

J. P. PEIXOTO ▪ J. V. GONÇALVES ▪ A. A. MARQUES DE ALMEIDA ▪ J. T. OLIVEIRA ▪ J. P. OSÓRIO ▪ R. CARVALHO ▪ L. ALBUQUERQUE ▪ R. RODRIGUES  
J. V. GOMES FERREIRA ▪ F. D. SANTOS ▪ A. J. ANDRADE DE GOUVEIA ▪ A. M. AMORIM DA COSTA ▪ B. J. HEROLD ▪ JOÃO L. L. C. OLIVEIRA CABRAL ▪ J. A. LEITÃO ▪ N. GRANDE ▪ J. C. DA COSTA ▪ A. RODRIGUES ▪ A. TORRES PEREIRA ▪ B. FERNANDES ▪ J. M. GIÃO T. RICO ▪ MILLER GUERRA ▪ M. PORTUGAL V. FERREIRA ▪ J. M. COTELHO NEIVA ▪ A. RIBEIRO ▪ M. TELLES ANTUNES  
F. C. GUERRA ▪ A. CORREIA ALVES ▪ F. CASTELO-BRANCO ▪ A. FERNANDES  
A. R. PINTO DA SILVA ▪ C. M. L. BAETA NEVES ▪ A. X. CUNHA ▪ A. C. QUINTELA  
SUZANNE DAVEAU ▪ ORLANDO RIBEIRO ▪ J. E. MENDES FERRÃO ▪ ILÍDIO AMARAL ▪ O. TEOTÓNIO DE ALMEIDA ▪ F. GUERRA ▪ ALLEN G. DEBUS  
WILLIAM R. SHEA ▪ A. IRIA ▪ F. R. DIAS AGUDO ▪ M. JACINTO NUNES

---

# HISTÓRIA E DESENVOLVIMENTO DA CIÊNCIA EM PORTUGAL

I VOLUME



---

PUBLICAÇÕES DO II CENTENÁRIO DA ACADEMIA DAS CIÊNCIAS DE LISBOA  
LISBOA • 1986



## HISTÓRIA DA ANÁLISE QUÍMICA NO PORTO

JOÃO L.L.C. OLIVEIRA CABRAL \*

### SUMMARY

Before the 19th Century there were no detectable studies of Chemistry in Porto, at least at any higher level.

Only in 1818 at the Real Academia da Marinha e Commercio do Porto a professor was appointed to the chair of Agriculture, in which some notions of Chemistry were included.

In 1837 the Real Academia da Marinha e Commercio do Porto was replaced by the Academia Polytechnica and a professor appointed to a new chair: «Chimica, Artes Chímicas e Lavra de Minas».

The type of studies at the Academia Polytechnica was completely reorganized and improved in 1885. One of the most relevant changes was the division of the chair of Chemistry into two, «Inorganic Chemistry» and «Organic and Analytical Chemistry», as well as the appointment of their respective professors.

The period between 1837 and 1885 saw the real advent of Analytical Chemistry in Porto. The qualitative and quantitative analyses of lead, copper and zinc in potable waters and fermented beverages were carried out, as well as the detection of fluorine in some mineral waters. Several articles and monographs on these subjects were published at that time.

From 1885 until well into the 20th Century, under the strong leadership and drive of Ferreira da Silva, Analytical Chemistry in Porto became outstanding, both nationally and internationally, and acquired well-deserved fame and recognition.

Ferreira da Silva and his collaborators, either at the Academia Polytechnica or at the Laboratorio Municipal, studied a wide variety of analytical problems, ranging from the complete analyses of more than twenty mineral waters from as many sources, toxicological analyses of alkaloids (e.g., the famous case of Urbino de Freitas) and inorganic poisons, to the suspect addition of harmful substances

\* Laboratório Ferreira da Silva, Faculdade de Ciências, Porto.



to foods and drinks (e.g., salycilation of wines). In the course of these studies, Ferreira da Silva discovered new methods, including two new reactions for alkaloids that were given his name, corrected errors in previously established methods, and published more than fifty monographs and scientific articles, both in national and international journals.

The history of Analytical Chemistry in Porto in the 19th and early 20th Centuries is almost exclusively the history of the achievements of Ferreira da Silva and his collaborators.

## 1. INTRODUÇÃO

A história da Química e da Análise Química no Porto estão indissoluvelmente ligadas à criação de estudos superiores nesta Cidade e à sua evolução no decurso do tempo.

Segundo Magalhães Basto [1], citando Cardoso Machado, os estudos superiores no Porto iniciaram-se em 1762, com a fundação da Aula de Náutica. Quarenta e um anos mais tarde, em 1803, a Aula de Náutica foi extinta e substituída pela Academia Real da Marinha e Comércio, onde foi criado um Curso de Agricultura. Só, porém, em 1818 é que foi nomeado lente desse curso o Dr. Agostinho Albano da Silveira Pinto, em que «algumas noções de chimica eram dadas subsidiariamente aos alumnos que cursavam a aula de agricultura da Real Academia de Marinha e Commercio da cidade do Porto, mas não havia nem curso nem laboratório especial» [2]. Esse curso foi extinto em 1829, mas reinstituído por decreto de 19 de Outubro de 1836, onde o quadro provisório da Real Academia de Marinha e Comércio compreendia um lente e um substituto da cadeira de botânica e agricultura.

Poucos meses passados, em 13 de Janeiro de 1837, a Real Academia de Marinha e Comércio foi transformada na Academia Politécnica do Porto, na qual era criada a cadeira de «Química, Artes químicas e lavra de Minas» [3], a 9.<sup>a</sup> Cadeira. Por deliberação do Conselho Académico, as matérias desta cadeira «eram distribuídas em três partes: química mineral, química vegetal e química animal, indicando-se a aplicação da química às artes segundo a natureza das substâncias nela empregadas» [3].

Só em 1883, por iniciativa de Ferreira da Silva, foi esta cadeira desdobrada em duas, uma de Química Inorgânica e outra de Química Orgânica e Analítica, iniciando-se, assim, o estudo de Química Analítica

como disciplina autónoma. Note-se, porém, que em 1879 já Ferreira da Silva tinha tomado a iniciativa de criar um curso de Química Prática, inteiramente gratuito para os alunos, onde predominavam trabalhos de análise química.

Tanto para este curso como, mais tarde (1883), para o Laboratório Químico da Academia Politécnica do Porto, Ferreira da Silva propôs e conseguiu fazer aprovar regulamentos perfeitamente modelares, não só para a época mas também até aplicáveis actualmente, com as devidas adaptações. Tem, pelo menos, inteira actualidade e escassez das dotações e de espaço, o que parece ser um mal endémico no nosso País.

No que diz respeito a ensino, há dois aspectos notáveis [3]:

- 1.º — Os trabalhos em geral eram distribuídos a turmas de *quatro* alunos;
- 2.º — Os alunos que desejassem exercitar-se em análise química solicitavam e obtinham licença do Director para praticar no Laboratório, fora dos dias designados pelo professor.

Parece, pois, haver uma certa razão em se falar nos «bons velhos tempos».

Até à reforma de 1885 havia no quadro unicamente um professor de Química. Pelo desdobramento da cadeira, e a partir dessa época, passou a haver dois professores, um para Química Orgânica e Analítica (Ferreira da Silva) e outro para Química Inorgânica (José Diogo Arroyo), situação que se manteve até 1901.

De acordo com Alberto de Aguiar [4], até ao fim do século XIX podem definir-se três períodos na história da química portuense:

- 1.º Período — *Até 1837*, que se pode chamar o da *extensão da Química*;
- 2.º Período — *De 1837 a 1885*, o da *instituição do ensino* químico oficial;
- 3.º Período — *A partir de 1885*, o período do *aperfeiçoamento e apogeu*, que com mais propriedade se pode chamar o *período de Ferreira da Silva*.

Praticamente coincidente com o 3.º Período, funda-se no Porto o Laboratório Municipal de Química, inaugurado em 1884 e extinto em 1907, por infeliz decisão da Câmara Municipal do Porto. Neste Labo-



ratório, sempre sob a direcção de Ferreira da Silva, realizou-se um trabalho notável, quer no aspecto de autêntica extensão universitária quer no aspecto do que, hoje, se chama «serviços à comunidade». Eram, de facto, verdadeiros serviços, de elevadíssimo nível, com profundos reflexos nos campos da ciência, da jurisprudência e da economia. A simbiose, realizada por Ferreira da Silva, entre o Laboratório Químico da Academia Politécnica e o Laboratório Municipal foi a origem e a causa do apogeu da Química no Porto, até ao fim do século passado.

Aliás, no decurso desse século houve duas tentativas, goradas, para se extinguir ou subalternizar a Academia Politécnica. A primeira, em 1854, resultou da apresentação dum «Projecto de Lei» na Câmara dos Deputados, por Oliveira Pimentel, que não foi avante graças à brilhante defesa de Parada Leitão. Em 1863, pretendeu-se fazer reviver o célebre Projecto, mas a reacção da Academia e da população do Porto foi tal que nunca mais se voltou a falar no caso.

Há, por vezes, uma certa tendência a minimizar a importância da análise química na História e Desenvolvimento da Química. Tal tendência carece de fundamento, como se pode comprovar pelas palavras de Aaron J. Ihde [5], que a seguir se transcrevem:

«It is not incorrect to ascribe to analytical chemistry a position of primary importance since only through chemical analysis can matter in its variety of forms be dealt with intelligently. The stimulus given to chemistry by new analytical approaches, either qualitative or quantitative, has been repeatedly observed. In general, however, analytical chemistry has never achieved recognition in keeping with its importance because the application of new techniques has resulted in new descriptive or theoretical knowledge that completely overshadows the technique which made the knowledge possible. Furthermore, in the unspecialized eras thus far discussed, the analyst not only invented his procedures, but drew sweeping conclusions from their results. Although their superiority as analysts made certain chemists stand out, nearly every chemist had a certain competence in the field.

Throughout the development of analytical chemistry, three objectives — speed, selectivity, and sensitivity — have been uppermost in the minds of chemists in designing new methods and improving old ones. Ideally, an analytical method is most useful when it combines all three of these objectives; but in practice, one or even two may be sacrificed when the third must be given unusual emphasis. For example, in industrial analysis the need to obtain results without delay may dictate the

use of methods not noted for their sensitivity. In toxicological analysis the ability to detect a poison in quantities of less than 1 part per million may be of primary importance. The purpose of the analysis frequently determines the choice of method. However, the objective of the analytical chemist is to improve the tools which the chemist uses; and he accomplishes this most satisfactorily when he can work for all three objectives simultaneously».

Quem conhecer a vida e a obra de Ferreira da Silva até poderá imaginar que o autor daquelas linhas se lhe queria referir.

## 2. ANÁLISE QUÍMICA ATÉ 1837

Durante este período, presume-se que, no Porto, o interesse pela análise química foi praticamente nulo, se não mesmo nulo. Não se deve estranhar tal facto se se atender a que se pode considerar que a análise química nasceu com Fresenius, entre 1841 e 1842, como ramo sistematizado da Química e com autonomia.

Aliás, como já atrás se referiu, só em 1818 é que entrou em funcionamento o Curso de Agricultura. Tem-se conhecimento [4] que o seu lente, o Dr. Agostinho Albano de Silveira Pinto, publicou, em 1827, um livro, intitulado *Primeiras linhas de chimica e botanica, coordenadas para uso dos alumnos que frequentam a aula d'Agricultura da Real Academia de Marinha e Commercio da cidade do Porto*. Por não se ter tido acesso a esse livro, desconhece-se se nele são abordados temas de análise química.

Dado, porém, que este curso teve uma vida atribulada e que não se encontrou qualquer outra referência, mesmo sobre Química em geral, nada deve ter havido sobre análise química com o mínimo de significado.

## 3. ANÁLISE QUÍMICA ENTRE 1837 E 1885

Em 1837, com a criação da Academia Polytechnica, iniciou-se o ensino da Química no Porto. Entre as onze cadeiras que constituíam o elenco da Academia figurava a «Chimica, Artes Chimicas e Lavra de Minas» (9.<sup>a</sup> cadeira). Os programas eram distribuídos em três partes: química mineral, química vegetal e química animal. As duas primeiras



épocas do ano eram, em geral, destinados à Química Inorgânica e a terceira à Química Orgânica, não havendo curso especial de Química Analítica.

O primeiro professor catedrático da cadeira de Química foi Joaquim de Santa Clara de Souza Pinto, que não se dedicou à análise química. Sucedeu-lhe, em 1872, Antonio Luiz Ferreira Girão, que exerceu esse cargo até 1876, data do seu falecimento, e que já era professor substituto da Academia Polytechnica desde 1859. Ferreira Girão dedicou-se, já, a estudos de análise química.

Nas palavras de Ferreira da Silva [2], «como chimico, soube tirar proveito dos recursos que então tinha o laboratorio de que era director para estudar e submeter à prova da experiencia os melhores processos para determinar a existencia do cobre, chumbo e zinco na agua e nas medidas (?) fermentadas, e fazer o doseamento d'esses metaes nos mesmos liquidos: resume esses estudos numa bella monographia que escreveu sobre o assumpto, intitulada — *Ensaio chimicos applicados à procura e doseamento dos compostos de chumbo, de cobre e de zinco nas aguas potaveis e bebidas fermentadas; seguidos de varias experiencias e analyses*. Este trabalho é, por assim dizer, a continuação das experiências que anteriormente tinha feito com o fim de verificar se o chumbo se poderia empregar sem inconveniente para canalisar as aguas que abastecem a cidade do Porto; questão esta sobre a qual depois chamou a atenção da Camara Municipal da mesma cidade, n'uma carta que foi impressa, com o titulo — *Da acção da agua sobre os encanamentos de chumbo, carta dirigida à exc.<sup>ma</sup> Camara Municipal do Porto*».

A Ferreira Girão sucedeu, em 1877, Ferreira da Silva, após concurso de provas públicas. Não é exagero afirmar-se que foi a partir dessa data que se iniciou o estudo sério da Química (e, como é natural, da análise química) na cidade do Porto. Logo em 1879, como já se mencionou, Ferreira da Silva propôs e conseguiu ver aprovado um curso gratuito de química prática, praticamente um curso de análise química.

Talvez por influência dos trabalhos anteriores de Ferreira Girão, surgem neste período os dois primeiros trabalhos de Ferreira da Silva focando problemas de análise química: *Aguas, teorias chimicas e As aguas do Rio Souza e os mananciais e fontes da cidade do Porto*. O segundo é «trabalho de alta responsabilidade e sobre que ainda hoje assenta o abastecimento hídrico do Pôrto» [4].

Neste mesmo período são, ainda, de citar os trabalhos de Adolfo de Sousa Reis, professor e director do Instituto Industrial e Comercial. «Analista muito meticoloso e espírito inventivo, deve-se a êle a primeira investigação do flúor nas águas minerais portuguesas feita sobre a água do Gerez, cuja análise completa realizou sozinho com um rigor largamente apreciado e ainda não excedido, tendo especialmente em conta as condições e a época em que fez este exame, anterior a 1885» [4].

Nos estudos sobre a água do Rio Sousa [6], feitos a convite da Câmara Municipal do Porto, com base em recomendações do Engenheiro Eugène Henry Gavand [7], Ferreira da Silva realizou análises qualitativas e quantitativas de amostras de água daquele rio, colhidas em locais aos quais já não chegavam as marés, e comparou os resultados com os de trinta e sete fontes do Porto, particularmente quanto à dureza. Alguns dos métodos qualitativos e quantitativos usados por Ferreira da Silva ainda hoje são empregados, embora a terminologia actual seja bastante diferente.

Desde essa época até ao presente, a cidade do Porto e municípios vizinhos são parcialmente abastecidos por água do Sousa.

#### 4. ANÁLISE QUÍMICA DE 1885 A 1900

Este período é o do apogeu da química portuense no século passado, tendo Ferreira da Silva sido o seu representante máximo. Pode-se, com propriedade, chamar-lhe o *período de Ferreira da Silva*.

O início deste período é assinalado por dois acontecimentos da maior importância:

- 1.º — A inauguração, em 1884, do Laboratorio Municipal de Chimica do Porto, sob a direcção de Ferreira da Silva;
- 2.º — A lei de 21 de Julho de 1885, da iniciativa de Wenceslau de Lima, que reorganizava os estudos da Academia.

Em consequência desta reforma, passou a haver duas cadeiras de Química:

- 1.ª — A 7.ª cadeira, de que foi primeiro professor José Diogo Arroyo, era intitulada Química Inorgânica e compreendia dois cursos: Química Inorgânica Gral, com três lições semanais de duas



horas; Química Inorgânica Industrial, com uma lição semanal, também de duas horas;

- 2.<sup>a</sup> — A 8.<sup>a</sup> cadeira, confiada a Ferreira da Silva, designava-se Química Orgânica e Analítica e abrangia três cursos diversos: Química Orgânica Geral e Química Biológica, com duas lições semanais; Química Analítica, com uma lição; Química Orgânica Industrial, também com uma lição.

Além destes, havia um curso de Análise Química Comercial, com uma lição por semana, inteiramente prático, destinado aos alunos que seguiam o Curso Superior de Comércio.

Como textos de apoio aos cursos que regia, Ferreira da Silva publicou vários livros:

- *Química Mineral* (1.<sup>o</sup> tomo do «Tratado de Química Elementar»), Porto, 1884;
- *Química Orgânica* (2.<sup>o</sup> tomo do «Tratado de Química Elementar»), Porto, 1888;
- *Rudimentos de Química Analítica*, Porto, 1893;
- *Primeiros Elementos de Química Analítica*, 1.<sup>o</sup> volume — Análise Qualitativa, Porto, 1895;
- *Primeiros Elementos de Análise Química Quantitativa* (destinado especialmente aos candidatos aos lugares de químicos de Laboratórios municipais), Porto, 1897;

livros de que se publicaram várias edições, correctas, revistas e ampliadas, por vezes com alterações dos títulos.

A partir de 1885, Ferreira da Silva teve à sua responsabilidade o laboratório químico da Academia e o Municipal. Desde então, «vive para os dois laboratórios e pelos dois distribui a sua fecunda e admirada actividade. Como todo o crente e apaixonado, só pensa em elevá-los, em exaltá-los para a ciência e em explorar ao máximo o seu rendimento científico. O da Academia servirá ao ensino e incutirá nos alunos, a uns o amor pela ciência basilar da vida, preparando-os para a compreensão dos seus fenómenos, a outros a técnica indispensável às aplicações industriais ou mineralógicas a que se destinam. O do Município votar-se há a servir a higiene do Pôrto, a estudar as múltiplas questões

químicas que interessam a sua existência colectiva e a criar uma Escola prática de aplicação química» [4].

Pereira Salgado, discípulo de Ferreira da Silva, refere-se-lhe em termos quase idênticos: «A grande actividade de Ferreira da Silva na Academia Politécnica e seu Laboratório, mais se salientou no novo cargo ao qual se entregou com toda a alma. Foi no Laboratório Municipal, desde a abertura a público em 1884 até meados de 1907, em que foi encerrado, que realizou todos os numerosos trabalhos de aplicação química: bromatológica, sanitária, hidrológica, toxicológica e médico-legal, comercial, agrícola, etc., os quais adicionados aos do ensino e ao exercício do magistério, constituem a sua formidável e imorredoura obra» [3].

A partir de 1885, torna-se impossível distinguir entre trabalhos saídos do Laboratório da Academia e do Laboratório Municipal, pois ambos eram regidos pela sábia batuta do mesmo Mestre, que parece não ter feito qualquer distinção.

Entre 1881 e 1900, Ferreira da Silva publicou mais de vinte e cinco trabalhos em diversos domínios da análise química, incluindo duas reacções novas, por ele descobertas e a que foi tribuído, mesmo internacionalmente, o seu nome.

Seria fastidioso enumerar todos esses trabalhos e fazer uma descrição, mesmo sucinta, do seu conteúdo. Por isso, focar-se-á a atenção só em três aspectos: a análise de águas e dois casos célebres, o caso Urbino de Freitas e a salicilagem dos vinhos. Estes foram casos bastante polémicos e divulgados; Ferreira da Silva chegou a ser fortemente atacado mas, graças à impecável qualidade do seu trabalho e ao vigor da sua defesa, Ferreira da Silva não só saiu vitorioso mas também granjeou merecida celebridade.

## 5. ANÁLISE DE AGUAS ENTRE 1881 E 1900

O primeiro trabalho realizado neste domínio por Ferreira da Silva foi o da análise da água do rio Sousa, já atrás referido [6].

«Outro terreno analítico largamente lavrado e explorado pelo Laboratório Municipal de Química do Pôrto, foi o das águas minero-medicinais, filão riquíssimo de Portugal, nomeadamente no Norte pela rica e emaranhada orografia do seu solo e cujas determinações analíticas



foram durante muitos anos quasi exclusivamente realizadas no Laboratório da Escola Politécnica pelos mestres da química Vila Maior, Dr. Lourenço e José Júlio Rodrigues e posteriormente no Laboratório da Universidade de Coimbra pelo seu preparador Santos e Silva.

Foi em 1896 que o Laboratório Municipal realizou com êxito a primeira análise deste género, descrita no relatório *Memória e estudo químico sobre as águas minerais e potáveis do Moledo* e que seria a primeira nos anais da química portuense se não fôra a primazia da análise das águas do Gerez feita 10 anos antes, pelo Prof. Sousa Reis, nas condições memoráveis a que já nos referimos.

O êxito foi grande e a despeito das despesas analíticas serem superiores no Porto, desloca-se para êle a pesquisa química hidromineral, representada até à extinção do Laboratório pelas análises completas das águas do Moledo, Entre-os-Rios (Torre), Monção, Caldas da Saúde, Vidago (Campilho), Moura, Canavezes, Vidago n.º 2, Valadares, Romanas, Sabroso, Unhais da Serra e ainda por vários reconhecimentos analíticos como Alfaião, Carvalhal, Covelinhas, Doções, Fonte Santa (Almeida), Ramalhoso, S. Gemil, Taipas, etc., etc.

Este serviço, quasi monopolizado no Porto mercê do rigor analítico com que era feito e da fama científica de quem o subscrevia, foi desviado injustamente para Lisboa em 1915 e centralizado no Instituto Superior Técnico em detrimento dos Laboratórios de Coimbra e Porto e isto sem a menor consideração pelas regiões de maior densidade hidromineralógica tendo por centro o Porto cuja competência em tais trabalhos foi firmada brilhantemente por Ferreira da Silva e continuada por seus discípulos, nomeadamente o Dr. José Pereira Salgado» [4].

Sem comentar as últimas afirmações de Alberto de Aguiar, verifica-se que ele cometeu alguns lapsos. Assim, pode-se verificar que, já sete anos antes de 1896, Ferreira da Silva tinha publicado um trabalho sobre as águas minero-medicinais das Caldas da Saúde [8] e que o estudo das águas de Moledo é de 1895, não de 1896. Em 1896 foi, sim, publicada uma 2.ª edição desse trabalho.

Ainda em 1896, Ferreira da Silva publicou o estudo das águas de Entre-os-Rios (Torre) [9]. Trata-se de uma monografia, com mais de 100 páginas; cerca de metade do texto é dedicada a análise qualitativa, análise quantitativa, composição elementar, cálculo e contraprova da análise. Foram doseados 21 constituintes inorgânicos da água e foi proposta uma composição hipotética, prática de apresentação das análises de águas minero-medicinais que se prolongou até meados deste

século. Seguidamente, Ferreira da Silva comparou os seus resultados com os anteriormente obtidos por outros analistas, com vista a apreciar variações na composição da água de Entre-os-Rios. Apresentou um gráfico comparativo da sulfuração destas águas (expressa em  $\text{Na}_2\text{S}$ ) com 20 outras águas sulfúreas portuguesas e um quadro em que a comparava com 8 águas minerais francesas. Procedeu, igualmente, à análise da potabilidade de outras três águas de abastecimento de Entre-os-Rios.

Dois anos depois, em 1898, surge um novo trabalho monográfico importante sobre as águas de Monção [10]. Embora menos extenso do que o anterior, cerca de 80 páginas, estudou quatro nascentes sob o ponto de vista qualitativo e a mais mineralizada quanto à composição quantitativa, expressa como no caso da água de Entre-os-Rios, incluindo 19 constituintes inorgânicos. Nesta monografia, Ferreira da Silva explicitou o modo como chegava à composição hipotética e comparou essas águas com duas outras águas portuguesas e uma espanhola. Incluiu, no fim, um quadro quase exaustivo dos «factores empregados no calculo da presente analyse de aguas», onde corrigiu lapsos que lhe tinham escapado na análise da água de Entre-os-Rios.

Estes dois exemplos mostram, bem, a minuciosidade e rigor que Ferreira da Silva imprimia aos seus estudos analíticos, além da hombridade com que reconhecia os seus próprios lapsos.

A análise de águas não se limitou às minero-medicinais. Os aspectos de potabilidade e higiene das águas para abastecimento público foi uma constante preocupação de Ferreira da Silva, que publicou vários trabalhos sobre este tema.

Pelo número e, principalmente, qualidade dos seus trabalhos, Ferreira da Silva foi, sem dúvida, a autoridade incontestada sobre análises de águas, na sua época.

## 6. O CASO MÉDICO-LEGAL URBINO DE FREITAS E AS REACÇÕES DOS ALCALÓIDES

Em 2 de Janeiro de 1890, morreu num hotel do Porto, em circunstâncias estranhas, José António de Sampaio Júnior, viúvo, filho de José António de Sampaio e D. Maria Carolina Bastos de Sampaio, cunhado do Dr. Vicente Urbino de Freitas, professor da Escola Médico-Cirúrgica do Porto, seu médico assistente, que o tinha tratado, dias antes, de um ligeiro resfriado.



Cerca de três meses mais tarde, em 31 de Março de 1890, a sogra do Dr. Urbino de Freitas, D. Maria Carolina, seus sobrinhos de menor idade, Mário, Berta e Maria Augusta, órfãos de pai e mãe àquela data, e uma empregada doméstica do casal Sampaio, com quem viviam aqueles três netos órfãos, começaram a queixar-se de violentas náuseas e fortes dores de cabeça e abdominais, pouco tempo depois de terem comido uns bombons, enviados de Lisboa pelo correio. Foram assistidos pelo Dr. Urbino de Freitas e tratados com eméticos e clisteres, preparados por ele próprio. Como as crianças não melhorassem, foram chamados outros médicos que conseguiram salvar a Berta e a Maria Augusta, mas o Mário morreu em 2 de Abril de 1890. Tudo indicava envenenamento.

Teve, assim, início o célebre caso Urbino de Freitas «... ante o qual a opinião pública emocionada e alarmada reclama pela voz do poder judicial a intervenção do Laboratório (leia-se Municipal) para o esclarecer e é o ponto de partida da Toxicologia científica em Portugal. E se bem que o Dr. Ferreira da Silva já viesse sendo indicado desde 1877 para exames químico-judiciais desta natureza, este apaixonou-o e mobilizando toda a sua antiga energia, servida então por muita experiência e saber e por um Laboratório que adaptara previamente para este fim, identifica com segurança a morfina e com muita probabilidade a narceína e a delfina e, no decorrer das suas longas, minuciosas e perseverantes pesquisas, descobre reacções novas para a eserina e cocaína, esta última conhecida pela seu nome e mostra a importância do sulfosselenito — cujo reagente conserva o seu nome — para a identificação de alcalóides» [4].

Dando algum desconto ao exagero, desculpável, das palavras de Alberto de Aguiar, não há dúvida de que foram os trabalhos de Ferreira da Silva sobre reacções de identificação de alcalóides que lhe granjearam maior fama nos meios científicos internacionais da época.

A chamada «reacção de Ferreira da Silva» para a cocaína consiste em evaporar a solução, que a contenha, à secura, em presença de ácido nítrico fumante ( $d=1,4$ ), «... e depois aquecido o residuo com KOH em sol. alcoolico, ou sómente submetido a este último tratamento, emite cheiro privativo, que lembra o da hortelã-pimenta, e é devido ao benzoato de ethylo ou de ether benzoico (BÉHAL)» [11].

A «reacção de Ferreira da Silva» para a eserina é, por ele, descrita da seguinte forma: «Dissolvendo um pequeno crystal de eserina, em capsula de porcellana, com uma gota de  $AzO^3H$  concentrado, obtem-se

soluto amarello-desmaiado que, pelo aquecimento a b/m, passa sucessivamente a amarello mais carregado, e depois a alaranjado; evaporando até à secura, agitando sempre a mistura com vareta de vidro até à eliminação, do liquido, observa-se, um a dois minutos depois da exsicação, a mudança de côr do residuo, que era amarelo, para verde puro» [11].

O «reagente de Ferreira da Silva», como é chamado em E. Merck, «Produits chimiques», desde 1896, ou «reagente de Lafon e Ferreira da Silva», como este lhe chama, obtém-se dissolvendo 2 g de selenito de amónio em 50 g de ácido sulfúrico concentrado. «Este reagente dá-lhe (leia-se, à morfina) uma bella côr azul-esverdeada ou verde» [11].

A reacção de Ferreira da Silva para a cocaína foi objecto duma primeira comunicação à Academia das Ciências de Paris [12], duma versão mais circunstanciada no Jornal da Academia das Ciências de Lisboa [13], dois opúsculos [14, 15], e de muitas outras citações em revistas nacionais e estrangeiras. Ferreira da Silva estabeleceu a sensibilidade da reacção, afirmando «j'ai pu reconnaître, par ce moyen, jusqu'à un demi-décimilligramme de chlorhydrate de cocaïne» [12]; actualmente dir-se-ia um limite de identificação de 50 µg.

A reacção para a eserina, menos conhecida, foi também objecto de uma comunicação à Academia das Ciências de Paris [16] e de um artigo em português [17].

O reagente de Ferreira da Silva, modificação do reagente de Lafon, serviu-lhe para ampliar os trabalhos de Lafon e caracterizar um número muito maior de alcalóides. O trabalho foi apresentado por Friedel, em 1891, à Academia das Ciências de Paris [18] e constitui uma das melhores contribuições de Ferreira da Silva para detecção e caracterização de alcalóides.

Esta actividade caracteriza Ferreira da Silva como cientista. Um problema de análise toxicológica, do foro médico-legal, originou trabalhos de investigação em análise química que tiveram a projecção internacional merecida. Subsidiariamente, geraram larga polémica, outra faceta de Ferreira da Silva, que nela se embrenhou com gosto, vigor e uma argumentação tão sólida que acabou por conseguir fazer prevalecer as suas razões.



## 7. A PRETENZA SALICILAGEM DE VINHOS PORTUGUESES

No último quartel do século passado começou a adicionar-se ácido salicílico ao vinho, particularmente no caso de exportação para certos países, com o objectivo de evitar a sua deterioração durante o longo tempo necessário para o transporte. Essa prática foi, porém, condenada por se ter considerado o ácido salicílico como nocivo para a saúde.

Impunha-se, pois, o controlo do teor em ácido salicílico no vinho, quer para evitar quer punir adições fraudulentas.

Ferreira da Silva dedicou-se a estas questões e publicou, em 1888, um artigo sobre a análise dos vinhos salicilados [19], em que comparou os métodos de Yvon (1877) e de Pellet, Grobert e Baudrimont (1881), considerando este preferível.

A presença de vestígios de ácido salicílico foi motivo de rejeição de vinhos portugueses por autoridades sanitárias brasileiras. O problema agudizou-se, tornou-se objecto de réplicas, tréplicas e notícias em jornais e só teve o seu termo, segundo se crê, em 1906, com vitória total de Ferreira da Silva.

A melhor forma de situar a questão é transcrever palavras de colaboradores de Ferreira da Silva, que o acompanharam de perto na resolução do problema.

Segundo Pereira Salgado [3], «Em 1900 o comércio exportador de vinhos para o Brasil, alarmado perante o labéu, de que a grande maioria dos vinhos analisados no Laboratório Central de Análises do Rio de Janeiro, eram considerados pelo seu Director, Dr. Borges da Costa, como vinhos adulterados com ácido salicílico, consultou o professor Ferreira da Silva, enviando-lhe algumas amostras para análise. — Verificada a inanidade da acusação toma a sua defeza e pelos numerosos ensaios e estudos com êsses vinhos de procedência autêntica e garantida das mesmas regiões demonstra, que essa pequeníssima quantidade de ácido salicílico é natural e não adicionada fraudulentamente. Comunicou êsses resultados à Sociedade Química de França e à Academia de Ciências de Paris — numa nota célebre «Sur une cause d'erreur dans la recherche de l'acide salicylique dans les vins» [20], e deu à publicidade grande número de notas e opúsculos sobre o assunto, a maioria dos quais se encontra na obra do Snr. Henri Pellet — «O ácido salicílico e a questão dos vinhos portugueses no Brasil em 1900» — vertida e ampliada em português pelo professor Ferreira da Silva e publicada em 1908, em

edição oficial, constituindo um volume de 521 páginas. Era o Snr. Henri Pellet o autor do processo usado no Laboratório de Análises do Rio de Janeiro, onde era modificado para exagerar a sua sensibilidade, dando em resultado considerar como levemente salicilados vinhos naturais, que tinham vestígios dêsse princípio, como mostrou o prof. Ferreira da Silva, o que foi confirmado pelo próprio autor do processo, o Snr. Pellet, que com grande ombridade e com decidido apoio o veio declarar. Desnecessário se torna encarecer esta questão de todos bem conhecida, que trouxe para o Laboratório e seu Director uma das mais gloriosas conquistas científicas e das que maior resultado económico deu ao país».

Por sua vez, Alberto de Aguiar [4] refere-se ao assunto nos seguintes termos: «O problema dos vinhos, pelo que diz respeito à sua composição, às suas falsificações ou adulterações, aos seus tratamentos ou beneficiações, às bases da sua apreciação higiénica e mais ainda à defesa económica do seu comércio lícito, atingiu no Laboratório, pelo esforço, saber e critério científico do seu director, a solução máxima: dela dão testemunho dezenas de publicações, entre as quais avultam «Análise dos vinhos elementares e autênticos da circunscrição do Norte de Portugal» (1888-1889), «A Fiscalização dos vinhos do Pôrto em 1903», «Erros de apreciação na fiscalização dos vinhos licorosos» (1904), «A questão do caramelo nos vinhos brancos» (1907) e os muitos a que deu lugar a questão da salicilagem, condensada na publicação oficial: «O ácido salicílico e a questão dos vinhos portugueses no Brasil» (1906). Eles levaram a fama do Laboratório não só aos diversos centros de consumo dos nossos vinhos mas aos analistas e químicos de todo o mundo, que os citam, apreciam, transcrevem ou adoptam. E o Laboratório não só com o rigor dos seus métodos firmou as bases de apreciação dos vinhos e marcou os moldes em que ela deve ser talhada, mas, no dizer do seu director, «acautelou no Conselho do fomento comercial de produtos agrícolas, valiosos interesses e o crédito das casas exportadoras de vinhos, que estiveram arriscadas a perder o direito aos prémios de exportação, por divergências encontradas entre as análises de vinhos exportados e as das marcas registadas. O exame de alguns dêsses produtos no Laboratório Municipal e a interpretação exacta dos resultados analíticos evitaram um duplo desastre ao comércio de vinhos de pasto do concelho, sob o ponto de vista dos interesses legítimos e de seu crédito e da pureza dos produtos» (A questão do Laboratório Municipal do Porto — 1908, pág. 8). O Laboratório a quem cabe a glória de ter



iniciado pela primeira vez o estudo analítico dos vinhos do Norte de Portugal e dos de consumo, sobre umas centenas de amostras, firmando portanto o padrão da sua crase; de ter corrigido muita idea falsa sobre geropigas e vinhos do Pôrto, altamente prejudiciais aos créditos destes; de ter mostrado a inaplicação aos nossos vinhos tintos do método de Cazeneuve, baseado no emprêgo do óxido amarelo de mercúrio e destinado à pesquisa de matérias corantes; de ter codificado a pesquisa dos corantes da hulha nos vinhos brancos com ou sem caramelo e de ter finalmente mostrado os inconvenientes dos métodos de Pellet e Grobert na pesquisa do ácido salicílico, como conservador, teve o orgulho de ver aceitar as suas doutrinas pela maioria dos químicos de todo o mundo e nos tratados de Röttger, Dietrich, Lunge, Pellet, etc., adoptaram-se ou ressaltaram-se as modificações ou observações de Ferreira da Silva».

Quer sejam rigorosamente exacta as palavras acima transcritas quer não sejam, a verdade é que, da numerosa e volumosa documentação sobre este assunto, várias ilações se podem tirar:

- 1.<sup>a</sup> — Embora Ferreira da Silva tenha começado por preconizar o método de Pellet, Grobert e Baudrimont, em resultado das suas investigações abandonou esse método, preferindo-lhe o chamado método alemão, facto que publicamente reconheceu;
- 2.<sup>a</sup> — Ferreira da Silva teve a capacidade de distinguir entre sensibilidade e exactidão, sendo a primeira muitas vezes alcançada à custa da segunda;
- 3.<sup>a</sup> — Igualmente teve a percepção de que a sensibilidade excessiva de um método de identificação pode induzir em erro (por exemplo, não distinguir a diferença entre o que é natural e o que lhe é superior);
- 4.<sup>a</sup> — A especificidade de um método deve ser devidamente investigada, pois pode ser só aparente (vinhos genuínos podem conter substâncias, não identificadas, que se comportam como o ácido salicílico, nas reacções utilizadas).

Bastariam estes aspectos para demonstrar o estofo de Ferreira da Silva como cientista e investigador, no verdadeiro sentido das pala-

bras, minucioso, consciente, observador e imaginativo, sempre pronto a reconhecer falhas, corrigi-las e a procurar métodos novos, tão isentos dos erros dos outros métodos quanto possível.

## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Abordar o tema «História da Análise Química no Porto», até ao fim do século XIX, é centrá-lo, indubitavelmente, em Ferreira da Silva, pois tudo o que foi realizado antes dele, no Porto, não é significativo. Mesmo os seus colaboradores e os seus sucessores imediatos se apagam perante Ferreira da Silva.

No segundo quartel do século passado e começos deste século, Ferreira da Silva teve uma tal projecção nacional e internacional que foi justamente considerado o primeiro químico português. Figura contestada por alguns e exaltada por muitos outros, conseguiu meios de trabalho notáveis para a época e tirou deles o partido só acessível a um cientista e investigador de elite, sem prejuízo de também ter sido um autêntico professor universitário.

A obra imorredoura de Ferreira da Silva não se limita à análise química; muitos outros aspectos da Química mereceram a sua atenção, podendo-se encontrar em livros e artigos da sua autoria. A selecção, sempre discutível, dos tópicos, todos no âmbito da análise química, teve como objectivo salientar a obra e a personalidade de Ferreira da Silva.

Não se deve esquecer que Ferreira da Silva foi sócio correspondente da Academia das Ciências de Lisboa. Por isso, é aqui, devido a este Colóquio, que surge uma das melhores oportunidades para relembrar a valiosíssima contribuição de Ferreira da Silva para a Química portuense e portuguesa, até porque, no período em questão, foi ele o expoente máximo da Análise Química no nosso País.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. de Magalhães Basto, *Memória Histórica da Academia Politécnica do Porto*, Porto, 1937.
- [2] A. J. Ferreira da Silva, *Breve Notícia sobre o Ensino da química na Academia Polytechnica do Porto*, (apresentada ao congresso pedagógico de Madrid, outubro de 1892), Porto, 1893.
- [3] J. Pereira Salgado, *A Química na Academia Politécnica do Porto*, Porto, 1937.
- [4] Alberto de Aguiar, *A Química no Porto*, Porto, 1925.
- [5] Aaron J. Ihde, *The Development of Modern Chemistry*, Harper & Row, New York, 1964.
- [6] A. J. Ferreira da Silva, *As águas do rio Souza e os mananciais e fontes da cidade do Porto*, Porto, 1881.
- [7] Eugène Henry Gavand, *Estudo sobre o abastecimento d'água da cidade do Porto*, Porto, 1864.
- [8] A. J. Ferreira da Silva, *As águas minero-medicinais das Caldas da Saúde*, Porto, 1889.
- [9] A. J. Ferreira da Silva, *Memória e estudo químico sobre as águas minero-medicinais de Entre-os-Rios* (Quinta da Torre), Porto, 1896.
- [10] A. J. Ferreira da Silva, *As águas minero-medicinais de Monsão. Memória e estudo químico*, Porto, 1898.
- [11] A. J. Ferreira da Silva, *Primeiros Elementos de Química Analytica Mineral e Organica. I. Analyse qualitativa*, 3.<sup>a</sup> edição, correcta e acrescentada, Porto, 1904.
- [12] A. J. Ferreira da Silva, *Comptes Rendus*, 1890, CXI, 348.
- [13] A. J. Ferreira da Silva, *Jornal de Sciencias Mathematicas, Physicas e Naturaes*, 1890, 2.<sup>a</sup> série (n.º 5), 74.
- [14] A. J. Ferreira da Silva, *O reconhecimento analytico da cocaína e seus saes* (Notas e documentos), Porto, 1891.
- [15] *Ibid.*, 2.<sup>a</sup> edição, acrescentada, Porto, 1891.

- [16] A. J. Ferreira da Silva, *Comptes Rendus*, 1892, CXVII.
- [17] A. J. Ferreira da Silva, *Correio Medico*, 1892, 115.
- [18] A. J. Ferreira da Silva, *Comptes Rendus*, 1891, CXII, 1266.
- [19] A. J. Ferreira da Silva, *Revista de Medicina e Cirurgia*, 1888, 2 (5).
- [20] A. J. Ferreira da Silva, *Comptes Rendus*, 1900, 423.

NOTA — Nas transcrições, sempre que possível seguiu-se, fielmente, a ortografia e a pontuação dos textos referidos.