HISTÓRIA DA CROMATOGRAFIA NO ENSINO DA QUÍMICA: O DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO EM MEADOS DO SÉCULO XIX

Mycaela G. Marciano[1] (IC), Evandro F. Rozentalski (PQ)[1]
[1]*Universidade Federal de Itajubá.*

Palavras-chave: História da Cromatografia. Técnicas de separação. Natureza da Ciência. Ensino de Química.

Introdução

As discussões relacionadas ao Ensino das Ciências através da História da Ciência (HC) foram ganhando relevância ao longo do século XX. No Brasil iniciou-se um processo gradativo da inserção da HFC no currículo a ser implementado nas bases educacionais do país. Na Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDB) de 1996 já era perceptível uma preocupação com o reconhecimento da complexidade que a construção de conhecimento científico carrega (Brasil, 1996).

Sob esse olhar, é necessário conhecer as contribuições que a HC pode ter em sala de aula e a forma na qual possibilita a desconstrução de ideias errôneas sobre a Natureza da Ciência (NdC). A HC em sala de aula pode contribuir, ainda, para o ensino dos conteúdos científicos através da sua contextualização (Rozentalski, 2018).

Também é de grande importância reconhecer a existência de obstáculos que são encontrados ao ser incluída em sala de aula para que futuramente tais empecilhos possam ser contornados (Martins, 2006).

Deve-se cuidar para que os episódios históricos sejam cuidadosamente construídos, considerando as possíveis armadilhas, como, por exemplo, a redução da história em nomes e datas, concepções errôneas sobre o método científico e o uso inadequado do argumento de autoridade (Martins, 2006).

Portanto, o uso da HC no Ensino de Ciências deve ser feito de modo a considerar o contexto científico, social e cultural de cada época estuda que tenham sua devida relevância para o recorte histórico. Isso pode auxiliar na caracterização da ciência como uma elaboração humana trazendo significado às noções abstratas (Martins, 2006).

Em vista disso, esta pesquisa teve por objetivo elaborar um estudo de caso histórico sobre as primeiras técnicas cromatográficas desenvolvidas em meados do século XIX. Ao estudar as primeiras técnicas do século XIX é possível compreender os problemas que impulsionaram o desdobramento de tal evolução laboratorial assim como os impactos que a origem destes métodos tiveram para o desenvolvimento da Química.

Metodologia

As fontes que são a base para a elaboração de um estudo de caso precisam de uma análise robusta no qual serão separadas, como primárias e/ou secundárias, e selecionadas para o levantamento bibliográfico. As fontes são elementos que fornecem elementos do passado e podem ser distinguidas em: *fontes primárias*, quando elas foram produzidas na época do estudo histórico, por exemplo, escritas pelos próprios cientistas do passado investigados; e *fontes secundárias*, quando foram elaboradas em uma época posterior, por exemplo, por um historiador que tem por objetivo estudar esse passado (Kragh, 2001).

Para o levantamento das fontes bibliográficas selecionaram-se fontes secundárias para serem utilizadas nesse estudo de caso, tanto pela dificuldade de acesso às fontes primárias, como também pela barreira linguística, devido aos materiais se encontrarem em russo e alemão. Entretanto, algumas fontes primárias foram utilizadas para a criação de figuras para a exemplificação em determinadas partes no decorrer do texto.

Após a seleção inicial das fontes, seguiu-se então para a procura te trabalhos relacionados à Michael Semenovich Tswett (1872 - 1919), nome de maior interesse para o recorte de caso histórico a ser examinado, tanto pela frequência que diversos autores o destacam como o precursor da cromatografia, como pela possibilidade de ser o autor do nome da técnica de interesse para esse estudo.

Com o objetivo de delimitar, orientar a leitura das fontes e escrita do caso histórico, definiram-se os seguintes temas e questões:

Biografia: *Quem foi o Michael Semenovich Tswett? Onde nasceu? Em qual século ele nasceu? Qual foi sua trajetória acadêmica? Onde morou? Quais idiomas ele falava? Quais idiomas ele publicou artigos?*

Contexto Social e Científico: *Quais influências Tswett pode ter tido em seu trabalho? Quais técnicas próximas às cromatográficas já existiam? Ele conhecia técnicas de separação prévias à cromatografia? Quais pesquisadores tiveram um "intercâmbio científico" com Tswett?*

Desenvolvimento Técnicas Cromatográficas: *Qual*

problema impulsionou o desenvolvimento de técnicas cromatográficas? Ocorreu algum impacto na comunidade científica na época? Em qual momento a palavra "Cromatografia" foi inserida no meio acadêmico? Existe apenas um precursor para a Cromatografia?

Resultados e discussão

A cromatografia é uma técnica de separação físico-química de componentes de uma mistura, tendo uma das fases estacionária enquanto a outra se move, existindo várias formas de realizar esse processo. Apesar do Michael Semenovich Tswett (1872 – 1919) ser considerado como o criador do termo *Cromatografia*, algumas técnicas de separação já eram conhecidas e aplicadas por outros pesquisadores anteriores a Tswett (Pacheco et al., 2015; Collins et al., 2006).

Assim, antes de afirmar se Tswett foi o precursor da cromatografia, o autor Anft (1955) argumenta que os estudos de Tswett devem ser mencionados na criação dos métodos cromatográficos, entretanto seria erroneamente creditado pela criação das técnicas, já que Runge, em 1850, descrevia algumas das principais características da conhecida cromatografia de papel, sendo fortemente influenciado pelas técnicas já aplicadas na indústria de corantes.

Sendo assim é importante mencionar o criador de uma obra de grande importância para a história da cromatografia, o Friedlieb Ferdinand Runge (1794 – 1867), que publicou diversos livros em alemão, tratando principalmente sobre a química de pigmentos. Em destaque obras de 1850 e 1855 (Pacheco et al., 2015; Collins, 2009; Bussemas et al., 1994):

1850 - *"The Musterbilder" (Musterbilder für Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Zeichner, Maler, Verzierer und Zeugdrucker; Dargestellt durch chemische Wechselwirkung)* pode ser traduzido em português de forma livre para: "Para química colorida. Imagens de padrões para os amigos da beleza e para o uso de desenhistas, pintores, decoradores e impressores têxteis. Preparado por reações químicas" (Anft, 1955);

1855 - *Der Bildungstrieb der Stoffe. Veranschaulicht in selbstständig gewachsenen Bildern (Fortsetzung der Musterbilder)*. Em português (tradução livre) é "A força motriz para a formação de substâncias, visualizada por imagens autocultivadas" (Anft, 1955).

Os autores Bussemas, Harsch e Ettre (1994) afirmam que não existe uma resposta certa para a pergunta "*Realmente foi Runge o precursor da cromatografia?*", porém é necessário considerar que no início de suas pesquisas com o filtro de papel e os sais inorgânicos, Runge criou essas figuras para uma análise analítica, sendo não tão distante das formas cromatográficas. Entretanto, a partir dos trabalhos com as chamadas "imagens autogeradas", os objetivos mudaram para um lado mais estético, apenas com imagens complexas e coloridas através dessa "força" hipotética da natureza que seria responsável pela criação das manchas no filtro de papel.

Portanto, é observado que as técnicas próximas às das conhecidas cromatográficas já eram discutidas e utilizadas antes de Tswett. Em meados do século XIX Tsweet utilizou de uma técnica para fazer um extrato de clorofila, a chamando de "adsorção[1] de filtração" e apenas depois introduziria a palavra cromatografia (Collins, 2009).

Michael S. Tswett[2] nasceu dia 14 de maio de 1872[3], em uma pequena cidade da Itália chamada Asti. Filho de uma mãe italiana, falecida pouco tempo depois do nascimento de Michael e um pai russo, Semenovich passou os primeiros anos de sua vida em uma parte em Lausanne, na Suíça, tendo como seu idioma materno o francês, e mais tarde aprendeu o alemão, inglês e russo (Pacheco et al., 2015; Hais et al., 1997; Sakodynskii, 1972).

Entre os anos de 1891 e 1896, estudou na universidade de Genebra onde se formou botânico e recebeu sua pós-graduação (Sakodynskii, 1972). Após a finalização de sua tese de doutorado em Genebra, Tswett se mudou para a cidade de Simferopol, na Rússia, com seu pai e se repatriou.

Tswett teve dificuldades de encontrar uma posição acadêmica apropriada principalmente pelo sistema restrito, sendo sua graduação da suíça insuficiente para a posição que procurava, além da falta de domínio do idioma russo (Ettre, 2003; Sakodynskii, 1972).

Em 1901, Tswett finalmente conquistou seu diploma de mestre através da Kazan Universidade com a dissertação "*Um estudo físico-químico do grão de clorofila. Experimentos e Análises*" e dedicou seu trabalho ao seu pai que faleceu em 1900 (Sakodynskii, 1972).

Então, em janeiro de 1902, Tswett se mudou para Varsóvia, Polônia (na época fazia parte do império russo) trabalhando como assistente no Departamento de Anatomia e Fisiologia Vegetal (Altova et al., 2021).

Em 1907, Tswett casou-se com Helena Aleksandrovna

[1] A adsorção é a habilidade de sólidos de se concentrarem na superfície de determinadas substâncias (Nascimento et al., 2020).

[2] Michael seria a forma francesa do nome de Tswett, enquanto Mikhail seria a forma russa (Hais et al., 1997).

[3] É encontrado uma incongruência nas datas informadas sobre o nascimento de Tswett, sendo entre 19 de maio de 1872 (Robinson, 1960) e 14 de maio de 1872 (Ettre, 2003; Sakodynskii, 1972; Hais et al., 1997; Berezkin, 1989; Pacheco et al, 2015).

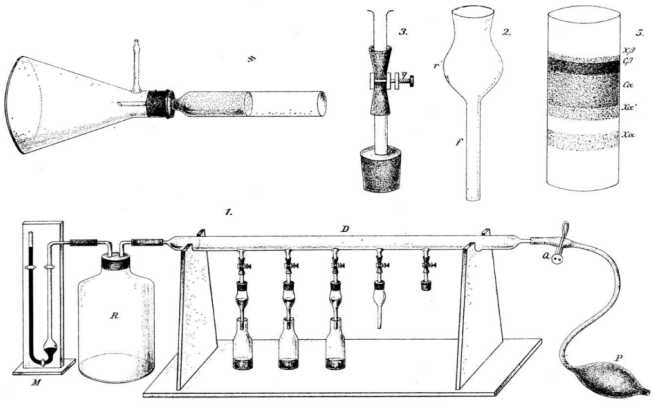
Trusevich, que trabalhava na biblioteca da Universidade de Varsóvia. O autor Berezkin (1989) menciona que nas memórias de Helena, apenas no dia de seu noivado descobriu que Tswett passava suas noites no laboratório de botânica, já que não possuía um apartamento.

A tese de doutorado russa sobre clorofila da planta e no mundo animal foi concluída em 1908 e publicada em 1910. Já em novembro de 1910, Tswett passou no teste de qualificação para o diploma de doutorado na Universidade de Varsóvia (Berezkin, 1989; Sakodynskii, 1972).

Em seu livro de 1910, chamado "*Chlorophylls in the Plant and Animal World"* (Em uma tradução do inglês: "Clorofilas no mundo vegetal e animal"), Tswett compila considerações e conhecimentos já apresentados anteriormente por ele, mas também acrescenta o refinamento de sua técnica de separação, além incluir pesquisas com outros pigmentos. Em seu trabalho, também destacou sobre a pureza de uma substância separada cromatograficamente com relação à mesma sendo obtida por outros meios de separação mais tradicionais (Ettre, 2003).

O aparato cromatográfico utilizado por Tswett para a obtenção de uma solução de pigmentos em um curto período de tempo é apresentado na Figura 1 (Tswett apud Strain; Sherma, 1967):

Figura 1 - Ilustração do aparato cromatográfico de Tswett



Fonte: Strain e Sherma (1967, p. 239).

As ideias de Tswett sobre a técnica cromatográfica receberam certa rejeição por não possuir uma justificativa ou experimentos anteriores que poderiam ser utilizadas como embasamento de suas análises. Também não existiam na época teorias químicas como a de adsorção para que então pudessem ser relacionadas com as teorias sobre a clorofila (Livengood, 2009).

Ainda em 1917, Michael se mudou para Tartu na Estônia, porém, em fevereiro de 1918 tropas alemãs marcharam em direção a cidade e Tswett juntamente com outros professores do departamento russo da Universidade de Yuriev se mudaram para Moscou e depois para Voronezh (Berezkin, 1989; Sakodynskii, 1972).

Foi então em Voronezh, 1919, que Tswett faleceu[4] no hospital e foi enterrado no cemitério do Mosteiro Alekseevo-Akatov no centro da cidade de Voronezh (Altova, 2022).

Assim, a cromatografia não teve grandes avanços e estudos até 1931, onde na Alemanha, Edgar Lederer, um pesquisador do laboratório de Richard Kuhn utilizou a técnica cromatográfica para separar carotenóides presentes na gema do ovo e desde então a cromatografia teve um impulso para seu reconhecimento e desenvolvimento como técnica analítica que é tão aplicada atualmente (Ettre, 2003).

Conclusões

O estudo de caso histórico realizado sobre a cromatografia entre o final do século XIX e início do século XX, permitiu dentro das limitações de uma narrativa historiográfica, uma análise do processo no qual as primeiras técnicas cromatográficas foram desenvolvidas, assim como alguns dos nomes que se destacaram nessa época do recorte histórico.

A partir deste estudo de caso histórico, podem ser realizadas algumas reflexões sobre sua contribuição ao Ensino de Ciências em geral, e para o Ensino de Química em particular.

Primeiramente, é observado que o caso histórico de Tswett pode ser utilizado como um cenário para a exemplificação de uma interdisciplinaridade entre campos da biologia e da química, já que seus trabalhos foram desenvolvidos em tópicos referentes à botânica, como, por exemplo, o estudo dos pigmentos presentes no cloroplasto.

O caso histórico permite também discutir as influências do contexto político e social no trabalho do cientista e da Ciência. Ao longo da sua carreira científica, Tswett mudou-se para diferentes localidades e países devido a fatores contextuais. Por exemplo, pode-se perceber o impacto que a Grande Guerra (atualmente conhecida como Primeira Guerra Mundial) teve em seu departamento acadêmico, em que todos pesquisadores e

[4] Existem divergências sobre o motivo do falecimento de M. S. Tswett, onde os autores Berezkin (1989) e Sakodynskii (1972) afirmam sobre uma doença no coração, enquanto Altova e Hargittai (2021) falam sobre uma inflamação crônica na garganta.

demais funcionários da instituição precisaram se retirar da cidade devido a iminência da invasão da cidade pelos alemães.

As contribuições de outros cientistas para o desenvolvimento de técnicas cromatográficas também é notável, já que outros nomes como o de Runge apareceram anteriormente a Tswett. Isso pode ilustrar ao estudante que a Ciência é uma construção social que ocorre ao longo do tempo.

Por fim, este caso histórico pode contribuir no auxílio da aprendizagem dos estudantes através da promoção do desenvolvimento do pensamento crítico.

Agradecimentos

Os pesquisadores agradecem ao CNPq e à UNIFEI pela bolsa de Iniciação Científica recebida e, com isso, a oportunidade e suporte necessários para realizar esta pesquisa.

Referências

ALTOVA, Ekaterina P.; HARGITTAI, Istvan. Mikhail S. Tsvet - pioneer of chromatography- 150 years from his birth. Published online: 9 jul. 2021. **Structural Chemistry**, v. 33, p. 1-3, 2022.

ANFT, Berthold. Friedlieb Ferdinand Runge: a forgotten chemist of the nineteenth century. **Journal of Chemical Education**, p.566-574, nov. 1955.

BEREZKIN, V. G. Biography of Mikhail Semenovich Tswett and translation of Tswett's preliminary communication on a new category. **Chemical Rev.**, v. 89, p. 279-285, 1989.

BRASIL, Ministério da Educação. **Parâmetros Curriculares Nacionais**, Brasília, 1996.

BUSSEMAS, H. H.; HARSCH, G.; ETTRE, L. S. Friedlieb Ferdinand Runge (1794-1867): "Self-Grown Pictures" as Precursors of Paper Chromatography. **Chromatographia**, v. 38, n. 3/4, p. 243-254, fev. 1994.

COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S. **Fundamentos da Cromatografia**. Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2006.

COLLINS, Carol H. Pilares da cromatografia, I. Michael Tswett e o "nascimento" da cromatografia. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n.1, p. 7-20, 2009.

ETTRE, Leslie S. M.S. **Tswett and the invention of chromatography**. LCGC North America, v. 21, n. 5, maio 2003.

HAIS, I. M.; NIANG, M.; ETTRE, L. S. M. S. Tswett's correspondence with John Briquet: I. Review of Tswett's Ph.D. thesis by Briquet, and Tswett's letters from Simferopol. **Chromatographia**, v. 44, n. 9/10, p. 545-554, 1997.

KRAGH, Helge. **Introdução à Historiografia da Ciência.** 1a ed. Porto: Porto Editora, 2001.

LIVENGOOD, Jonathan. Why was M. S. Tswett's chromatographic adsorption analysis rejected? **Studies in History and Philosophy of Science**, v. 40, p. 57-69, 2009.

MARTINS, Roberto de Andrade. Introdução: a história das ciências e seus usos na educação. In: SILVA, Cibelle Celestino (Ed.). **Estudos de história e filosofia das ciências: subsídios para aplicação no ensino.** São Paulo: Livraria da Física, p. XXI-XXXIV, 2006.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros; RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2. ed. Fortaleza, UFC - Imprensa Universitária, 2020.

PACHECO, Sidney.; BORGUINI, Renata G.; SANTIAGO, Manuela Cristina P. A.; NASCIMENTO, Luzimar S. M.; GODOY, Ronoel. Luiz O. História da Cromatografia Líquida. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1225-1271, 2015.

ROZENTALSKI, Evandro Fortes. **Indo além da Natureza da Ciência: o filosofar sobre a Química por meio da ética química.** 2018. 432 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ensino de Ciências, Instituto de Física, Instituto de Química, Instituto de Biociências e Faculdade de Educação, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2018.

SAKODYNSKII, K. The life and scientific works of Michael Tswett. **Journal of Chromatography**, Amsterdam: Elsevier Publishing Company, v. 73, p. 303-360, 1972.

TSWETT, M. Adsorption analysis and chromatographic methods: application to the chemistry of the chlorophylls. Traduzido por Harold H. Strain e Joseph Sherma. **Journal of Chemical Education**, v. 44, n. 4, p. 238-242, abr. 1967.