

O desenvolvimento de novas substâncias na primeira metade do século XX: o caso de Thomas Midgley, Jr.

Hélio Elael Bonini Viana & Paulo Alves Porto*

Resumo

Nas primeiras décadas do século XX, a indústria química desenvolveu muitas novas substâncias em resposta às demandas tecnológicas. Produzidas em larga escala, essas novas substâncias foram sendo liberadas no ambiente, acarretando algumas consequências indesejáveis. Neste trabalho, apresenta-se o caso de Thomas Midgley, Jr. (1889 – 1944), que foi reconhecido como um dos grandes químicos industriais de seu tempo, por haver solucionado dois importantes problemas tecnológicos: a melhoria da qualidade da gasolina, com o desenvolvimento do aditivo tetraetilchumbo; e o desenvolvimento dos clorofluorocarbonetos (CFCs) como fluidos para refrigeradores. A trajetória de Midgley mostra como esse engenheiro mecânico modificou suas estratégias de pesquisa, passando da tentativa e erro para o uso da tabela periódica dos elementos como guia. O caso também sugere reflexões sobre as diferentes dimensões de risco intrinsecamente associadas à atividade química.

Palavras-chave

Midgley; Tetraetilchumbo, CFC; Riscos, Indústria química

The development of new substances in the first half of the 20th century: the case of Thomas Midgley, Jr.

Abstract

In the first decades of the 20th century, the chemical industry developed many new substances in response to technological demands. Produced on a large scale, these new chemicals were released into the environment, leading to some undesirable consequences. This paper presents the case of Thomas Midgley, Jr. (1889 – 1944), recognized as one of the greatest industrial chemists of his time for having solved two major technological problems: the improvement of gasoline quality, by developing tetraethyl lead as an antiknock additive; and the development of chlorofluorocarbons (CFCs) as fluids for refrigerators. The study of Midgley's trajectory shows how this mechanical engineer changed his research strategies from trial and error to the use the periodic table of elements as a guide. This case also suggests reflections on the different dimensions of risk are intrinsic to chemical activity.

Keywords

Midgley; Tetraethyl lead; CFC; Risks; Chemical industry

* Grupo de Pesquisa em História da Ciência e Ensino de Química (GHQ), Instituto de Química, Universidade de São Paulo. e-mail: palporto@iq.usp.br

Acredito que seja importante – talvez essencial – para um estudante compreender o papel da ciência em nosso mundo, e acredito que a melhor maneira de se fazer isso é através da história. Este é um recurso precioso para os estudantes entenderem os fatores que afetam a mudança de visão do homem a respeito da natureza. Allen G. Debus¹

Em sua brilhante carreira acadêmica, o Prof. Allen G. Debus (1926 – 2009) serviu de inspiração para todos aqueles que tiveram o privilégio de conhecê-lo pessoalmente e compartilhar suas reflexões sobre a história da ciência. A citação na epígrafe resume uma das motivações que nos levou a buscar a pesquisa em história da ciência, e representa aqui a homenagem de um dos autores (PAP) ao saudoso mestre, na ocasião em que foi honrado com o convite do Centro Simão Mathias de Estudos em História da Ciência, da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, para proferir uma das Conferências Bienais que celebram a memória de Allen Debus.

Introdução

A indústria química experimentou extraordinário crescimento ao longo do século XX, e seus produtos impactaram de maneira notável o modo de vida da sociedade. Um indício desse crescimento é dado pela quantificação do número de substâncias químicas identificadas, sendo a maior parte delas produzida artificialmente em laboratórios. Se no início do século XIX eram catalogadas apenas algumas dezenas de substâncias, no final do século XX esse número se elevou para cerca de 19 milhões.² A expansão da atividade industrial, em paralelo com novas exigências tecnológicas, ajuda a entender esse excepcional aumento. Nas primeiras décadas do século XX, a química projetava feitos extraordinários para a melhoria das condições de vida no futuro, em áreas como agricultura, transportes, saúde, vestuário, higiene pessoal, etc.³ Dessa forma, ao longo do século passado, a química definitivamente se institucionalizou também como pesquisa industrial, voltada para a criação e produção comercial de novos materiais.⁴

¹ Allen G. Debus, "The Relationship of Science-history to the History of Science," *Journal of Chemical Education*, 48 (1971): 804.

² Joachim Schummer, "Coping with the Growth of Chemical Knowledge," *Educación Química*, 10 (1999): 92-101.

³ Thomas Midgley, Jr., "Chemistry in the Next Century," *Industrial and Engineering Chemistry*, 27 (1935): 494-498.

⁴ Seymour H. Mauskopf, "Introduction," in *Chemical Sciences in the Modern World*, ed. S. H. Mauskopf (Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 1993), xi-xxii.

Considerando o desenvolvimento de novas substâncias na primeira metade do século XX, um caso emblemático é o de Thomas Midgley, Jr. (1889 – 1944). Nascido no Estado da Pensilvânia, EUA, Midgley foi criado no Estado de Ohio, onde haveria de desempenhar boa parte de sua carreira profissional. Estudou Engenharia Mecânica na Universidade Cornell, graduando-se em 1911. A partir de 1916, foi contratado pela Dayton Engineering Laboratories Company (Delco), que se tornou subsidiária da empresa General Motors, e na qual deu início a sua trajetória de pesquisa e desenvolvimento de novas substâncias para a indústria.⁵

No presente trabalho, abordamos o protagonismo de Midgley na produção do tetraetilchumbo e dos clorofluorocarbonetos (CFCs), que foram saudados, na época, como notáveis soluções para problemas tecnológicos então prementes. Este caso sugere reflexões sobre alguns aspectos da atividade química, tais como a importância da tabela periódica dos elementos como ferramenta para os químicos, e também questões éticas geradas pela criação e produção em larga escala de novas substâncias.

O desenvolvimento do tetraetilchumbo

A carreira de Midgley foi repleta de sucessos e reconhecimento. Foi autor de dezenas de patentes, e ameculhou uma série de prêmios, entre os quais se pode destacar a Medalha Perkin (1937), conferida pela Sociedade de Química Industrial dos EUA, e a Medalha Priestley (1941), outorgada pela American Chemical Society. Além do desenvolvimento das substâncias acima mencionadas, outros trabalhos de Midgley, reconhecidos como importantes por seus contemporâneos, foram relativos à hidrogenação do benzeno, à extração de bromo da água do mar, e estudos sobre borrachas naturais e sintéticas. Observa-se que, mesmo sem ter formação inicial em química, Midgley se consagrou como um dos grandes nomes da química industrial em seu tempo. Participou da diretoria da American Chemical Society por muitos anos, chegando a ocupar a presidência dessa entidade no mesmo ano em que faleceu.⁶

O início dessa trajetória pode ser entendido no contexto da expansão da indústria automobilística dos EUA, no começo do século passado. Após a popularização do automóvel, com o modelo de “produção em massa” inaugurado pela Ford Motor Company, outras empresas optaram por buscar estratégias distintas para aumentar suas vendas. Uma estratégia possível era oferecer inovações tecnológicas que fizessem o consumidor trocar seu automóvel por outro mais avançado, que lhe desse maior status social. Dentre as inovações que atrairiam os consumidores destacava-se a possibilidade de oferecer carros mais potentes e velozes.⁷

⁵ Charles F. Kettering, “Biographical Memoir of Thomas Midgley, Jr., 1889 – 1944,” *Biographical Memoirs of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 24 (1947): 361-80.

⁶ *Ibid.*

⁷ Alan P. Loeb, “Birth of the Kettering Doctrine: Fordism, Sloanism and the Discovery of Tetraethyl Lead,” *Business and Economic History*, 24 (1995): 72 – 87.

O desenvolvimento de automóveis com essas características, porém, esbarrava em uma limitação tecnológica existente nos anos 1910: os motores a explosão dos automóveis operavam com baixas taxas de compressão. Se, por um lado, isso evitava a ocorrência da chamada “batida de pino” (funcionamento inadequado do motor, caracterizado pela queima irregular da gasolina dentro dos cilindros), por outro lado, limitava a potência e elevava o consumo de gasolina pelos motores. Assim, aumentar a taxa de compressão dos motores, mas sem provocar a “batida de pino” (ou “detonação”), tornou-se um objetivo a ser alcançado.

Charles F. Kettering (1876 – 1958), um dos fundadores da Delco, encarregou Midgley de investigar o problema da “batida de pino”. Logo, Midgley percebeu que a detonação irregular não ocorria antes da ignição da mistura ar-combustível, como se acreditava até então, mas após a produção da faísca e início da combustão no interior do cilindro.⁸ Percebeu, também, que o problema deveria ser atacado a partir da composição do combustível. Já eram conhecidos meios para produzir gasolinas para motores de alta taxa de compressão, mas esses meios encareciam o combustível. O desafio era criar um aditivo antidetonante para a gasolina comum, que não fosse prejudicial ao motor, e fosse barato para garantir a popularização de seu uso.⁹

De acordo com relatos deixados por Kettering, o ponto de partida para a busca do antidetonante seguiu um raciocínio que pode parecer surpreendente à luz da química moderna. Tanto Kettering como Midgley estavam familiarizados com o fato de que o *trailing arbutus*,¹⁰ uma planta nativa da América do Norte, era capaz de formar flores mesmo sob a neve, e supôs que isso seria possível em função da coloração avermelhada da parte inferior de suas folhas, a qual supostamente permitiria a absorção de calor do Sol. Desse modo, conjecturaram Kettering e Midgley, a adição de uma substância vermelha à gasolina talvez levasse à absorção da radiação da chama dentro do cilindro do motor, fazendo com que a gasolina vaporizasse lentamente e, assim, queimasse de maneira regular. Essa ideia foi chamada, posteriormente, de “hipótese do *trailing arbutus*”.¹¹

Seguindo essa linha de raciocínio, o iodo – que apresenta coloração avermelhada em solução orgânica – foi testado, e suas propriedades atenderam às expectativas: o iodo se comportava como antidetonante. Entretanto, além da toxicidade de seus fumos e do fato de seus resíduos serem capazes de corroer e obstruir o motor, a adição de iodo na gasolina acarretaria em um aumento considerável no seu preço. Em vista disso, o iodo, apesar de ser um antidetonante, não apresentava as propriedades

⁸ Kettering, “Biographical Memoir of Thomas Midgley, Jr.”, 365-66.

⁹ Jamie L. Kitman, “The Secret History of Lead,” *The Nation*, 2 de março de 2000; 11-45.

¹⁰ *Trailing arbutus* é o nome comum, nos países de língua inglesa, da planta identificada pelo nome sistemático de *Epigaea repens* L.. Não conseguimos identificar a existência de um nome comum para esse vegetal em português.

¹¹ Sharon B. McGrayne, *Prometheans in the Lab: Chemistry and the Making of the Modern World* (New York: McGraw-Hill, 2002), 79-105.

adequadas para ser adicionado em combustíveis. Mas essas características não estavam relacionadas à validade ou não hipótese do *trailing arbutus*.

Proseguindo nessa linha de investigação, Midgley testou vários corantes vermelhos dissolvidos em querosene, sem, entretanto, observar propriedades antidetonantes. Observou, ainda, que o iodeto de etila, uma substância incolor, exibia propriedades antidetonantes – mas com desvantagens similares às do iodo elementar. A partir dessas constatações, Midgley teve de abandonar a hipótese do *trailing arbutus* e continuou testando variadas substâncias.¹² A pesquisa se estendeu por vários anos, tendo sido interrompida pela Primeira Guerra Mundial e retomada depois. O número de substâncias que foram testadas por Midgley é controverso: há relatos que variam de 144 até incríveis 33.000 substâncias.¹³

Após sucessivos experimentos aleatórios, baseados em tentativas e erros, Midgley observou que a anilina era um antidetonante mais efetivo que o iodo. Obtida facilmente do índigo, o custo da anilina no processo seria consideravelmente baixo. Não obstante essas vantagens aparentes, sua ação corrosiva frente a metais e o odor desagradável dos gases de escape, impediam que a anilina fosse utilizada em escala comercial. Realizando mais testes, dessa vez sintetizando compostos com os grupos etila e fenila, Midgley observou propriedades antidetonantes no dietilselênio e no dietiltelúrio. Novamente, porém, a questão do odor impossibilitava o emprego dessas substâncias, além da relativamente pequena disponibilidade dos elementos selênio e telúrio para a produção em larga escala a baixo custo. Apesar desses resultados desestimulantes à primeira vista, Midgley começou a orientar suas tentativas considerando a periodicidade das propriedades dos elementos químicos.

Assim, a tabela periódica começou a ser empregada para prever a composição de novos possíveis antidetonantes a serem testados. Seguindo a tabela periódica, foram testados compostos dos elementos do grupo do nitrogênio e do carbono. Nessa sequência, os compostos de estanho, especialmente o dietilestanho, se mostraram excelentes antidetonantes. Tais resultados, associados a considerações teóricas, apontavam que um composto contendo chumbo seria promissor nos termos das propriedades desejadas. E assim, de fato, se observou que os resultados mais satisfatórios eram obtidos com o tetraetilchumbo.¹⁴ Isso foi posteriormente mostrado por Midgley, de maneira didática, registrando em um gráfico o efeito antidetonante das substâncias em função do número atômico do elemento que estava unido à cadeia carbônica respectiva (Figura 1).

¹² Ibid; Kettering, "Biographical Memoir of Thomas Midgley, Jr.", 366; Charles F. Kettering, "A Tribute to Thomas Midgley, Jr.," *Industrial and Engineering Chemistry*, 36 (1944): 1179-1182.

¹³ Jerome O. Nriagu, "The Rise and Fall of Leaded Gasoline," *The Science of the Total Environment*, 92 (1990): 13-28; Kitman, 11-45.

¹⁴ Albert B. Garrett, "Lead tetraethyl: Thomas Midgley Jr., T. A. Boyd and C. A. Hochwalt," *Journal of Chemical Education*, 39 (1962): 414-15.

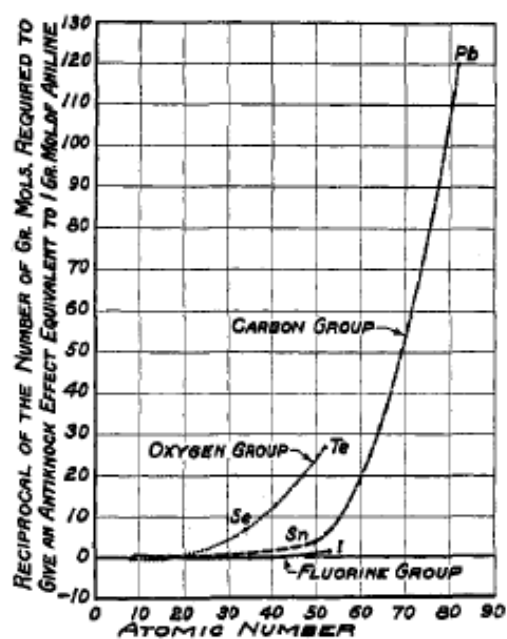


Figura 1. Gráfico utilizado por Midgley para ilustrar o efeito antidetonante de vários compostos, comparando a influência de elementos pertencentes a diferentes grupos da tabela periódica.¹⁵

Com o gráfico reproduzido na Figura 1, pode-se comparar as propriedades antidetonantes de alguns grupos de compostos etilados, tomando o efeito antidetonante da anilina como referência. Observa-se que, dentro de cada um dos três grupos, o efeito antidetonante aumenta conforme aumenta o número atômico do elemento ligado ao grupo etila. Porém, esse efeito é muito mais pronunciado no grupo do carbono: o composto etilado de chumbo apresenta propriedades antidetonantes muito maiores do que os demais compostos.¹⁶

Sobre essa mudança na metodologia de investigação, da tentativa e erro para os testes orientados pela tabela periódica dos elementos, Midgley escreveu:

“Com esses fatos diante de nós, lucrámos em abandonar o método de Edison [i.e., tentativa e erro] em favor de um procedimento correlativo, baseado na tabela periódica. O que tinha parecido, algumas vezes, uma busca inútil, levando muitos anos e custando uma considerável soma de dinheiro, rapidamente se tornou uma “caça à raposa”.”¹⁷

Previsões começavam a ser cumpridas em vez de fracassarem.

¹⁵ Midgley, Jr., “From the Periodic Table to Production,” *Industrial and Engineering Chemistry*, 29 (1937): 244.

¹⁶ *Ibid*, 241-2.

¹⁷ *Ibid*, 242.

Existem registros divergentes a respeito de como teria sido a aproximação de Midgley com a tabela periódica. Em artigo de 1937, Midgley escreveu que devia a seu professor de química do ensino médio, H. M. Robert, a inspiração para usar a tabela periódica:

“Quando a tabela periódica foi descrita para nós por Robert, ele sugeriu que este arranjo regular dos átomos era uma evidência da existência da Divindade. [...] Argumentei que isso indicava simplesmente que os átomos eram constituídos de partículas ainda menores. A discussão prosseguiu por dias e semanas. [...] No decorrer [dessa discussão] tive oportunidade de aprender muito sobre a tabela periódica, e de tê-la impressa em minha memória como uma ferramenta muito útil no trabalho de pesquisa.”¹⁸

O início das pesquisas de Midgley sobre os antidetonantes, porém, parece contrariar a versão de que ele havia interiorizado a tabela periódica como ferramenta de trabalho. O historiador Alan Loeb apresenta uma versão que parece mais plausível, e que é apoiada por McGrayne e por Seyferth.¹⁹ Segundo Loeb, após anos de tentativas na busca pelo antidetonante:

“Para dar à pesquisa um pouco de direção, Midgley consultou o Dr. Robert E. Wilson, no MIT [em meados de 1921]. Wilson sugeriu que Midgley usasse a tabela periódica de Langmuir, que era organizada de acordo com a valência química. Colocando em um gráfico as descobertas feitas até então, Midgley observou um padrão que apontava para o chumbo.”²⁰

Assim, em dezembro de 1921, Midgley e seus colaboradores observaram que a adição de pequenas quantidades de tetraetilchumbo à gasolina era suficiente para obter o efeito antidetonante desejado.

Isso não significa que o tetraetilchumbo tenha sido a única solução encontrada por Midgley e sua equipe para o problema da detonação da gasolina nos motores. Em suas pesquisas para a melhoria de combustíveis para aviação, durante a Primeira Guerra Mundial, Midgley já observara que o etanol (álcool etílico) era um antidetonante. Em 1920, Midgley requereu patente de um combustível antidetonante, consistindo em uma mistura de etanol e gasolina olefínica. Outras vozes da indústria automobilística, na época, também manifestaram seu otimismo em relação à utilização do etanol como antidetonante, misturado à gasolina. Entretanto, alguns obstáculos impediram que o etanol fosse o aditivo adotado em larga escala pelas empresas de

¹⁸ Ibid, 241.

¹⁹ McGrayne, 86; Dietmar Seyferth, “The Rise and Fall of Tetraethyllead 2,” *Organometallics*, 22 (2003): 5156-7.

²⁰ Loeb, 81.

petróleo e pela indústria automobilística dos EUA. Para atender o mercado, seriam necessárias grandes quantidades de etanol (combustíveis utilizados na época podiam conter de 16 a 30% de etanol misturado à gasolina). Não eram conhecidos métodos para produzir etanol a partir do petróleo a um custo que fosse competitivo; assim, a indústria de combustíveis passaria a depender de outro setor produtivo, sobre o qual não tinha controle, que era o agrícola.

Sob esse ponto de vista, o tetraetilchumbo era muito mais vantajoso para a General Motors, que financiava as pesquisas de Midgley e seu grupo. A quantidade de tetraetilchumbo dissolvida em gasolina, para obter o efeito desejado, era inferior a 1 parte em 1000, e seu custo mantinha baixo o preço de venda da gasolina. Além disso, diferente do etanol, o processo de produção do tetraetilchumbo podia ser patenteado, garantindo lucros para a General Motors. Tampouco a empresa automobilística entrava em conflito com os produtores de gasolina, a quem evidentemente não interessava a entrada de destiladores de etanol no mercado de combustíveis para automóveis.²¹

O tetraetilchumbo já era conhecido pelos químicos desde o século XIX. Provavelmente, foi preparado pela primeira vez, em forma impura, pelo químico alemão Carl Jacob Löwig (1803 – 1890), por volta de 1853, tendo sido isolado e caracterizado, em 1859, pelo inglês George Bowdler Buckton (1818 – 1905).²² Porém, nunca havia encontrado qualquer utilização prática, em função de sua grande toxicidade.

Os danos à saúde que o tetraetilchumbo poderia causar já eram bem conhecidos por médicos e químicos, há séculos conhecedores dos problemas causados pelo envenenamento pelo chumbo e seus compostos. Mesmo ciente disso, Midgley defendia publicamente que não existiria perigo concreto na utilização do tetraetilchumbo, pois, devido a sua baixa concentração na gasolina, o chumbo se diluiria no ambiente. Assim, os estudos para a produção em larga escala e comercialização do tetraetilchumbo tiveram continuidade, e em 1923 a gasolina com esse aditivo passou a ser vendida ao público. No ano seguinte, a General Motors (fabricante de veículos) e a Standard Oil (indústria petrolífera) se uniram em joint venture para criar uma empresa dedicada à produção em escala industrial e distribuição do combustível com tetraetilchumbo: a Ethyl Corporation.²³

Em pouco tempo, começaram a ser observados casos de mortes e dezenas de casos de intoxicações de trabalhadores que atuavam na linha de produção do tetraetilchumbo.²⁴ O próprio Midgley, apresentando sintomas de intoxicação por chumbo, decidiu abandonar o laboratório por algumas semanas para se recuperar na

²¹ Kitman, 11-45.

²² Dietmar Seyferth, "Rise and Fall of Tetraethyllead 1," *Organometallics*, 22 (2003): 2346-57.

²³ Loeb, 82.

²⁴ Seyferth, "Rise and Fall of Tetraethyllead 2", 5162-3

Flórida.²⁵ Diversos profissionais ligados aos serviços de saúde pública dos EUA, bem como pesquisadores da área médica, alertaram para os riscos da liberação de chumbo no ambiente. Por exemplo, em 1922, W. M. Clark alertou que “em vias de tráfego intenso, é altamente provável que a poeira de óxido de chumbo irá permanecer no estrato inferior [da atmosfera] ... [podendo se constituir em] séria ameaça à saúde pública”²⁶. Os produtores de tetraetilchumbo, por sua vez, argumentavam que “as ruas, em média, estarão provavelmente tão livres de chumbo que será impossível detectá-lo, ou detectar sua absorção”²⁷.

A produção do tetraetilchumbo foi interrompida nos EUA por determinação governamental entre maio de 1925 e junho de 1926, devido à série de envenenamentos e mortes nas indústrias. Medidas de segurança para a manipulação do tetraetilchumbo nas fábricas foram reforçadas, e envenenamentos posteriores à retomada da produção foram atribuídos à falta de cuidado dos trabalhadores envolvidos. Apesar dos vários alertas, os organismos governamentais de saúde dos EUA não impediram a utilização do tetraetilchumbo na gasolina, concordando oficialmente com o argumento de que não existiam estudos conclusivos comprovando os efeitos em longo prazo, sobre a saúde da população, da dispersão de chumbo no ambiente. Além disso, os organismos governamentais transferiram para os produtores de tetraetilchumbo a responsabilidade de investigar esses efeitos.²⁸

Buscando respaldo para seu produto, a Ethyl Corporation financiou uma equipe multidisciplinar, liderada pelo médico e pesquisador da Universidade de Cincinnati, Robert Kehoe, para analisar os riscos do tetraetilchumbo. De maneira não surpreendente, os resultados da equipe de Kehoe sugeriam não haver dados suficientes para concluir que a dispersão do chumbo pelos gases de escape dos automóveis era uma ameaça à saúde pública. E assim, pelas décadas seguintes, o tetraetilchumbo continuou a ser usado como aditivo para gasolina nos EUA, e passou a ser comercializado também em todo o mundo. Um relato da Ethyl Corporation, de 1963, afirmava que 98% da gasolina vendida nos EUA continha compostos antidetonantes à base de chumbo.²⁹

Nos anos 1960, a ascensão do movimento ambientalista nos EUA colocou novamente em discussão os riscos associados ao uso do tetraetilchumbo na gasolina. Estudos epidemiológicos mostraram que os níveis de chumbo presentes no sangue eram maiores nas populações urbanas do que nas rurais, e mesmo estas apresentavam níveis de chumbo no organismo muito maiores do que se observava em corpos de indivíduos que viveram em épocas passadas. Outros estudos que geraram impacto mostravam que a exposição a altos níveis de chumbo no ambiente era especialmente

²⁵ Kitman, 11-45; McGrayne, 79-105.

²⁶ W. M. Clark, apud Nriagu, 18.

²⁷ D. Rosner, & G. Markowitz, *American Journal of Public Health*, 75 (1985): 344-352, apud Nriagu, 19.

²⁸ Farhad Nadim, Peter Zack, George E. Hoag, & Shili Liu, “United States Experience with Gasoline Additives,” *Energy Policy*, 29 (2001): 1-5; Kitman, 11-45.

²⁹ Seyferth, “Rise and Fall of Tetraethyllead 2”, 5166; Kitman, 11-45.

prejudicial à saúde e ao desenvolvimento das crianças, e que havia correlação entre valores mais elevados de chumbo no sangue e valores mais baixos em testes de quociente de inteligência.³⁰

O tetraetilchumbo começou a ser banido da gasolina vendida nos EUA como consequência de uma lei federal de controle de poluentes atmosféricos, aprovada em 1970. A redução da emissão de gases poluentes por automóveis requeria a instalação de catalisadores nos veículos – porém, a presença de chumbo nos gases do escapamento tornaria os catalisadores inativos; logo, o tetraetilchumbo teria que ser eliminado da gasolina. Não sem enfrentar resistência das indústrias produtoras do aditivo, o processo gradual de retirada do tetraetilchumbo da gasolina vendida nos EUA teve início em 1973, e se prolongou até 1996.³¹ De acordo com programas apoiados pela ONU, gasolinas com aditivos à base de chumbo são usadas atualmente em poucos países do mundo, e sua eliminação completa está prevista para 2013.³²

Um novo desafio para Midgley: a indústria da refrigeração e os CFCs

No final da década de 1920, Midgley havia alcançado posição de destaque em sua carreira: ocupava a vice-presidência da Ethyl Corporation e era consultor da General Motors. Reconhecido pelo sucesso na resolução do problema da qualidade da gasolina, desde a pesquisa em laboratório até as etapas de fabricação e comercialização, Midgley recebeu nessa época outra missão complexa: desenvolver um novo fluido que pudesse ser utilizado na indústria de refrigeração.

No começo do século XX, os fluidos utilizados em refrigeradores eram potenciais fontes de graves acidentes, como explosões e intoxicações.³³ Isso inibia o uso dos aparelhos de refrigeração em residências, em locais onde houvesse grande fluxo de pessoas, e também em automóveis. Assim, havia demanda por um fluido refrigerante que fosse, ao mesmo tempo, não tóxico, não inflamável, barato e com as propriedades de engenharia adequadas (isto é, este fluido deveria liquefazer facilmente com o aumento de pressão, sem necessidade do emprego de temperaturas muito baixas, absorvendo energia do ambiente para retornar ao estado gasoso).

³⁰ Nriagu, 20-6; V. M. Thomas, "The Elimination of Lead in Gasoline," *Annual Review of Energy and Environment*, 20 (1995): 305-12.

³¹ Kitman, 11-45; Nadim et al, 2.

³² United States Environmental Protection Agency (EPA), *Partnership for Clean Fuels and Vehicles: Evaluation of the Design and Implementation of the Lead Campaign – Final Report* (Washington, 2011), 43.

³³ Carmen J. Giunta, "Thomas Midgley, Jr., and the Invention of Chlorofluorocarbon Refrigerants: It Ain't Necessarily So," *Bulletin of the History of Chemistry*, 31 (2006): 67-9.

Tabela 1 – Comparação de propriedades relevantes para a construção de refrigeradores, para algumas substâncias usadas com essa finalidade na década de 1920.³⁴

Fluidos	Propriedades de engenharia	Inflamabilidade	Toxicidade
Ar	Não liquefaz	OK	OK
Dióxido de carbono	Pressão de vapor excessiva	OK	OK
Água	Requer pressão excessivamente baixa	OK	OK
Amônia	OK	Levemente inflamável	Tóxico, mas fornece ampla advertência
Dióxido de enxofre	OK	OK	Tóxico, mas fornece ampla advertência
Cloreto de metila	OK	Levemente inflamável	Tóxico, sem advertência
Brometo de metila	Vácuo	Levemente inflamável	Tóxico, sem advertência
Butano	OK	Muito inflamável	OK

A Tabela 1, reproduzida de um artigo escrito por Midgley e Henne em 1930, traz uma comparação entre algumas propriedades relevantes de substâncias então usadas como fluidos em refrigeradores. Analisando cada um dos fluidos listados, percebe-se que nenhum deles satisfazia simultaneamente os requisitos desejados para as três propriedades destacadas: 1) propriedades de engenharia (abrangendo estabilidade, não corrosividade e pressão de vapor apropriada); 2) inflamabilidade; e 3) toxicidade. Disposto a enfrentar esse problema, Midgley e colaboradores iniciaram uma investigação buscando novos fluidos que pudessem substituir aqueles até então utilizados.³⁵ Desta vez, em vez de recorrer à tentativa e erro, Midgley desde logo se orientou pela tabela periódica dos elementos.

Observando a tabela periódica, segundo a organização de Langmuir (Figura 2), Midgley rapidamente percebeu que os elementos químicos, cujos compostos apresentavam pontos de ebulição situados na faixa adequada para serem usados como fluidos de refrigeração, estavam situados no lado direito da tabela. Com relação à toxicidade, observou que, de modo geral, essa propriedade diminuía dos elementos mais “pesados” (situados na parte inferior da tabela) para os elementos mais “leves” (situados na parte superior da tabela). A inflamabilidade, por sua vez, diminuía no sentido da esquerda para a direita da tabela periódica.

³⁴ Thomas Midgley, Jr. & Albert L. Henne, “Organic Fluorides as Refrigerants,” *Industrial and Engineering Chemistry*, 22 (1930): 542.

³⁵ McGrayne, 79-105.

NUMBER OF VACANT SPACES IN OUTER SHELL

SHELL	32	31	30	29	28	27	26	25	24	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0																																	
I																																	1 H 1,008	2 He 4,0																																
II a																																		3 Li 6,94	4 Be 9,1	5 B 10,8	6 C 12,009	7 N 14,006	8 O 16,0	9 F 18,9	10 Ne 20,2																									
II b																																			11 Na 22,9	12 Mg 24,3	13 Al 27,0	14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,06	17 Cl 35,46	18 Ar 39,9																								
III a																	19 K 39,1	20 Ca 40,07	21 Sc 45,1	22 Ti 47,9	23 V 50,9	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 70,3	32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 78,96	35 Br 79,9	36 Kr 83,8																																
III b																																			37 Rb 85,46	38 Sr 87,62	39 Yt 88,9	40 Zr 91,2	41 Nb 92,9	42 Mo 95,9	43 Ru 101,1	44 Rh 101,07	45 Pd 106,32	46 Ag 107,87	47 Cd 112,4	48 In 114,8	49 Sn 118,7	50 Sb 121,7	51 Te 127,6	52 I 126,9	53 Xe 131,3															
IV a																																				54 Cs 132,9	55 Ba 137,3	56 La 138,9	57 Ce 140,1	58 Pr 140,9	59 Nd 144,2	60 Pm	61 Sm 150,4	62 Eu 152,0	63 Gd 157,3	64 Tb 158,9	65 Dy 162,5	66 Er 167,3	67 Tm	68 Yb 173,0	69 Lu 175,0	70 Hf 178,5	71 Ta 180,9	72 W 183,8	73 Re 186,2	74 Os 190,2	75 Ir 192,2	76 Pt 195,0	77 Au 196,9	78 Hg 200,6	79 Tl 204,4	80 Pb 207,2	81 Bi 208,9	82 Po 209	83 At	84 Rn
IV b																																						85 Fr 223,0	86 Ra 226,0	87 Ac	88 Th 232,0	89 Pa 231,0	90 U 238,0	91 Np	92 Pu	93 Am	94 Cm	95 Bk	96 Cf	97 Es	98 Fm	99 Md	100 No													

Figura 2. Tabela periódica baseada no sistema de Langmuir.³⁶

Considerando essas observações em conjunto, Midgley concluiu que as tendências analisadas apontavam para o flúor, porém era sabido que a substância simples flúor era extremamente tóxica. Midgley e seu principal colaborador nessa empreitada, Albert L. Henne, supuseram, entretanto, que o composto almejado poderia conter flúor em sua estrutura. A partir das propriedades físico-químicas do metano (CH₄), do tetrafluoreto de carbono (CF₄), do tetracloreto de carbono (CCl₄) e de outros organoclorados – Henne era um especialista em organoclorados – Midgley e Henne elaboraram diagramas relacionando o ponto de ebulição com a estabilidade, toxicidade e inflamabilidade desses compostos com os de vários haletos orgânicos.

Uma dificuldade que encontraram no início da investigação esteve relacionada com o valor do ponto de ebulição do tetrafluoreto de carbono que encontraram nas tabelas disponíveis na literatura da época. O valor tabelado era de -15 °C, muito superior ao que Midgley e Henne esperavam, considerando comparações com os pontos de ebulição de substâncias estruturalmente semelhantes. A estimativa da dupla era de que o valor correto estaria em torno de -136 °C, o que faria do tetrafluoreto de carbono uma substância não adequada para ser usada como fluido para refrigeração. De fato, pouco depois, outros cientistas publicaram um valor corrigido para o ponto de ebulição do tetrafluoreto de carbono: -128 °C, o que mostrava que a estimativa feita por Midgley e Henne era boa, e que eles tinham razão em não acreditar que essa substância poderia ser utilizada para o propósito que buscavam.³⁷

A atenção de Midgley e Henne se voltou para compostos constituídos por carbono, cloro e flúor. Analisando a Figura 3, percebe-se que o CF₂Cl₂ e o CFCl₃ apresentam pontos de ebulição situados (aproximadamente) entre -30 e +30 °C, que era o intervalo adequado, além de baixa inflamabilidade. Esses compostos apresentavam, portanto, algumas das propriedades desejadas, atraindo o interesse dos pesquisadores. Entretanto, ainda não havia, no momento em que Midgley e Henne investigaram a questão, dados disponíveis na literatura a respeito da eventual toxicidade desses compostos.

³⁶ Midgley, Jr., "From the Periodic Table", 243.

³⁷ Ibid., 242-4.

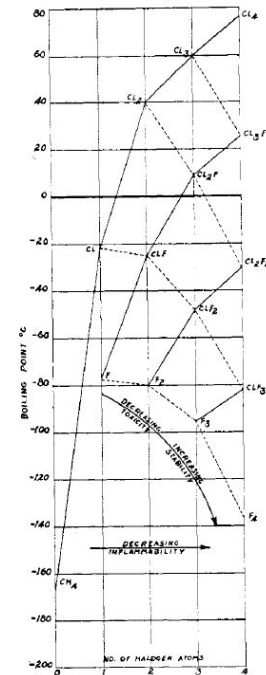
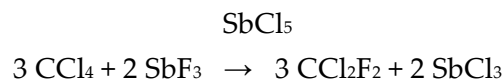


Figura 3 – Diagrama comparando propriedades físico-químicas de diferentes clorofluorocarbonetos (CFCs).³⁸

Observação: os átomos de carbono e hidrogênio não estão representados nas fórmulas dos CFCs.

Midgley e colaboradores trataram então de preparar amostras de clorofluorocarbonetos (CFCs) para testar sua toxicidade. A equação química a seguir representa o método usado por eles para preparar o CCl₂F₂, a partir de CCl₄ e SbF₃:³⁹



Testando a toxicidade do CCl₂F₂ em cobaias, Midgley não percebeu nenhum efeito danoso à vida (Tabela 2). Com relação a essa propriedade, a vantagem do CCl₂F₂ em relação aos fluidos então usados em refrigeração era dramática. Midgley, Henne e sua equipe haviam encontrado a substância que precisavam, e o passo seguinte passou a ser viabilizar sua produção e uso industriais.

Tabela 2 – Toxicidade de substâncias usadas na indústria de refrigeradores (concentrações expressas em porcentagens em volume no ar).⁴⁰

Gás	Provoca a morte de animais em um curto intervalo de tempo (%)	Oferece risco à vida no intervalo de 30 a 60 minutos (%)	Concentração máxima em que não oferece risco à vida por horas (%)
Amônia	0,5 a 1,0	0,25 a 0,45	0,01
Cloreto de metila	15 a 30	2 a 4	0,05 a 0,1
Dióxido de carbono	30	6 a 8	2 a 3
Diclorodifluorometano	Não alcançável	80	40

³⁸ Midgley, Jr., & Henne, 543.

³⁹ Ibid, 544.

⁴⁰ Ibid.

A habilidade de Midgley em divulgar seu trabalho e a viabilidade de suas invenções pode ser exemplificada pelo seguinte episódio. Em 1930, ao apresentar o resultado de suas pesquisas que culminaram na preparação dos CFCs como fluidos para refrigeração (os quais ganharam o nome comercial de fréons), Midgley fez uma demonstração de grande apelo para a plateia que assistia a sua fala na cidade de Atlanta: “[Midgley] demonstrou, de uma só vez, tanto a não toxicidade quanto a não inflamabilidade do freon: aspirou um pouco de seu vapor, e suavemente o exalou para apagar a chama de uma vela”⁴¹.

Os nomes comerciais dos CFCs foram dados tomando por base a relação entre o número de átomos de carbono e flúor existente nas moléculas (por exemplo, o CFCl_3 passou a ser conhecido como CFC-11 ou fréon-11, e o CF_2Cl_2 foi denominado CFC-12 ou fréon-12). As peculiares propriedades dos CFCs logo permitiram que fossem utilizados em outras aplicações, como propelentes em aerossóis, por exemplo.

O conhecimento acerca dos riscos oferecidos ao ambiente pelos CFCs somente começou a ser construído no final da década de 1960. Um ponto marcante foi o artigo publicado por Molina e Rowland em 1974, que sugeria um mecanismo pelo qual o ozônio estratosférico (que protege a superfície terrestre da incidência excessiva de radiação ultravioleta) estaria sendo destruído pelos CFCs.⁴² Após anos de controvérsias a respeito, também a produção de CFCs foi sendo reduzida, e esses compostos foram sendo substituídos por outros que não apresentam os mesmos riscos ambientais.⁴³ Diferentemente do tetraetilchumbo, porém, é preciso considerar que os CFCs começaram a ser produzidos em larga escala em um contexto em que os problemas ambientais decorrentes de seu uso não eram imaginados.

Considerações finais

Um dos aspectos mais curiosos no caso de Midgley é a maneira como esse engenheiro mecânico modificou sua abordagem para o desenvolvimento de novas substâncias químicas para a indústria. Inicialmente, orientou-se por uma abordagem que pouco tinha a ver com a química moderna. Seu raciocínio foi por analogia: se os corantes vermelhos permitiam a retenção de calor pela planta chamada *trailing arbutus*, então talvez também pudessem absorver a energia excessiva que provocava a detonação irregular da gasolina. Seria como se houvesse um “princípio” responsável pela cor vermelha nos corpos, o qual seria também portador da propriedade de reter o calor.

⁴¹ Kettering, “Tribute to Thomas Midgley, Jr.”, 1182.

⁴² Mario J. Molina, & F. S. Rowland, “Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-catalysed Destruction of Ozone,” *Nature*, 249 (1974): 810-2.

⁴³ Maureen Christie, *The Ozone Layer: A Philosophy of Science Perspective* (Cambridge: Cambridge University Press, 2000); Hélio E. B. Viana, & Paulo Alves Porto, “Análise Histórica das Percepções de Risco Associadas à Destruição da Camada de Ozônio: Uma Possível Ferramenta para a Formação de Estudantes de Química,” in *Atas do VIII Encontro Nacional de Pesquisa em Educação em Ciências/I Congresso Iberoamericano de Investigación en Enseñanza de las Ciencias* (Campinas: Abrapec, 2012).

Midgley fez experimentos com muitos corantes, orientado apenas por essa ideia que pode ser considerada como quase-alquímica. Entretanto, sua abordagem se modificou radicalmente a partir do momento em que Midgley se apoderou do conhecimento sobre a tabela periódica e o empregou para a previsão de novos compostos com as propriedades desejadas. A relevância da tabela periódica como instrumento de trabalho para o químico moderno não pode ser minimizada. Conforme destacou Scerri: “a tabela periódica dos elementos é um dos mais importantes ícones em ciência: um documento simples que captura toda a essência da química em um padrão elegante”⁴⁴.

Outro aspecto que caracteriza a química de maneira marcante é a produção de novas substâncias e materiais, que não existem na natureza. Essa atividade se mostra intrinsecamente perigosa, exigindo dos químicos grande dose de responsabilidade em sua atuação profissional. Ao analisar a trajetória das substâncias desenvolvidas por Midgley, que foram apresentadas para a sociedade como soluções para importantes problemas tecnológicos, pode-se observar três diferentes dimensões do risco químico. O tetraetilchumbo oferecia risco para os trabalhadores diretamente expostos a ele em sua produção, tendo sido responsável por dezenas de casos de intoxicação e diversas mortes nas fábricas (dimensão de risco individual). Além disso, o tetraetilchumbo se revelou também um risco para as regiões onde o tráfego de veículos provocava a dispersão dos compostos de chumbo, os quais foram acumulando no ambiente e também no organismo das populações expostas (dimensão de risco ambiental local). Os CFCs, por sua vez, permaneciam intactos na baixa atmosfera; passaram-se décadas até que os cientistas se dessem conta de que os CFCs, ao se difundirem até a estratosfera, provocavam a destruição da camada de ozônio – em um processo que, se não fosse interrompido, poderia colocar em perigo todas as formas de vida do planeta (dimensão de risco ambiental global).

O estudo do desenvolvimento da indústria do tetraetilchumbo e dos CFCs pode servir para motivar reflexões de diferentes tipos. Por um lado, o caso mostra como a química moderna ofereceu respostas a problemas tecnológicos, com impactos profundos sobre a economia e o modo de vida da sociedade. Além disso, revela facetas dos princípios éticos essencialmente envolvidos na atividade de síntese química, especialmente quando novas substâncias criadas em laboratório passam a ser produzidas em escala industrial e lançadas no ambiente.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento às pesquisas que possibilitaram o presente trabalho.

⁴⁴ Eric R. Scerri, *The Periodic Table: Its History and Its Significance* (New Oxford: University Press, 2007), xiii.