzoate, azotite et azotate d'isopropyle," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 69 (1869), 416 - 418.
- R. D. Silva, "Note sur la propylamine," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 69 (1869), 473 - 475.
- R. D. Silva; Ph. de Clermont, "Sur l'acide pyruvique," *Bulletin de la Société Chimique*, 11 (1869), 127
- R. D. Silva; J. M. Crafts, "Préparation et propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine," *Bulletin de la Société Chimique*, 16 (1871), 43 - 55
- Ch. Friedel; R. D. Silva, " Sur l'action du chlore sur divers corps de série C³ et sur les isomères de la trichlorhydrine," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 73 (1871), 955 - 958
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 73 (1871), 1379 - 1383
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur les isomères de la trichlorhydrine; reproduction de la glycérine," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 74 (1872), 805 - 809
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur un troisième propylène bichloré," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 75 (1872), 81 - 85.
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur un nouvel alcool tertiaire et sur une méthode de préparation d'une série d'alcools tertiaires," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 76 (1873), 226 - 230.
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur la production de l'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 76 (1873), 1545 - 1546.
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur la production de la glycérine en partant du propylène," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 76 (1873), 1594 - 1598

- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur un nouvelle isomère de l'acide valérianique," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 76 (1873), 48 -52.
- C. Friedel; R. D. Silva, "Réactions de la pinacone et de la pinacoline," *Bulletin de la Société Chimique*, 19 (1873), 98.
- C. Friedel; R. D. Silva "Alcool pinacolique et dérivés," *Bulletin de la Société Chimique*, 19 (1873), 146.
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "De l'action réductrice de l'acide iodhydrique à basses températures sur les éthers proprement dits et sur les éthers mixtes," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 81 (1875), 323 - 325.
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur la synthèse d'un diphénylpropane et sur un nouveau mode de formation du dibenzyle," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 89 (1879), 606 - 608.
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Sur la constitution de l'éther glycérique et sur un nouveau mode de formation du dibenzyle," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 93 (1881), 418 - 421.
- Ch. Friedel; R. D. Silva, "Action de l'acide iodhydrique sur le chloro-iodure de propylène et sur le chlorure d'isopropyle," *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences*, 93 (1881), 739 - 74
- R. D. Silva, "Investigações sobre a acção recíproca do acido iodhydrico e dos oxydos dos radicaes alcoolicos monoatomicos simples e mixtos", *Jornal de Sciencias Mathematicas Physicas e Naturaes*, 6 (1878), 168 - 174.
- R. D. Silva, "Memoria ácerca da constituição do ether glycerico e da transformação da glicerina em alcool propylico normal", *Jornal de Sciencias Mathematicas Physicas e Naturaes*, 9 (1884), 53 - 60.
- R. D. Silva, "Memoria sobre a acção do acido iodhydrico sobre o chloroiodeto de propilena e sobre o chloreto de isopropyla" *Jornal de Sciencias Mathematicas Physicas e Naturaes*, 9 (1884), 61 - 64.
- R. D. Silva, "Les laboratoires et l'enseignement pratique de la chimie", *Jornal de Sciencias Mathematicas Physicas e Naturaes*, 9 (1884), 153 - 158.
- R. D. Silva, "Rectificação a memoria ácerca da constituição do ether glycerico e da transformação da glicerina em alcool propylico normal", *Jornal de Sciencias Mathematicas Physicas e Naturaes*, 9 (1884), 210.
- R. D. Silva, *Traité d'Analyse Chimique* (editado por R. Engel), Paris, Masson, 1891.

Bibliografia

- J. A Berson, "What is a discovery? Carbon Skeletal Rearrangements as Counter-Examples to the Rule of Minimal Structural Change," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 24 (2002), 4655 - 4660.
- Ana Carneiro, "Adolphe Wurtz and the Atomism controversy," *Ambix*, 40 (1993), 75 - 95.
- Ana Carneiro, *The Research School of Chemistry of Adolph Wurtz, Paris, 1853-1884*, Unpublished PhD thesis, University of Kent, Canterbury, 1992
- F. Monteiro, "No primeiro centenário da morte de Roberto Duarte da Silva," *Terra Nova*, 156 (1889), 8.
- J. M. Almeida, "Catedrático e químico cabo-verdiano Roberto Duarte da Silva faleceu há 100 anos," *Voz di Povo*, 781(1989), , 5.
- Friedel, "Notice sur la vie et les travaux de R. D. Silva," *Bulletin de la Société Chimique de France*, 3 (1890), I - XIX.
- J. Harris; W. H. Brock, "From Giessen to Gower Street: towards a Biography of Alexander William Williamson (1824-1904)," *Annals of Science*, 31 (1974), 95 - 130.

- H. Copaux, ed., *Cinquante années de science appliquée à l'industrie, 1882-1932*, Paris, 1932.
- Bernardo J. Herold; Ana Carneiro, "Portuguese Organic Chemists in the 19th Century. The Failure to Develop a School in Portugal in spite of International Links", *Proceedings of the 4th International Conference on History of Chemistry, Communication in Chemistry in Europe across Borders and across Generations*, Budapest, 3-7 Setembro de 2003 (no prelo).