



REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,
Vol. 10, N.º 2,
pp. 65 - 128
Lisboa — 1968



índice

- | | |
|------------------------|--|
| M. INÊS VALENTE SOARES | 65 ESTUDO POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO DE DERIVADOS NAFTALÉNICOS ENTRE 1700 E 650 cm^{-1} . DERIVADOS 1,4 E 1,5 SUBSTITUÍDOS |
| M. MOSINGER | 87 NOTE SUR LA MÉTHODOLOGIE EN MATIÈRE D'EXPERTISE CONCERNANT LA MISE EN ÉVIDENCE DE LA CAPACITÉ CANCÉRIGÈNE |
| J. F. CAPITANT | 91 LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE DE SODIUM |
| V. LASSALLE-SAINT-JEAN | 99 LE CAMEL |
| HÉLDER DUARTE COSTA | 111 A DETECÇÃO DAS GORDURAS E ÓLEOS DE SÍNTESE |
| A. M. PIETTE | 116 GRAISSES SPÉCIALES POUR FALSIFICATION DU BEURRE |

Actualidades

- | | |
|---------------|---|
| KURT JACOBSON | 119 PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1968 |
|---------------|---|
-

Noticiário e Informações

- | | |
|------------|--|
| 120 | UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA |
| 124 | SECRETARIADO DA UNIÃO DE QUÍMICA PURA E APLICADA |
| 124 | FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA |
| 124 | CURSOS DE VERÃO OTAN |
| 124 | FEIRAS EM BASILEIA 1969 |
| 125 | FEIRAS EM DÜSSELDORF |
| 125 | TECHNOLOGY FORECASTING INSTITUTE |
| 126 | REUNIÕES INTERNACIONAIS |
-

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
COMPANHIA UNIÃO FABRIL
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
SIDERURGIA NACIONAL
AMONÍACO PORTUGUÊS
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)
e Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 76 06 30)

Gravuras, composição e impressão

Bertrand (Irmãos), Lda.

Capa

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 35\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;
outros países: U.S. \$6.00

ESTUDO POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO DE DERIVADOS NAFTALÉNICOS ENTRE 1700 E 650 CM⁻¹. DERIVADOS 1,4 E 1,5-SUBSTITUÍDOS.

SOARES, M. Inês Valente

Rev. Port. Quím., 10, 65, (1968) (em português)

Apresentam-se os espectros no infravermelho de dezassete derivados do naftaleno em posições 1,4 e 1,5, sendo doze simétricos e cinco assimétricos. Interpretam-se as bandas de absorção dos diferentes compostos estudados, fazendo-se as suas atribuições com base nas condições de simetria e na equivalência das suas frequências às do próprio naftaleno. Discutem-se os resultados, tendo em conta os dados de infravermelhos e Raman apresentados na literatura.

NOTE SUR LA MÉTHODOLOGIE EN MATIÈRE D'EXPERTISE CONCERNANT LA MISE EN ÉVIDENCE DE LA CAPACITÉ CANCÉRIGÈNE

MOSINGER, M.

Rev. Port. Quím., 10, 87, (1968) (em francês)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE DE SODIUM

CAPITANT, J. F.

Rev. Port. Quím., 10, 91, (1968) (em francês)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

LE CAMEL

LASSALLE-SAINT-JEAN, V.

Rev. Port. Quím., 10, 99, (1968) (em francês)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

A DETECÇÃO DAS GORDURAS E ÓLEOS DE SÍNTESE

COSTA, Hélder Duarte

Rev. Port. Quím., 10, 111, (1968) (em português)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

GRAISSES SPÉCIALES POUR FALSIFICATION DU BEURRE

PIETTE, A. M.

Rev. Port. Quím., 10, 116, (1968) (em francês)

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química.

résumés

ESTUDO POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO DE DERIVADOS NAFTALÉNICOS ENTRE 1700 E 650 CM^{-1} . DERIVADOS 1,4 E 1,5-SUBSTITUÍDOS. (ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DES DÉRIVÉS NAPHTALÉNIQUES ENTRE 1700 ET 650 CM^{-1} . DÉRIVÉS SUBSTITUÉS)

SOARES, M. Inês Valente

Rev. Port. Quím., 10, 65, (1968) (en portugais)

On a enregistré les spectres infrarouge de dix-sept dérivés du naphthalène en position 1,4 et 1,5, dont douze symétriques et cinq assymétriques. Les bandes d'absorption des différents composés étudiés ont été interprétées en les rapportant aux conditions de symétrie et aux équivalences de fréquences avec le naphthalène. Les résultats ont été discutés en fonction des données connues pour l'infrarouge et le Raman.

NOTE SUR LA MÉTHODOLOGIE EN MATIÈRE D'EXPERTISE CONCERNANT LA MISE EN ÉVIDENCE DE LA CAPACITÉ CANCÉRIGÈNE

MOSINGER, M.

Rev. Port. Quím., 10, 87, (1968) (en français)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE DE SODIUM

CAPITANT, J. F.

Rev. Port. Quím., 10, 91, (1968) (en français)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

Rev. Port. Quím., 10, (1968)

LE CAMEL

LASSALLE-SAINT-JEAN, V.

Rev. Port. Quím., 10, 99, (1968) (en français)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

A DETECÇÃO DAS GORDURAS E ÓLEOS DE SÍNTESE

COSTA, Hélder Duarte

Rev. Port. Quím., 10, 111, (1968) (en portugais)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

GRAISSES SPÉCIALES POUR FALSIFICATION DU BEURRE

PIETTE, A. M.

Rev. Port. Quím., 10, 116, (1968) (en français)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique.

ESTUDO POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO DE DERIVADOS NAFTALÉNICOS ENTRE 1700 E 650 CM^{-1} . DERIVADOS 1,4 E 1,5-SUBSTITUÍDOS. (I. R. SPECTROMETRY OF NAPHTHALENIC COMPOUNDS BETWEEN 1700 AND 650 CM^{-1} . 1,4 AND 1,5-SUBSTITUTED COMPOUNDS)

SOARES, M. Inês Valente

Rev. Port. Quím., **10**, 65, (1968) (in Portuguese)

I. R. spectra of seventeen (twelve symmetric and five asymmetric) naphthalene derivatives 1,4 and 1,5 substituted were recorded in the 650-1700 cm^{-1} spectral range. Spectral bands of different compounds were interpreted, being classified on the basis of their symmetry and correlation of their frequencies with those of naphthalene itself. Results are discussed with reference to existent infra-red and Raman data.

NOTE SUR LA MÉTHODOLOGIE EN MATIÈRE D'EXPERTISE CONCERNANT LA MISE EN ÉVIDENCE DE LA CAPACITÉ CANCÉRIGÈNE

MOSINGER, M.

Rev. Port. Quím., **10**, 87, (1968) (in French)

Presented at the 7th Congress of International Association of Chemical Experts.

LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE DE SODIUM

CAPITANT, J. F.

Rev. Port. Quím., **10**, 91, (1968) (in French)

Presented at the 7th Congress of International Association of Chemical Experts.

LE CAMEL

LASSALLE-SAINT-JEAN, V.

Rev. Port. Quím., **10**, 99, (1968) (in French)

Presented at the 7th Congress of International Association of Chemical Experts.

A DETECÇÃO DAS GORDURAS E ÓLEOS DE SÍNTESE

COSTA, Hélder Duarte

Rev. Port. Quím., **10**, 111, (1968) (in Portuguese)

Presented at the 7th Congress of International Association of Chemical Experts.

GRAISSES SPÉCIALES POUR FALSIFICATION DU BEURRE

PIETTE, A. M.

Rev. Port. Quím., **10**, 116, (1968) (in French)

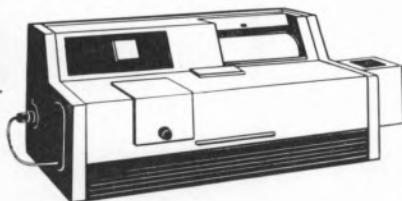
Presented at the 7th Congress of International Association of Chemical Experts.

INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

precisos, robustos e económicos

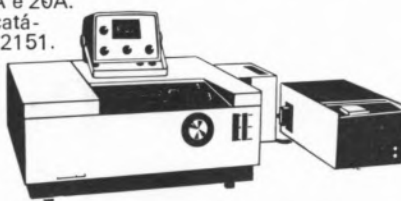
Espectrofotómetro Spectronic 505

A melhor aquisição em espectrofotómetros registadores automáticos; de feixe-duplo, dupla rede de difracção. Banda espectral estreita e constante —5A e 50A. Velocidade de registo variável. Gráfico de grandes dimensões. Peça o catálogo 33-2009.



Espectrofotómetro "Precision"

Aparelho de grande precisão e reproductibilidade; escala de leitura directa, manejo extremamente fácil e rápido. Grande compartimento porta-amostra. Banda constante —2A, 5A e 20A. Peça o catálogo 33-2151.



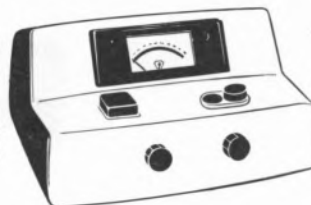
Espectrofotómetro Spectronic 600

Dotado de três velocidades sincronizadas, este rápido e preciso espectrofotómetro de leitura directa, pode tornar-se facilmente num aparelho registador. Precisão de comprimento de onda e banda espectral constante—5A, em toda a gama. Peça o catálogo 33-2133.



Colorímetro / Espectrofotómetro Spectronic 20

O aparelho no seu género de maior venda em todo o mundo. Notável pela estabilidade, precisão, robustez, fácil manejo e baixo custo. Peça o catálogo 33-266.



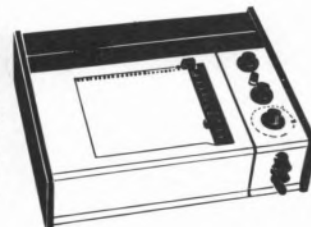
Computador de concentrações II

Um meio rápido, simples, económico e totalmente automático de se obter leituras de concentração para qualquer solução obedecendo à lei de Beer. Funciona com qualquer espectrofotómetro Bausch & Lomb e pode ser adaptado a muitos outros instrumentos. Peça o catálogo 33-6008.



Registadores V.O.M.

Registadores de gráfico contínuo que medem e registam volts, ohms e miliampères *directamente*. Três modelos com sensibilidades diferentes e um modelo log/linear. Peça o cat. 37-2194.



BAUSCH & LOMB



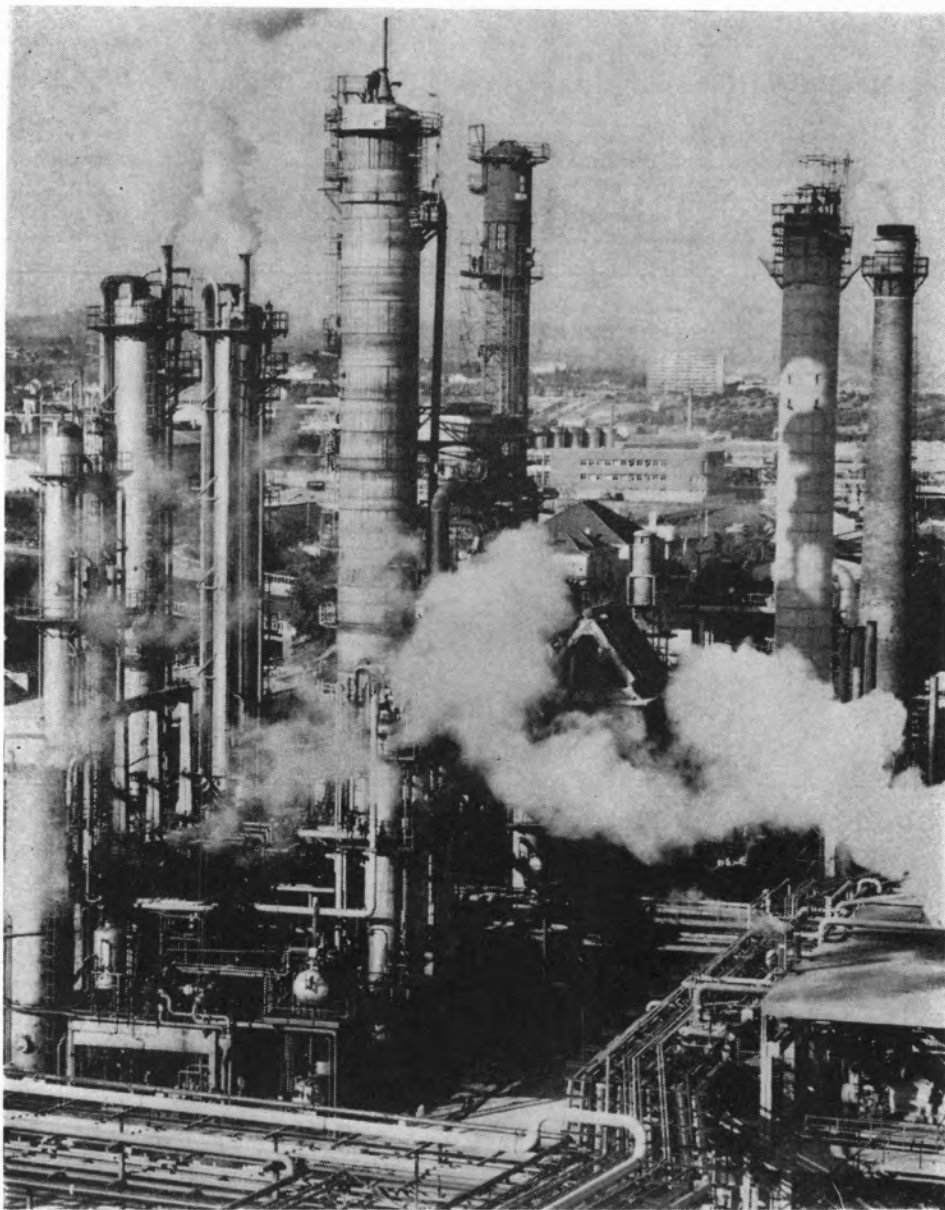
representantes para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.A., L^{DA}
 PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137 - 145 - TELEF. P.P.C.A. 20254
 LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1º - TELEFS. 553366 e 535038

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S.A.R.L.

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



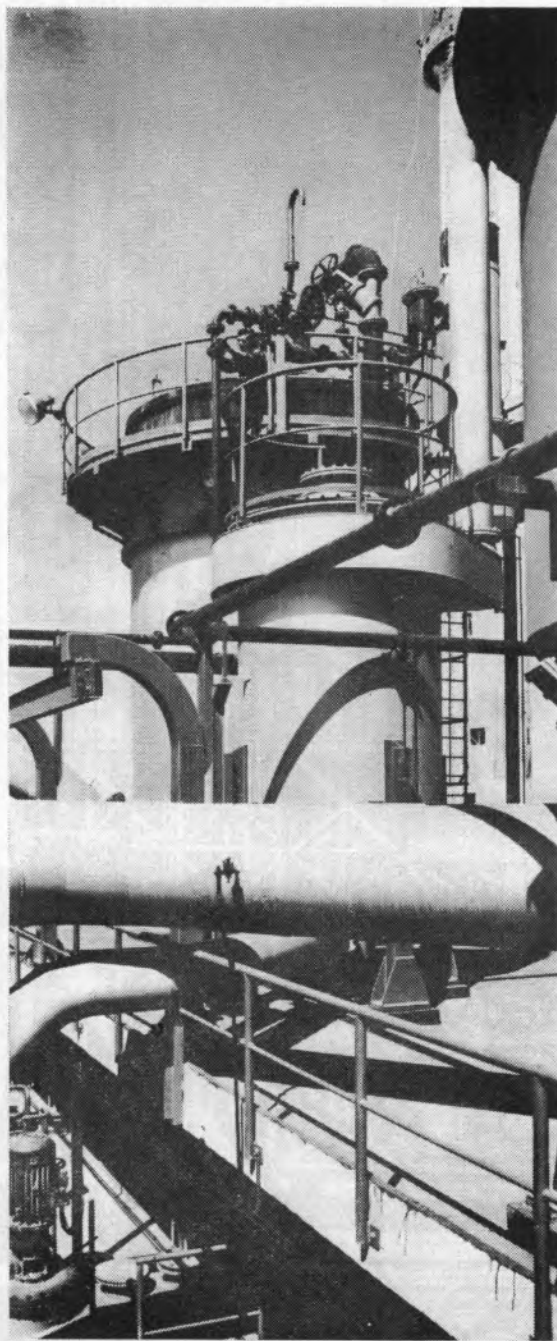
*Vista Parcial
das Unidades
de Produção
e Purificação
de Gás de Síntese*

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

ácido sulfúrico

- ★ nos processos de decapagem química, a quente, de metais;
- ★ na preparação de electrólito para acumuladores e baterias de chumbo;
- ★ na preparação de gases industriais, como ácido sulfídrico, ácido cianídrico, hidrogénio e anidrido carbónico;
- ★ na refinação de petróleos e seus derivados;
- ★ na activação da incisão dos pinheiros, na indústria da resinagem;
- ★ na reactivação de carvões animais usados como descorantes em diversas indústrias;
- ★ na hidrólise da madeira para produção de açúcares e álcool etílico;
- ★ na preparação da caseína a partir do leite desnatado;
- ★ no desdobramento do xantato de celulose, na preparação da fibra de rayon viscoso;
- ★ nos processos de carbonização, tinturaria, mercerização e protecção, nas indústrias têxteis;
- ★ na preparação da mistura sulfonítrica, para fabrico de nitroglicerina, T. N. T. e nitrocelulose;
- ★ nas operações de curtimentos, nas indústrias do cabedal;
- ★ na fabricação de bióxido de cloro para o branqueamento das pastas de papel;
- ★ no controle do pH dos banhos de preparação das leveduras;
- ★ no tratamento de alguns minérios;
- ★ na fabricação de adubos: superfosfatos, sulfato de amónio, etc.;
- ★ na fabricação de numerosos produtos químicos.



S.P.F.

FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas

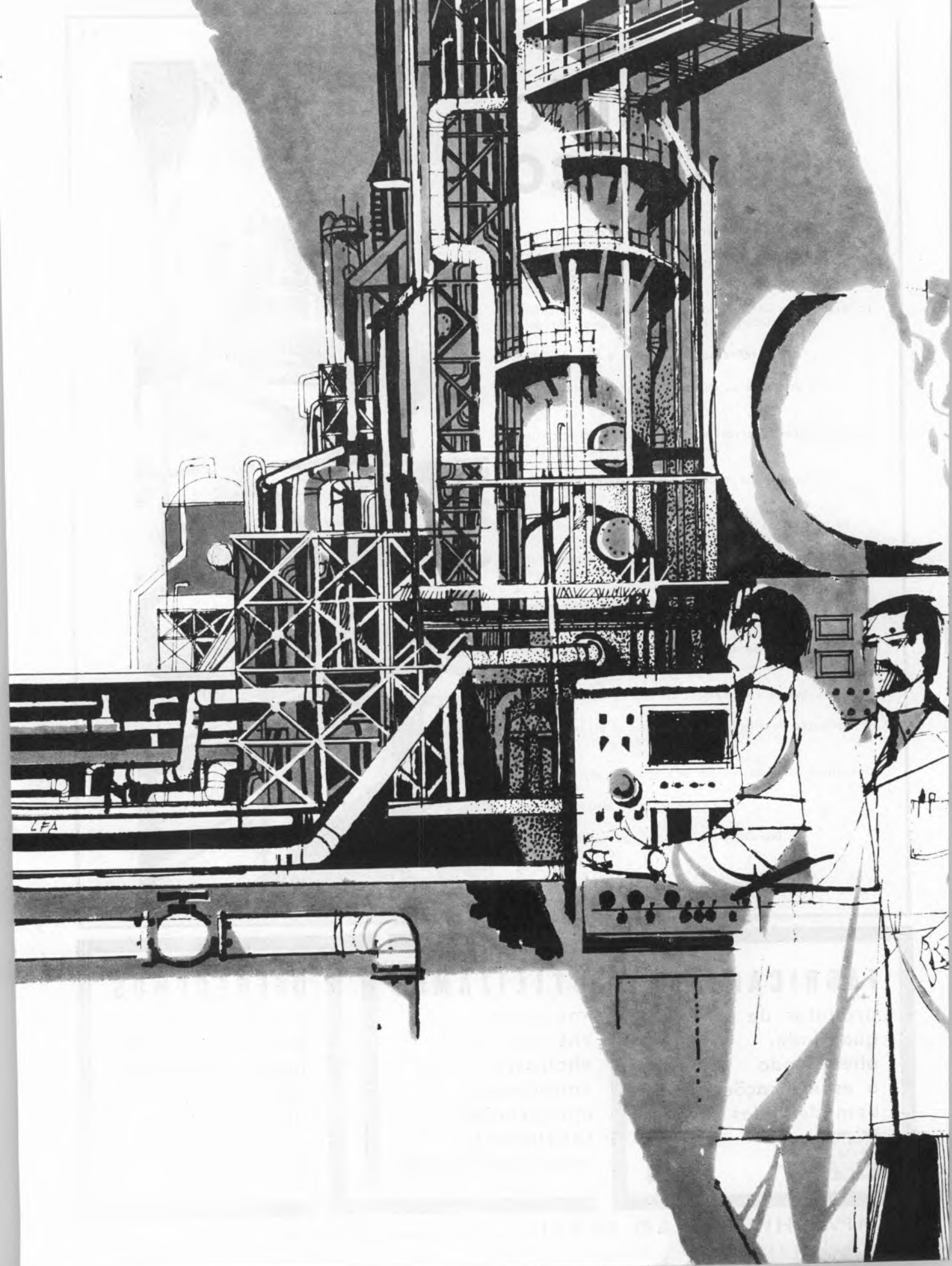


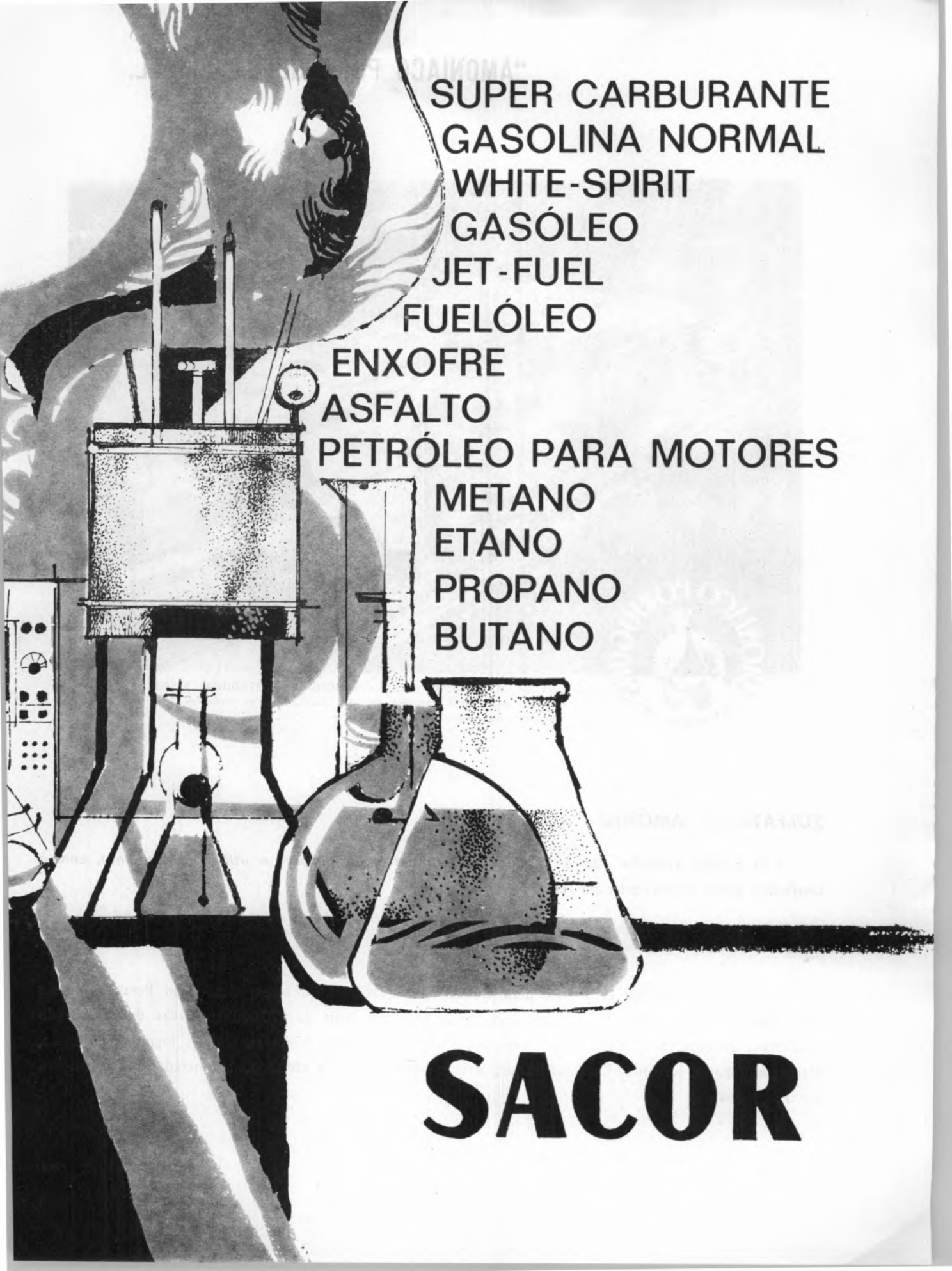
UTILIZAMOS

meios de
entrega
eficientes;
embalagens
apropriadas,
satisfazendo
ensaios de controle

OFERECEMOS

assistência técnica
para a realização
mais conveniente
da entrega,
armazenagem
e utilização
dos produtos





SUPER CARBURANTE
GASOLINA NORMAL

WHITE-SPIRIT

GASÓLEO

JET-FUEL

FUELÓLEO

ENXOFRE

ASFALTO

PETRÓLEO PARA MOTORES

METANO

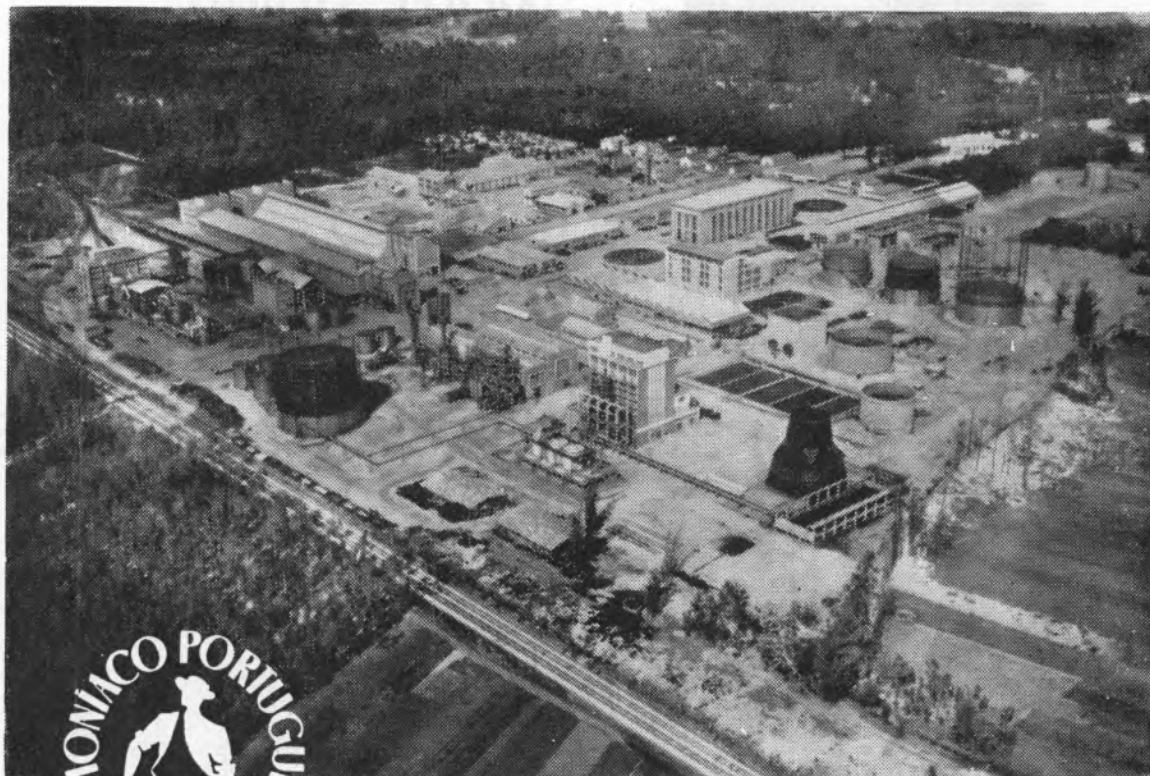
ETANO

PROPANO

BUTANO

SACOR

"AMONIACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Estas são as instalações fabris de «AMONIACO PORTUGUÊS», S.A.R.L., em Estarreja, onde desde Fevereiro de 1952 até ao fim de Junho de 1968 se produziram cerca de 1 250 000 toneladas de

SULFATO DE AMÓNIO

O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.

Além do benefício resultante para a Economia Nacional de terem ficado em Portugal divisas que antes eram drenadas para o estrangeiro, acresce que mais de 170 000 toneladas do consagrado fertilizante azotado foram exportadas, nomeadamente para Espanha, Vietnam, Chipre, Inglaterra, Zâmbia, Marrocos, Líbano, Jordânia, Turquia, Iraque, Síria e Irlanda, com a conseqüente entrada dos correspondentes cambiais.

Elegância e distinção

ATKINSONS

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE

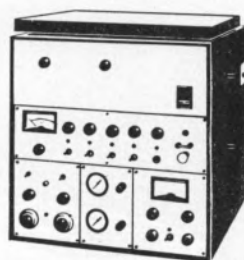


varian aerograph

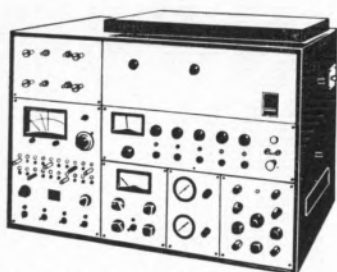
NOVA LINHA DE CROMATÓGRAFOS



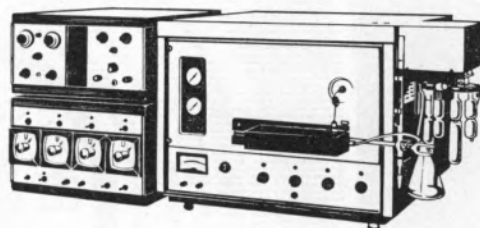
MODULINE SÉRIE 1740



MODULINE SÉRIE 1720



MODULINE SÉRIE 1800



SÉRIE PREPARATIVA

OS CROMATÓGRAFOS VARIAN AEROGRAPH DISTINGUEM-SE PELA SUA NOTÁVEL VERSATIBILIDADE, CONSTRUÇÃO ROBUSTA E PRÁTICA, MANEJO FÁCIL E ELEVADA PRECISÃO. ASSISTÊNCIA TÉCNICA COMPLETA PARA A RESOLUÇÃO DE TODOS OS PROBLEMAS. PEÇA-NOS CATÁLOGOS.



varian aerograph /

especialistas em cromatógrafos
de fase gasosa e acessórios

representantes para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, L.ª DA
PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 - TELEF. P. P. C. A. 20254
LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º — TELEFS. 553366 E 535038

**PROTECÇÃO TOTAL
DAS SUAS CULTURAS,
COM PESTICIDAS**



**OS ADUBOS DAS
BOAS COLHEITAS**

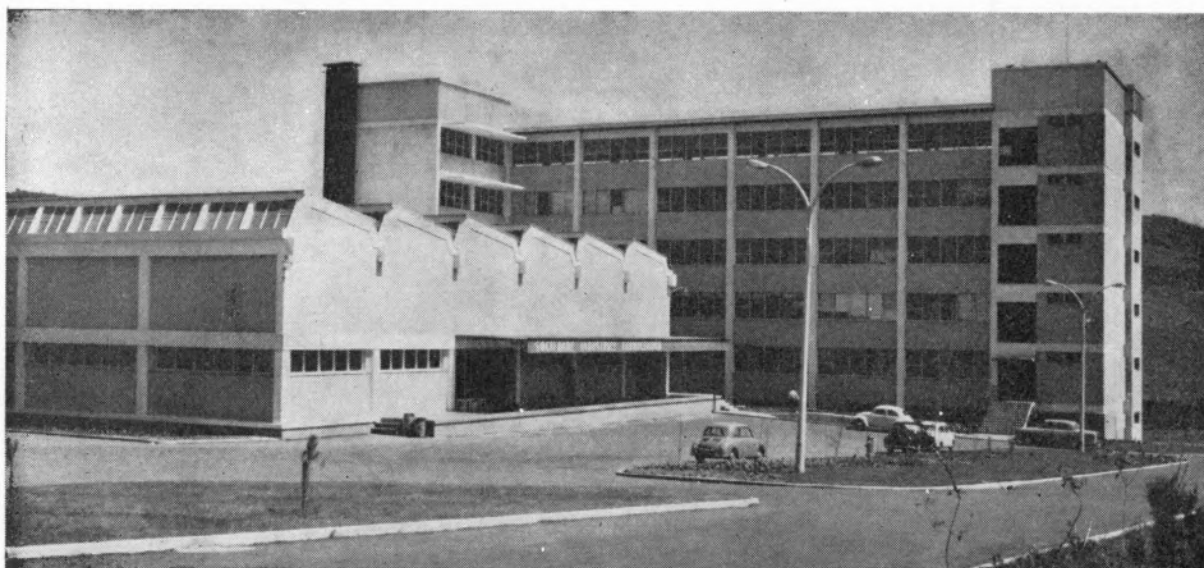
NITRATOS DE PORTUGAL

**CAMINHO CERTO
DO BOM
AGRICULTOR**

SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S. A. R. L.

Travessa da Espera, 3
Telef. 3 35 51 (10 linhas)
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589
VISEU — Rua Formosa, 111
TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17
COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º
C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11
C. BRANCO — Av. Marechal Carmona
ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º
FARO — Largo dos Mercados
RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE
MACAU

MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

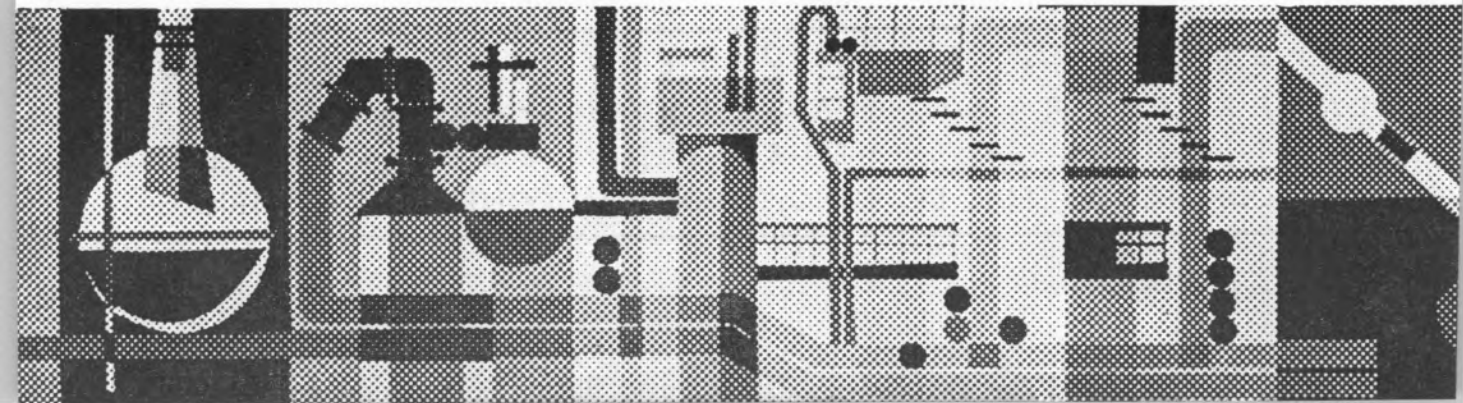
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

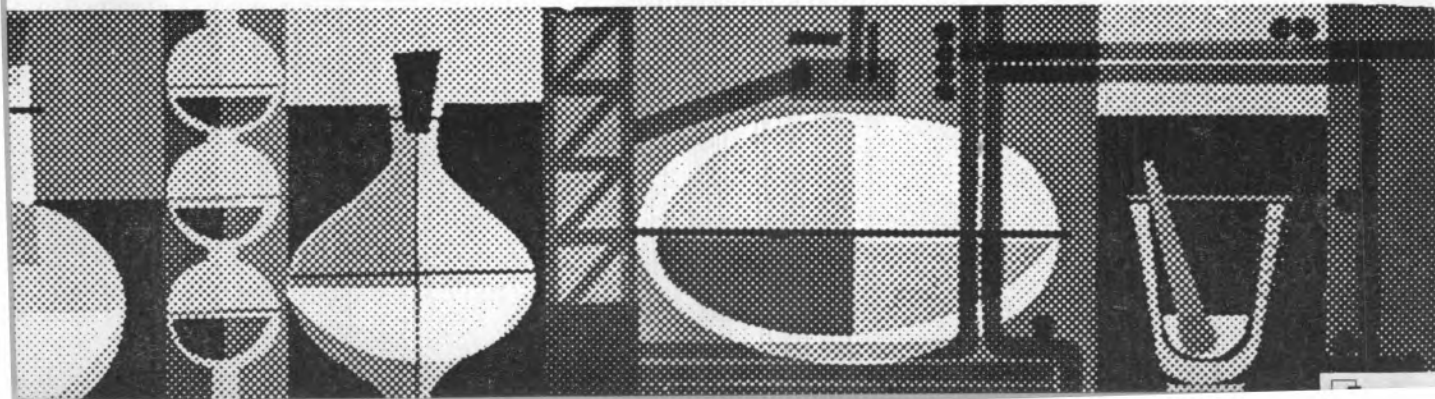
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

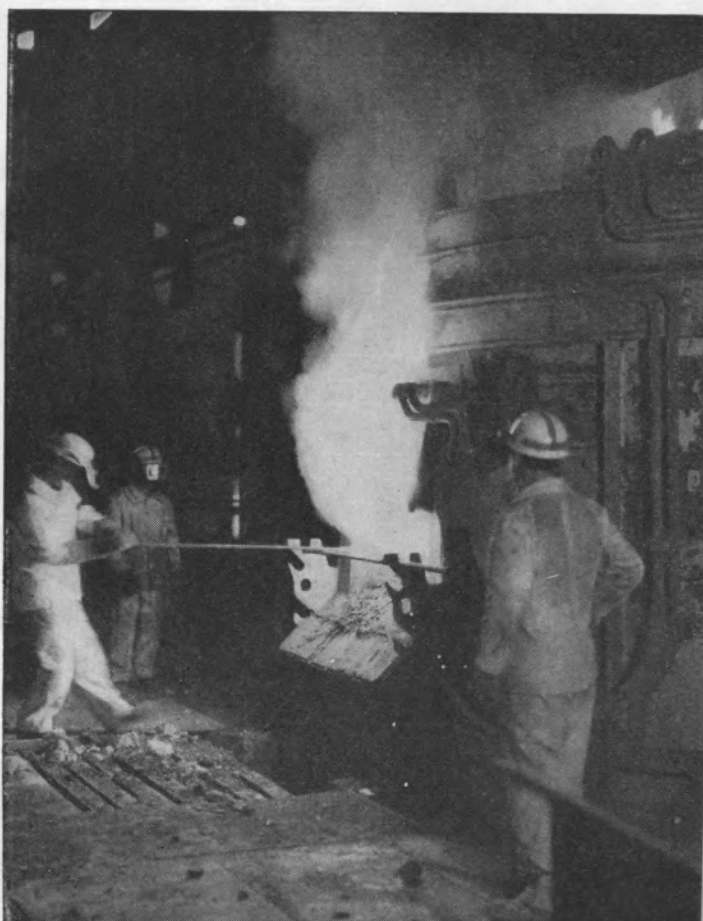
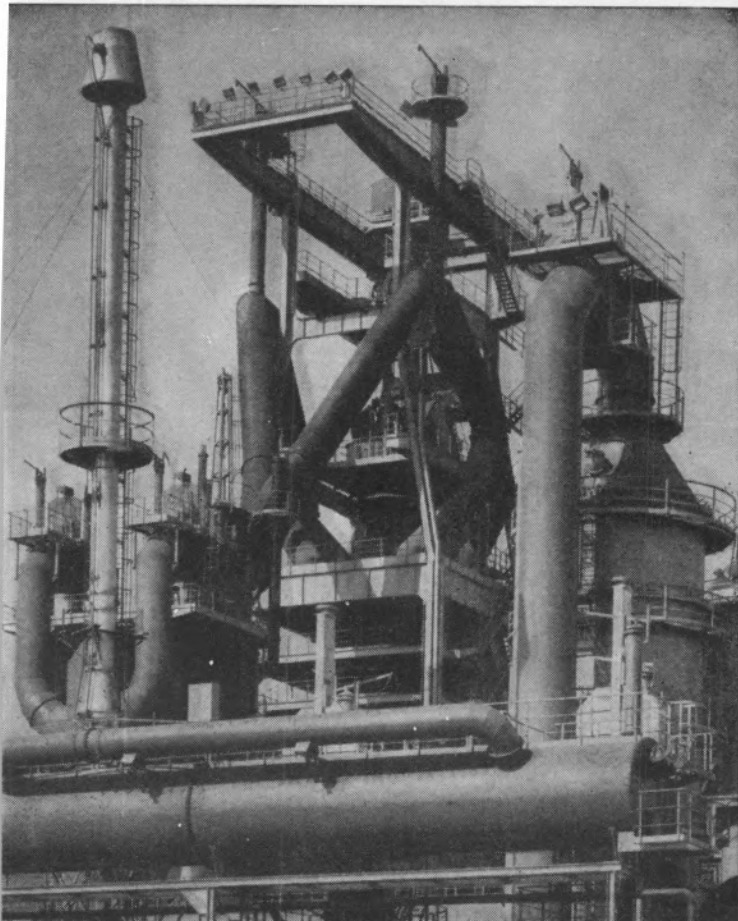
- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS:
PÓVOA DE SANTA IRIA
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31







**aço português
produtos siderúrgicos**

SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

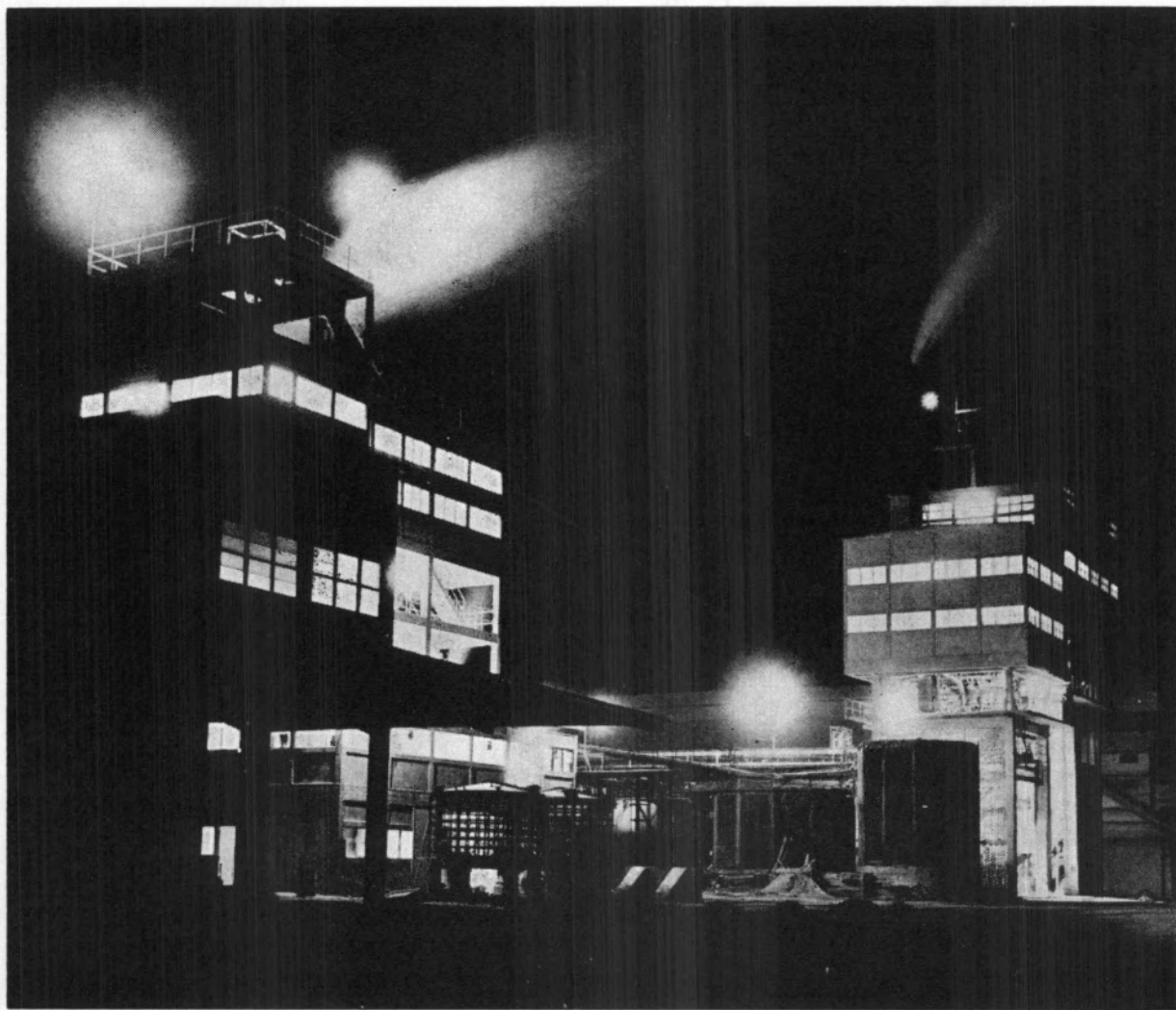
RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA





"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



**DREW
CHEMICAL
CORPORATION**



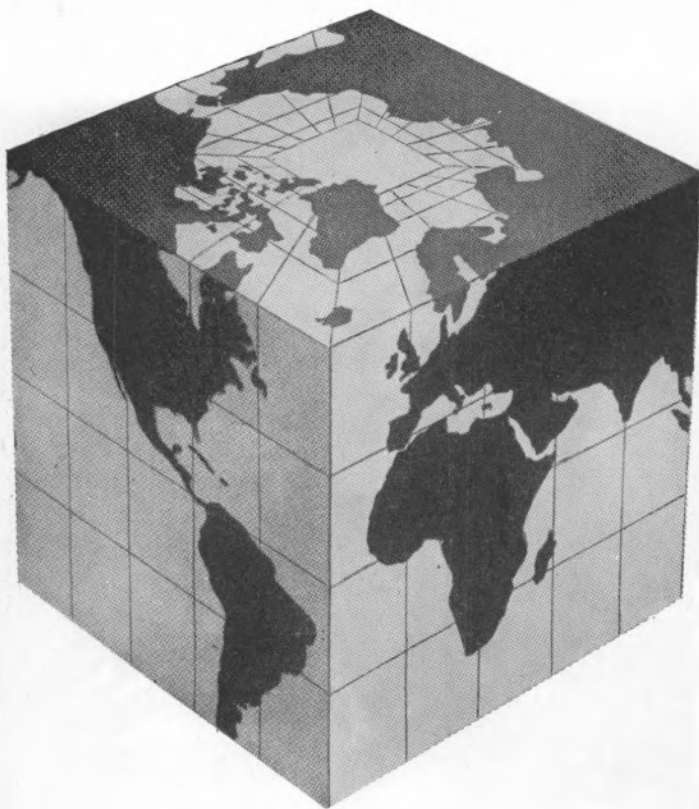
OS PRODUTOS QUÍMICOS

AMEROID®

SÃO ESPECIALMENTE CONCEBIDOS PARA AS SEGUINTE

APLICAÇÕES:

- TRATAMENTO DE ÁGUAS
- TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS
- MANUTENÇÃO DE EQUIPAMENTO



OS PRODUTOS

AMEROID

ESTÃO EM

TODOS OS

CANTOS

DO MUNDO

Representado em Portugal e Províncias Ultramarinas por:

TERMO-TÉCNICA, LDA.

Largo de S. Julião, 12, 2.º-Dt.º — Telef. 32 77 66, 3 50 70, 3 52 50 — LISBOA-2

Agente no Norte

ARNALDO NASCIMENTO

Rua Faria Guimarães, 74-78 — Telef. 490404 — PORTO

AJAX
AMSTERDAM
ANTWERP
ARUBA
ASHTABULA
AUGUSTA
BALBOA
BALTIMORE
BARCELONA
BEAUMONT
BILBOA
BOMBAY
BORDEAUX
BOSTON
BREMEN
BROWNSVILLE
BUENOS AIRES
BUFFALO
CADIZ
CALCUTTA
CAPETOWN
CEUTA
CHARLESTON
CHICAGO
CLEVELAND
COLON
CORPUS CHRISTI
CRISTOBAL
CURAÇAO
DETROIT
DULUTH SUPERIOR
DUNKIRK
DURBAN
EMDEN
FT. LAUDERDALE
FLUSHING
FREMANTLE
GALVESTON
GENOA
GHENT
GOTEBORG
HALIFAX
HAMBURG
HONG KONG
HOUSTON
IMMINGHAM
JACKSONVILLE
KIEL CANAL
KITAKYUSHUSHI
KOBE
LAS PALMAS
LE HAVRE
LISBOA
LIVERPOOL
LONDON
LOS ANGELES
MARSEILLE
MELBOURNE
MIAMI
MOBILE
MONTEVIDEO
MONTREAL
NAGASAKI
NANTES
NAPLES
NEWCASTLE
NEW ORLEANS
NEW YORK
NORFOLK
OSAKA
OSLO
PAINSVILLE
PALERMO
PHILADELPHIA
PIRAEUS
PORT COLBORNE
PORT DE BOUC
PORT SAID
PORTLAND, ME.
PORTLAND, ORE.
QUEBEC CITY
RIJEKA
RIO DE JANEIRO
ROTTERDAM
ROUEN
SAN FRANCISCO
SAN PEDRO
SAO PAULO
SAVANNAH
SEATTLE
SINGAPORE
SOUTHAMPTON
ST. JOHN N.B.
SWANSEA
SYDNEY
TAMPA
TARANTO
TENERIFFE
TOLEDO
TORONTO
TRIESTE
VALLETTA
VENICE
WEST VANCOUVER
WILHELMSHAVEN
YOKOHAMA

ASSISTÊNCIA TÉCNICA COM PESSOAL ESPECIALIZADO



ESTUDO POR ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO DE DERIVADOS NAFTALÉNICOS ENTRE 1700 E 650 CM^{-1} , DERIVADOS 1,4 E 1,5 SUBSTITUÍDOS

MARIA INÊS VALENTE SOARES

Laboratório de Química-Física
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa - 6

Apresentam-se os espectros no infravermelho de dezassete derivados do naftaleno em posições 1,4 e 1,5, sendo doze simétricos e cinco assimétricos. Interpretam-se as bandas de absorção dos diferentes compostos estudados, fazendo-se as suas atribuições com base nas condições de simetria e na equivalência das suas frequências às do próprio naftaleno. Discutem-se os resultados, tendo em conta os dados de infravermelhos e Raman apresentados na literatura.

1 — INTRODUÇÃO

O naftaleno tem sido objecto de numerosos trabalhos em espectrometria de infravermelhos e Raman, tanto no que se refere ao estudo e atribuição de vibrações (2, 3, 5, 7, 10, 11, 16 e 20) como ao cálculo de frequências de vibração (6, 9, 15 e 18). Os seus derivados 1,4 e 1,5 substituídos foram também estudados por alguns autores (3, 4, 5, 8, 19, 20 e 22), sendo, no entanto, reduzido o número de compostos estudados (4 e 5) ou muito restrita a região do espectro utilizada (19).

Apresentamos no quadro 1 os resultados referentes à molécula do naftaleno e aos derivados indicados, apresentados pelos autores referidos, assim como as frequências de vibração do naftaleno obtidas neste trabalho.

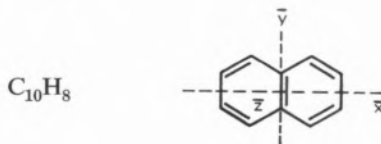
Fazemos em seguida um estudo da simetria dos diferentes tipos de moléculas em causa — C_{10}H_8 , $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{X}_2$ (1,4 e 1,5) e $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{XY}$ (1,4 e 1,5) —, visto ser fundamental para a interpretação dos espectros obtidos.

Na parte final do trabalho figuram os quadros referentes às frequências de vibração dos compostos estudados e um estudo sistematizado dos seus espectros, numa tentativa de caracterização e relação com o do próprio naftaleno.

2 — TEORIA

A molécula do naftaleno é plana, possui simetria D_{2h} e contém dois tipos de famílias de átomos: famílias de átomos de carbono e famílias de átomos de hidrogénio. Os movimentos próprios dos primeiros átomos constituem as vibrações do núcleo e os dos segundos (admitindo que são $c\bar{s}$ únicos a movimentar-se) constituem as vibrações CH.

2.1 — SIMETRIA E ACTIVIDADE DAS VIBRAÇÕES DO NAFTALENO



Elementos de simetria: 3 eixos de simetria binária, 3 planos de simetria passando pelos eixos e perpendiculares entre si e centro de simetria.

Grupo de simetria: D_{2h}

Havendo centro de simetria haverá modos de simetria g

Quadro I

FREQUÊNCIAS I. V. E RAMAN DO NAFTALENO E DERIVADOS 1,4.

| Naftaleno (8) I. V. | Naftaleno (6) I. V. | Naftaleno (16) Raman | Naftaleno (33) Raman | Naftaleno (este trabalho) | 1,4-dimetil (2) Raman | 1-metil-4-deutero (3) Raman | 1-etil-4-deutero (3) Raman | 1,4-dideutero (10) Raman |
|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | 668 | 665 | — | — | — |
| — | — | — | — | — | 705 | 698 | 694 | — |
| 712 | — | 717 | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | 728 | 726 | — | — | 725 | — |
| 737 | 739 | — | — | 738 | 732 | — | — | — |
| 749 | 753 | — | — | 750 | — | — | — | 743 |
| — | — | 763 | 763 | 762 | 767 | 761 | 759 | — |
| 779 | 783 | 774 | 782 | 779 | — | — | — | 792 |
| — | — | — | — | — | 800 | — | — | — |
| 822 | 825 | 815 | — | 824 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | 855 | 860 | 849 | 846 |
| — | — | — | — | — | 896 | 903 | 893 | 882 |
| — | — | — | — | 919 | — | — | — | — |
| — | — | 944 | — | 938 | 938 | — | 984 | 937 |
| 956 | 955 | — | — | 957 | — | — | — | — |
| — | — | 980 | — | — | — | 974 | — | — |
| 1010 | 1008 | 1025 | 1025 | 1011 | 1020 | 1018 | 1024 | 1001 |
| — | — | — | — | 1055 | 1070 | 1071 | 1068 | — |
| — | — | — | — | 1083 | — | 1047 | — | 1081 |
| 1120 | 1128 | — | — | 1129 | 1130 | — | — | 1115 |
| 1136 | 1136 | 1148 | 1145 | 1139 | — | 1141 | 1138 | 1159 |
| 1164 | 1162 | — | — | 1162 | 1170 | 1159 | 1160 | 1172 |
| — | — | — | — | 1192 | — | — | — | 1183 |
| 1210 | 1209 | — | — | 1209 | — | — | — | — |
| 1238 | 1236 | 1239 | 1244 | 1237 | 1237 | — | 1232 | — |
| 1268 | 1266 | — | — | 1269 | — | — | — | 1251 |
| — | 1274 | — | 1280 | 1296 | — | — | — | — |
| — | — | — | 1323 | — | — | — | — | 1324 |
| — | 1342 | — | — | 1345 | — | — | — | — |
| 1358 | 1360 | — | — | 1363 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | 1372 | 1376 | 1374 |
| 1388 | 1389 | 1379 | 1380 | 1392 | — | — | — | 1380 |
| 1422 | 1423 | 1432 | — | 1425 | 1433 | 1430 | 1423 | 1420 |
| — | — | — | 1440 | 1440 | — | — | — | 1450 |
| — | — | — | 1462 | 1463 | 1466 | 1458 | 1458 | — |
| 1509 | 1510 | — | — | 1512 | — | — | — | 1499 |
| — | — | — | — | 1527 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 1560 |
| 1596 | 1596 | 1580 | 1575 | 1600 | 1585 | 1575 | 1574 | 1578 |
| — | — | 1622 | 1625 | — | — | 1618 | 1618 | 1615 |
| 1654 | 1654 | — | — | 1661 | — | — | — | — |
| 1667 | 1670 | — | — | 1674 | — | — | — | — |

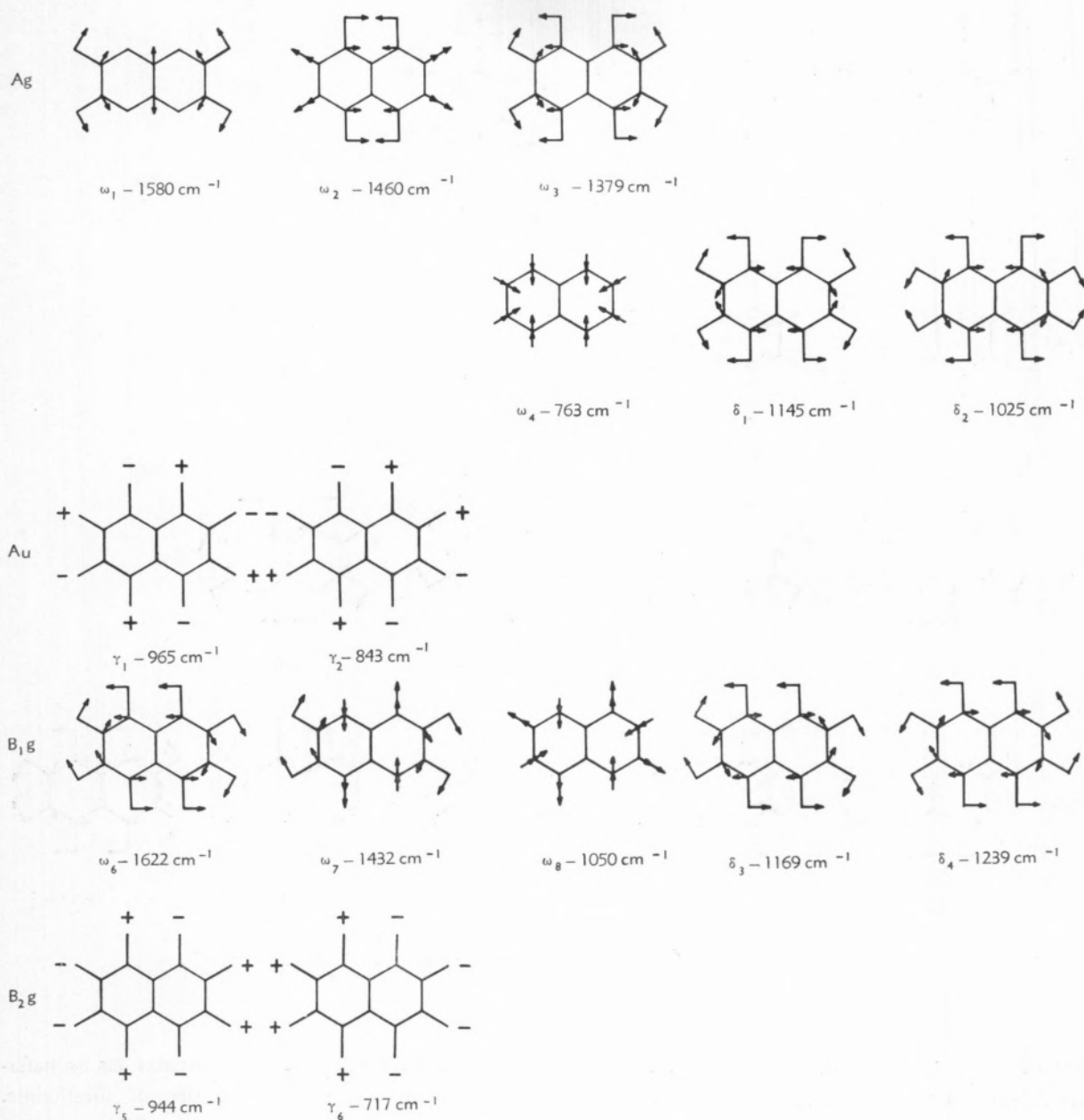


Fig. 1 — Tipos de vibrações do naftaleno (7, 16 e 20).

(simétricos) e modos de simetria u (assimétricos) e todas as vibrações de simetria g serão inactivas em I. V.

Número de vibrações fundamentais: $3 \times 18 - 6 = 48$.

Das 48 vibrações fundamentais, só 20 são activas em I. V. (quadro II).

Indicam-se na fig. 1 os modos de vibração da molécula do naftaleno cujas frequências estão compreendidas entre 1700 e 650 cm^{-1} — zona de estudo.

Tomaram-se para os modos de simetria Ag, B1g, B2g e B3g (correspondentes a vibrações inactivas em I. V.) as representações dadas por LUTHER & col. (7) e para as restantes representações as frequências de LUTHER & DREWITZ (16), todas elas apresentadas por CLAVERIE & col. (20). Apresentamos no Quadro III as atribuições feitas por McCLELLAN & col. (9).

Em primeira aproximação consideraremos cada substituinte como uma massa única concentrada sobre o

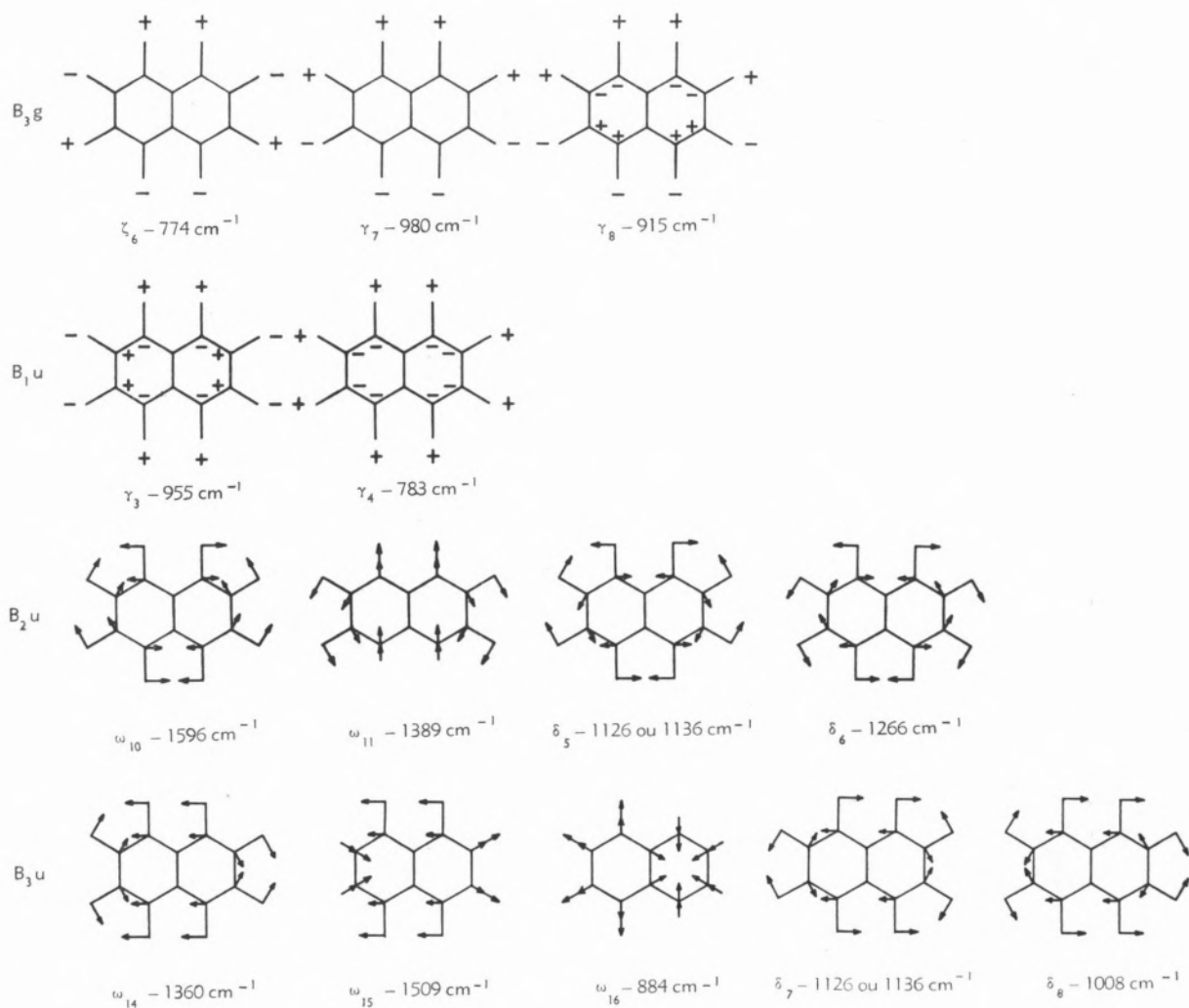


Fig. 1 (continuação) — Tipos de vibrações do naftaleno (7, 16 e 20)

eixo de ligação; os compostos de fórmula $C_{10}H_6X_2$ são de simetria C_{2v} (1,4) e C_{2h} (1,5) e os de fórmula $C_{10}H_6XY$ são de simetria C_s .

A experiência mostra que uma família de derivados de um mesmo composto do tipo do naftaleno apresenta grupos de frequências de vibração que são próximas de certas frequências deste, tendo em conta, claro, possíveis desvios relativamente fracos normalmente. Assim, no caso dos derivados de simetria C_{2v} e C_{2h} , pode haver, por exemplo, certos substituintes que lhes destruam a simetria; além disso, é bem sabido que o estado condensado sob o qual muitos destes compostos foram estudados pode contribuir também para uma alteração de simetria. No entanto, há um certo número

de grupos de frequências mais afastadas das do naftaleno e muito variáveis com o tipo de substituinte. Para explicar este facto admite-se (1 e 23) um acoplamento entre os vibradores C-X (sendo X um substituinte) e os vibradores C-C do núcleo naftalénico. Nos derivados deuterados, esses acoplamentos não se dão, pois a frequência da vibração C-D é demasiado elevada em relação às frequências próprias do esqueleto carbonado.

Das vibrações de esqueleto têm possibilidade de acoplamento com as vibrações ν C-X as vibrações ν C-C que, além de caírem na mesma região de frequências, possuam a mesma simetria.

De uma maneira geral, estas vibrações acopladas são muito fortes.

Quadro II
NAFTALENO

| Modos de simet. | Elementos de simetria | | | Número de vibrações | Actividade em I. V. | Movimentos de conjunto |
|-----------------|-----------------------|---------|---------------|--|---------------------|------------------------|
| | C_2^z | C_2^x | σ_{xy} | | | |
| A_g | +1 | +1 | +1 | $3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} = 9$ | i | — |
| A_u | +1 | +1 | -1 | $3m + m_{xy} + m_{xz} + m_{yz} = 4$ | i | — |
| B_{1g} | +1 | -1 | +1 | $3m + 2m_{xy} + m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} - 1 = 8$ | i | R_z |
| B_{1u} | +1 | -1 | -1 | $3m + m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1 = 4$ | a | T_z |
| B_{2g} | -1 | +1 | -1 | $3m + m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2z} - 1 = 3$ | i | R_x |
| B_{2u} | -1 | +1 | +1 | $3m + 2m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1 = 8$ | a | T_x |
| B_{3g} | -1 | -1 | -1 | $3m + m_{xy} + m_{xz} + 2m_{yz} + m_{2y} + m_{2z} - 1 = 4$ | i | R_y |
| B_{3u} | -1 | -1 | +1 | $3m + 2m_{xy} + 2m_{xz} + m_{yz} + m_{2x} + m_{2y} + m_{2z} + m_0 - 1 = 8$ | a | T_y |

m — Número de famílias de átomos que não existem em nenhum dos elementos de simetria ($m = 0$).

m_{xy} , m_{xz} , m_{yz} — Número de famílias de átomos que existem num único plano de simetria sem estarem sobre nenhum eixo de simetria existente no plano ($m_{xy} = 4$, $m_{xz} = 0$ e $m_{yz} = 0$).

m_{2x} , m_{2y} e m_{2z} — Número de famílias de átomos que existem num eixo de simetria binária e não em todos ($m_{2x} = 0$, $m_{2y} = 1$ e $m_{2z} = 0$).

m_0 — Número de famílias de átomos existentes em todos os elementos de simetria simultaneamente ($m_0 = 0$).

T_x , T_y e T_z — Movimentos de translação da molécula segundo os eixos.

R_x , R_y e R_z — Movimentos de rotação da molécula em torno dos eixos

i — Vibração inactiva.

a — Vibração activa.

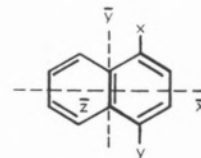
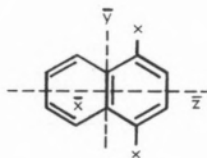
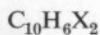
A — Modo de vibração simétrico em relação a todos os eixos de simetria.

B — Modo de vibração assimétrico em relação a um ou vários dos eixos de simetria.

2.2 — SIMETRIA E ACTIVIDADE DAS VIBRAÇÕES NOS DERIVADOS 1,4

2.2.2 — Derivados 1,4 assimétricos

2.2.1 — Derivados 1,4 simétricos



Elementos de simetria: 1 eixo de simetria binária, 1 plano de simetria coincidindo com o plano da molécula e 1 plano de simetria perpendicular a este e passando pelo eixo.

Grupo de simetria: C_{2v} (quadro IV)

Das 48 vibrações fundamentais, 40 são activas.

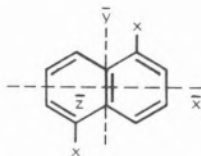
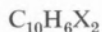
Elementos de simetria: há um único elemento de simetria — o próprio plano da molécula.

Grupo de simetria: C_s (quadro V)

As 48 vibrações são activas em I. V.

2.3 — SIMETRIA E ACTIVIDADE DAS VIBRAÇÕES NOS DERIVADOS 1,5

2.3.1 — Derivados 1,5 simétricos

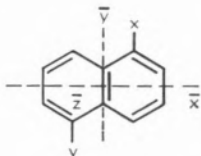


Elementos de simetria: 1 eixo de simetria binária perpendicular ao plano da molécula, um plano perpendicular a este eixo e centro de simetria.

Grupo de simetria: C_{2v} (quadro vi)

Das 48 vibrações fundamentais, só são activas 24.

2.3.2 — Derivados 1,5 assimétricos



Elementos de simetria: há somente um elemento de simetria — o plano da molécula.

Grupo de simetria: C_s (quadro vii)

As 48 vibrações fundamentais são activas em I. V. No quadro VIII apresentam-se as diferentes classes de simetria dos quatro tipos de derivados, indicando-se as classes de simetria do naftaleno a que correspondem.

3 — PARTE EXPERIMENTAL

3.1 — APARELHAGEM E REAGENTES

Os espectros foram traçados num espectrofotómetro de infravermelhos Perkin Elmer 21 com prisma de NaCl. Apresentamos somente as frequências de vibração entre 1700 e 650 cm^{-1} . A calibração foi feita recorrendo aos espectros de vibração-rotação de vapor de água, anidrido carbónico e amoníaco utilizados em cada espectro.

As células usadas para os produtos em dissolução foram células com janelas de NaCl, com espaçadores metálicos e bem calibradas.

Quadro III

ATRIBUIÇÃO DAS FREQUÊNCIAS DE VIBRAÇÃO DO NAFTALENO — I. V. E RAMAN

| Classe de simetria | Luther (6) (cm^{-1}) | McLellan (8) (cm^{-1}) | Luther (15) (cm^{-1}) | Claverie (19) (cm^{-1}) |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| A_g | 1579 | 1576 | 1579 | 1580 |
| | 1460 | — | 1460 | 1460 |
| | 1369 | 1379 | 1379 | 1379 |
| | 763 | 762 | 763 | 763 |
| | 1144 | 1240 | 1144 | 1145 |
| | 1025 | 1024 | 1025 | 1025 |
| B_{1g} | 1624 | 1625 | 1624 | 1626 |
| | 1436 | 1586 | 1436 | 1432 |
| | 875 | 879 | 875 | 1050 |
| | 1240 | 1439 | 1240 | 1169 |
| | 1168 | 1145 | 1168 | 1239 |
| B_{2g} | 812 | 1167 | 812 | 944 |
| | 715 | 715 | 715 | 717 |
| B_{3g} | 591 | 588 | 591 | 774 |
| | 945 | 1099 | 945 | 980 |
| | 778 | 774 | 778 | 915 |
| B_{1u} | — | 986 | 955 | 955 |
| | — | 780 | 780 | 783 |
| B_{2u} | — | 1601 | 1595 | 1596 |
| | — | 1385 | 1389 | 1389 |
| | — | 1125 | 1265 | 1126 ou 1136 |
| | — | 1268 | 1125 | 1266 |
| B_{3u} | — | 1723 | 1718 | 1360 |
| | — | 1508 | 1509 | 1509 |
| | — | 742 | 823 | 884 |
| | — | 1143 | 1146 | 1126 ou 1136 |
| | — | 1012 | 1008 | 1008 |
| A_{1u} | — | — | 740 | — |
| | — | 1037 | 965 | 965 |
| | — | 1094 | 843 | 843 |

Estudaram-se dez derivados naftalénicos substituídos em 1,4 (sete simétricos e três assimétricos) e sete derivados substituídos em 1,5 (cinco simétricos e dois assimétricos).

À excepção do 1,4-dibromonaftaleno e do 1,4-dideuteronaftaleno, que foram gentilmente cedidos pelo Laboratório de Espectrometria Molecular da Faculdade de Ciências de Paris, os restantes compostos foram adquiridos no comércio às firmas BDH, K&K,

Quadro IV

DERIVADOS 1,4 SIMÉTRICOS $C_{10}H_6X_2$

| Modos de simet. | Elementos de simetria | | | Graus de liberdade | | | | Movimentos de conjunto | Vibrações fundamentais | Actividades |
|-----------------|-----------------------|---------------|---------------|--------------------|----------|----------|-------|------------------------|------------------------|-------------|
| | C_2^z | σ_{xz} | σ_{yz} | m | m_{xz} | m_{yz} | m_o | | | |
| A_1 | + 1 | + 1 | + 1 | 3 | 2 | 2 | 1 | T_z | 17 | a |
| A_2 | + 1 | - 1 | - 1 | 3 | 1 | 1 | 0 | R_y | 8 | i |
| B_1 | - 1 | + 1 | - 1 | 3 | 2 | 1 | 1 | $T_y R_x$ | 16 | a |
| B_2 | - 1 | - 1 | + 1 | 3 | 1 | 2 | 1 | $T_x R_z$ | 7 | a |

($m = 0$; $m_{yz} = 0$; $m_{xz} = 5C + 3H + 1X$; $m_o = 0$)

Quadro V

DERIVADOS 1,4 ASSIMÉTRICOS $C_{10}H_6XY$

| Modos de simet. | Elementos de simetria σ_{xy} | Graus de liberdade | | Movimentos de conjunto | Vibrações fundamentais | Actividades |
|-----------------|-------------------------------------|--------------------|-------|------------------------|------------------------|-------------|
| | | m | m_o | | | |
| A' | + 1 | 3 | 2 | $T_x T_y R_z$ | 33 | a |
| A'' | - 1 | 3 | 1 | $T_z R_x R_y$ | 15 | a |

($m = 0$; $m_o = 10C + 6H + 1X + 1Y$)

Quadro VI

DERIVADOS 1,5 DO NAFTALENO $C_{10}H_6X_2$

| Modos de simet. | Elementos de simetria | | | Graus de liberdade | | | | Movimentos de conjunto | Vibrações fundamentais | Actividades |
|-----------------|-----------------------|---------------|-----|--------------------|----------|----------|-------|------------------------|------------------------|-------------|
| | C_2^z | σ_{xy} | i | m | m_{xy} | m_{2z} | m_o | | | |
| A_g | + 1 | + 1 | + 1 | 3 | 2 | 1 | 0 | R_z | 17 | i |
| A_u | + 1 | - 1 | - 1 | 3 | 1 | 1 | 1 | T_z | 8 | a |
| B_g | - 1 | - 1 | + 1 | 3 | 1 | 2 | 0 | $R_x R_y$ | 7 | i |
| B_u | - 1 | + 1 | - 1 | 3 | 2 | 2 | 2 | $T_x T_y$ | 16 | a |

($m = 0$; $m_{xy} = 5C + 3H + 1X$; $m_{2z} = 0$ e $m_o \neq 0$)

Quadro VII

DERIVADOS 1,5 ASSIMÉTRICOS $C_{10}H_8XY$

| Modos de simetria | Elementos de simetria σ_{xy} | Graus de liberdade | | Movimentos de conjunto | Vibrações fundamentais | Actividades |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------|-------|------------------------|------------------------|-------------|
| | | m | m_0 | | | |
| A' | + 1 | 3 | 2 | $T_x T_y R_z$ | 33 | a |
| A'' | - 1 | 3 | 1 | $T_z R_x R_y$ | 15 | a |

$$(m = 0 ; m_0 = 10 C + 6 H + 1 X + 1 Y)$$

Fluka, BLB e Eastman Kodak. Destes compostos, necessitaram de purificação no nosso laboratório a 1,4-naftoquinona, o 1,5-diaminonaftaleno, o 1,5-dinitronaftaleno, o 1,5-di-hidroxinaftaleno e o ácido 1-hidroxinaftaleno-sulfónico — (5).

Os solventes utilizados (tetracloro de carbono, sulfureto de carbono, clorofórmio, dioxana, hexano, álcool etílico, etc.) foram todos Merck, próprios para espectroscopia I. V. Foram também da mesma marca e do mesmo grau de pureza os dispersantes utilizados (nujol, hexaclorobutadieno, e brometo de potássio). Foram verificadas as solubilidades dos compostos indicados em tetracloro de carbono, sulfureto de carbono, clorofórmio, dioxana, piridina, água, hexano, acetona e álcool etílico. Três dos compostos eram

solúveis somente em água (três dos derivados sulfónicos); no entanto, não puderam ser estudados em fase aquosa, pois, embora se ensaiassem as soluções em células com janelas de Irtran 2, desistiu-se, dada a grande absorção deste material. Estes três compostos, e ainda outros três insolúveis em todos os solventes utilizados, foram estudados em pastilha de KBr. Dos restantes compostos, sete eram solúveis em solvente inerte, sendo, portanto, estudados em solução. Os restantes cinco, insolúveis em tetracloro de carbono, sulfureto de carbono e clorofórmio, eram suficientemente solúveis em dioxana, para nos seus espectros se poderem definir grupos de duas ou três bandas e medir coeficientes de extinção aparentes que nos permitiram calcular intensidades nos respectivos espectros de pastilha, embora com erros muito grandes.

Quadro VIII

EQUIVALÊNCIA ENTRE A SIMETRIA DAS VIBRAÇÕES DO NAFTALENO E AS DOS DERIVADOS ESTUDADOS

| Grupo de sim. D_{2h} | Grupo de sim. C_{2v} | Grupo de sim. C_{2h} | Grupo de sim. C_s |
|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|
| Classes de sim. | Classes de sim. | Classes de sim. | Classes de sim. |
| A_g | A_1 | A_g | A' |
| A_u | A_2 | A_u | A'' |
| B_{1g} | B_1 | A_g | A' |
| B_{2g} | B_2 | B_g | A'' |
| B_{3g} | A_2 | B_g | A'' |
| B_{1u} | B_2 | A_u | A'' |
| B_{2u} | B_1 | B_u | A' |
| B_{3u} | A_1 | B_u | A' |

4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

41 — APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Apresentam-se nos quadros IX e X as frequências I. V. dos derivados naftalénicos estudados, entre 1700 e 650 cm^{-1} , e nas figs. 2 a 18 os espectros correspondentes. As condições experimentais de estudo de cada um dos compostos são apresentadas nas legendas das figuras referidas.

Nos quadros indicados os valores das frequências correspondentes a vibrações equivalentes em todos os compostos encontram-se agrupados, indicando-se por numeração crescente as vibrações de deformação CH

Quadro IX

DERIVADOS 1,4 - SUBSTITUÍDOS

| X | Y | | h | g | f | | | |
|-----------------|------------------|--------|------------------------|-----------|------------------------|-------------------------|-----------|-----------|
| Br | Br | S d | 1640 (7) | 1631 (6) | 1587 (52) | 1497 (60) | | |
| Cl | Cl | S d | 1640 (f) | 1620 (f) | 1588 (55) 1580 (M) | 1500 (f) 1498 (M) | | |
| CH ₃ | CH ₃ | S d | 1640 (f) | | 1599 (96) 1607 (F) | 1519 (56) 1520 (M) | 1511 (47) | |
| OH | OH | S d | 1650 (88) 1646 (F) | | 1062 (210) 1600 (F) | 1513 (f) | 1506 (f) | |
| D | D | S d | | 1629 (4) | 1587 (9) | 1500 (43) | | |
| NO ₂ | NO ₂ | S d | | 1620 (f) | 1603 (M) | 1574 (F) | 1529 (FF) | 1514 (F) |
| = O | = O | S d | 1667 (FF) | 1611 (F) | 1595 (F) | 1515 (f) | 1473 (f) | |
| NH ₂ | NO ₂ | S d | 1640 (200) 1657 (F) | 1637 (FF) | 1624 (FF) | 1570 (440) 1576 (FF) | 1525 (F) | 1485 (FF) |
| OH | HSO ₃ | S d | 1626 (f) | 1626 (f) | 1599 (M) | 1589 (f) | 1515 (M) | |
| NH ₂ | HSO ₃ | S d | | 1622 (F) | 1590 (FF) | 1576 (FF) 1548 (FF) | 1520 (F) | |

S — espectros traçados com o produto em solução (CCl₄, CHCl₃, CS₂ e dioxana); indicam-se os coeficientes de extinção máxima, aparentes, medidos em relação a uma linha de base constituída pelo próprio solvente.

d — espectros traçados com os produtos em dispersão sólida (KBr, C₄ Cl₆ e nujol); indicam-se as intensidades por f-fraca; M-média; F-forte; FF-fortíssima e ep- «épaulement».

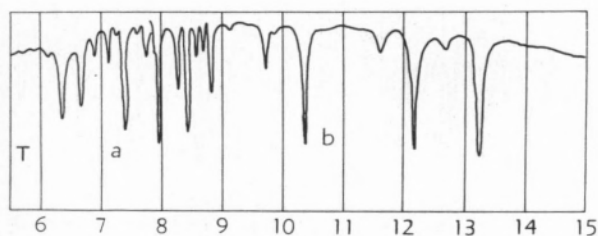


Fig. 2 — 1,4-dibromonaftaleno

- a) Solução 0,5 M em CCl₄ sob 0,1 mm
b) Solução 0,05 M em CS₂ sob 0,1 e 1 mm

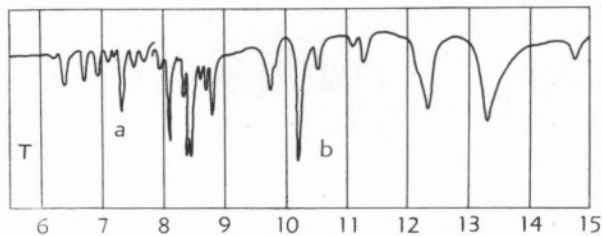


Fig. 3 — 1,4-dicloronaftaleno

- a) Pastilha KBr
b) Solução 0,05 M em CS₂ sob 0,5 mm

Quadro IX
(continuação) — 1

| X | Y | | e | | d | c | b | a |
|-----------------|------------------|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Br | Br | S d | 1452 (19) | | 1415 (17) | 1389 (12) | 1370 (146) | 1337 (4) |
| Cl | Cl | S d | 1452 (33) 1450 (M) | | 1416 (19) 1415 (f) | 1388 (f) | 1369 (200) 1368 (FF) | 1338 (17) 1333 (f) |
| CH ₃ | CH ₃ | S d | 1464 (110) 1470 (M) | 1455 (134) 1450 (M) | 1422 (120) 1430 (M) | 1395 (134) 1403 (M) | 1366 (21) | 1346 (11) |
| OH | OH | S d | 1483 (F) | | 1435 (M) | 1404 (F) | | 1335 (FF) |
| D | D | S d | 1445 (3) | | 1417 (3) | 1417 (3) | 1376 (39) | 1323 (4) |
| NO ₂ | NO ₂ | S d | 1460 (f) | | 1435 (136) 1429 (f) | 1405 (M) | 1370 (f) | 1355 (446) 1355 (FF) 1345 (f) |
| = O | = O | S d | 1460 (M) | | | 1380 (M) | | 1335 (FF) |
| NH ₂ | NO ₂ | S d | 1464 (F) | | 1443 (F) | 1404 (F) | 1383 (F) | 1346 (FF) |
| OH | HSO ₃ | S d | 1471 (f) | | 1447 (f) | 1376 (M) | 1353 (M) | 1325 (f) |
| NH ₂ | HSO ₃ | S d | 1463 (M) | | 1436 (F) | 1390 (F) | | 1343 (M) |

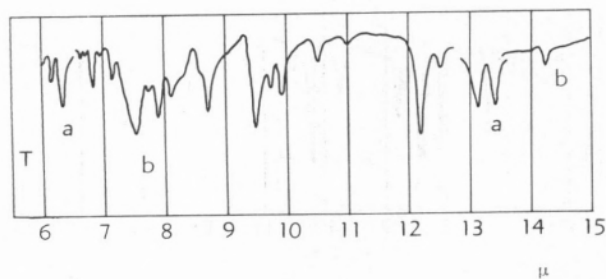


Fig. 4 — 1,4-dihidroxi-naftaleno

- a) Solução 0,05 M em dioxana sob 0,2 mm
b) Pastilha KBr

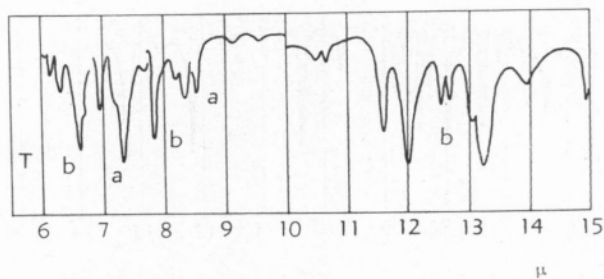


Fig. 5 — 1,4-dinitronaftaleno

- a) Solução 0,02 M em CCl₄ sob 1 mm
b) Pastilha KBr

Quadro IX
(continuação) — 2

| X | Y | | 9 | 8 | c | 7 | | | |
|-----------------|------------------|--------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| Br | Br | S d | 1323 (8) | 1264 (19) | 1255 (84) | 1205 (44) | 1173 (38) | 1187 (105) | |
| Cl | Cl | S d | 1303 (17) 1305 (f) | 1280 (5) 1280 (f) | 1270 (19) | 1254 (106) 1252 (F) | 1204 (57) 1204 (M) | 1192 (141) 1190 (F) | 1184 (137) 1180 (F) |
| CH ₃ | CH ₃ | S d | | | 1273 (20) 1277 (M) | 1220 (38) 1222 (M) | | | 1162 (32) 1160 (M) |
| OH | OH | S d | | | 1267 (F) | 1214 (F) | 1214 (F) | 1061 (FF) | 1162 (ep) |
| D | D | S d | | | 1254 (23) | 1254 (23) | 1204 (5) | | 1186 (6) |
| NO ₂ | NO ₂ | S d | 1302 (M) | | 1271 (F) | 1217 (F) | 1202 (M) | 1122 (M) | 1171 (F) |
| = O | = O | S d | 1307 (FF) | | | 1232 (M) | | 1117 (F) | 1162 (M) |
| NH ₂ | NO ₂ | S d | 1320 (FF) | | 1285 (F) | 1266 (FF) | | 1193 (FF) | 1171 (F) |
| OH | HSO ₃ | S d | | | 1280 (f) | 1252 (M) | | 1071 (F) | 1164 (F) |
| NH ₂ | HSO ₃ | S d | | | 1285 (F) | 1248 (FF) | 1203 (M) | 1141 (FF) | 1172 (FF) |

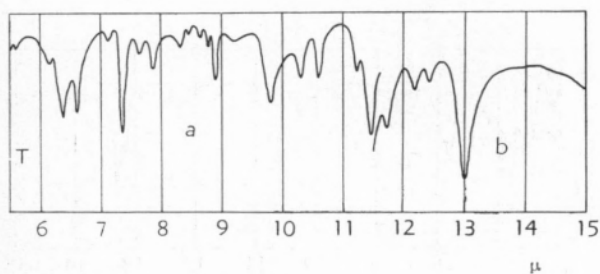


Fig. 6 — 1,4-dideuteronaftaleno

- a) Solução 0,27 M em CCl₄ sob 0,5 mm
b) Solução 0,26 M em CS₂ sob 0,5 mm

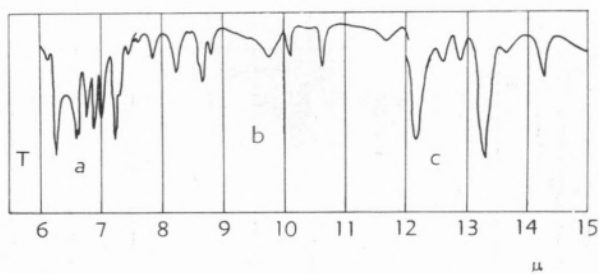


Fig. 7 — 1,4-dimetilnaftaleno

- a) Solução 0,1 M em CCl₄ sob 0,05 mm
b) Solução 0,128 M em CS₂ sob 0,2 mm
c) Pastilha KBr

Quadro IX
(continuação) — 3

| X | Y | | 6 | | | | 5 | | B |
|-----------------|------------------|--------|-----------|-----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Br | Br | S d | 1173 (38) | 1160 (32) | 1143 (112) | 1097 (4) | | 1031 (30) | 964 (610) |
| Cl | Cl | S d | 1168 (26) | 1158 (40) | 1145 (99) 1143 (F) | | 1029 (45) 1030 (M) | 1023 (7) | 985 (617) 983 (FF) |
| CH ₃ | CH ₃ | S d | | 1158 (36) | 1148 (20) 1145 (f) | | 1033 (f) | 1020 (40) 1020 (M) | 1000 (41) 1000 (M) |
| OH | OH | S d | | | 1152 (F) | | 1039 (F) | 1010 (F) | 978 (f) |
| D | D | S d | | 1159 (4) | 1144 (6) | 1133 (16) | | 1014 (16) | 962 (22) |
| NO ₂ | NO ₂ | S d | | 1155 (ep) | 1130 (FF) | | | 1039 (f) | 987 (f) |
| = O | = O | S d | | | 1149 (F) | 1102 (M) 1087 (M) | 1040 (M) | 1015 (M) | 997 (M) 985 (M) |
| NH ₂ | NO ₂ | S d | | 1156 (FF) | 1127 (M) | | | 1032 (M) | 987 (M) |
| OH | HSO ₃ | S d | | | 1136 (F) | 1052 (FF) | | 1026 (M) | 981 (f) |
| NH ₂ | HSO ₃ | S d | | 1154 (FF) | 1141 (FF) | 1060 (M) | 1034 (FF) | 1010 (F) | 990 (F) |

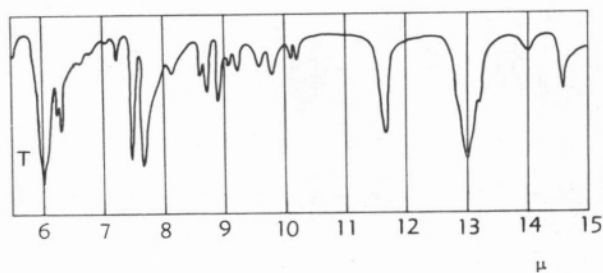


Fig. 8 — 1,4-naftoquinona

a) Pastilha KBr

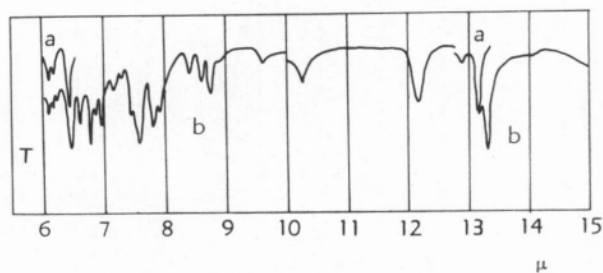


Fig. 9 — 4-nitro, 1-naftilamina

a) Solução 0,025 M em dioxana sob 0,2 mm

b) Pastilha KBr

Quadro IX
(continuação) — 4

| X | Y | | 4 | 3 | | 2 |
|-----------------|------------------|--------|---------------------|----------|----------|-----------------------|
| Br | Br | S d | | 926 (6) | 860 (14) | 819 (320) |
| Cl | Cl | S d | 945 (20) 950 (f) | 921 (10) | 898 (M) | 820 (46) |
| CH ₃ | CH ₃ | S d | 950 (25) 950 (M) | | 854 (M) | 824 (470) 822 (FF) |
| OH | OH | S d | 952 (M) | 908 (f) | 840 (f) | 824 (f) |
| D | D | S d | 956 (11) | 948 (21) | 885 (19) | 873 (75) 853 (14) |
| NO ₂ | NO ₂ | S d | 954 (f) | 944 (f) | | 836 (FF) |
| = O | = O | S d | | | 898 (f) | 820 (f) |
| NH ₂ | NO ₂ | S d | | | | 827 (F) |
| OH | HSO ₃ | S d | 952 (f) | 948 (f) | 858 (f) | 832 (F) |
| NH ₂ | HSO ₃ | S d | 962 (M) | 939 (M) | | 843 (M) |

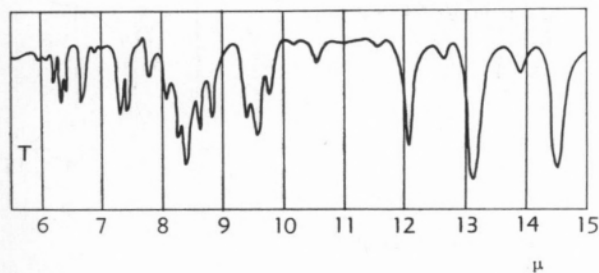


Fig. 10 — Ácido 1-hidroxinaftaleno, 4-sulfônico
Pastilha KBr

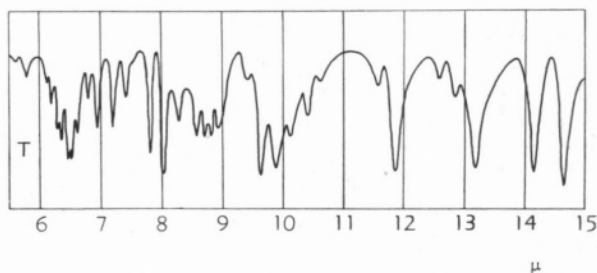


Fig. 11 — Ácido 1-naftilamina, 4-sulfônico
Pastilha KBr

Quadro IX
(continuação) — 5

| X | Y | | A | | l | | | | |
|-----------------|------------------|--------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------|
| Br | Br | S d | 790 (9) | 704 (2) | 760 (560) | 783 (5) | | | |
| Cl | Cl | S d | 791 (6) | 674 (75) | 759 (142) | | | | |
| CH ₃ | CH ₃ | S d | 772 (672) 772 (FF) | 693 (14) 693 (f) | 752 (672) 758 (FF) | 788 (136) 788 (F) | 727 (90) 724 (M) | | |
| OH | OH | S d | 745 (260) 745 (FF) | 702 (M) | 760 (311) 763 (FF) | 850 (M) | | | |
| D | D | S d | 745 (5) | 732 (3) | 768 (55) | 817 (10) | 803 (8) | 716 (3) | 657 (16) |
| NO ₂ | NO ₂ | S d | 769 (F) | 669 (59) 666 (M) | 760 (FF) | 800 (M) | 792 (M) | 717 (48) 717 (M) | |
| = O | = O | S d | 756 (F) | 713 (F) | 767 (FF) | 796 (M) | 686 (f) | | |
| NH ₂ | NO ₂ | S d | 769 (F) | 756 (FF) | 763 (440) 763 (FF) | | | | |
| OH | HSO ₂ | S d | 795 (f) | 717 (f) | 762 (FF) | 690 (FF) | | | |
| NH ₂ | HSO ₃ | S d | 792 (f) | 711 (M) | 765 (FF) | 775 (M) | 683 (FF) | | |

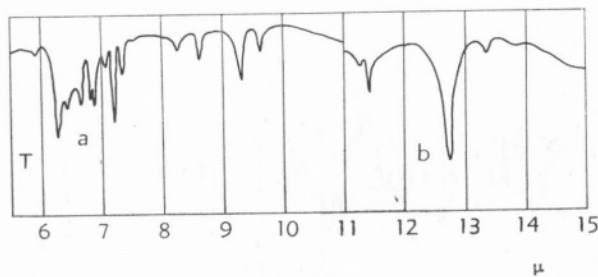


Fig. 12 — 1,5-dimetilnaftaleno

- a) Solução 0,5 M em CCl₄ sob 0,2 mm
b) Solução 0,5 M em CS₂ sob 0,2 mm

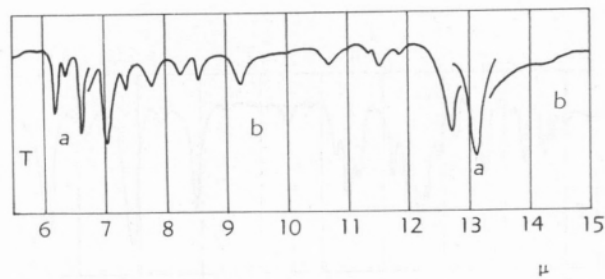


Fig. 13 — 1,5-diaminonaftaleno

- a) Solução 0,05 M em dioxana sob 0,2 mm
b) Pastilha KBr

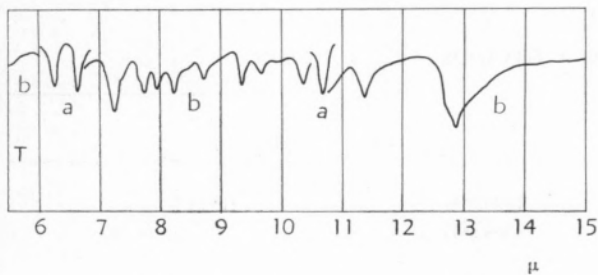


Fig. 14 — 1,5-di-hidroxi-naftaleno

a) Solução 0,025 M em dioxana sob 0,2 mm
Pastilha KBr

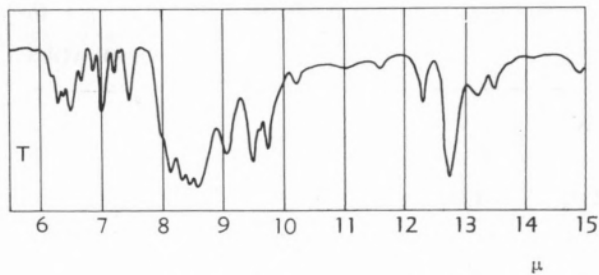


Fig. 17 — Ácido 1-naftilamina, 5-sulfônico
Pastilha KBr

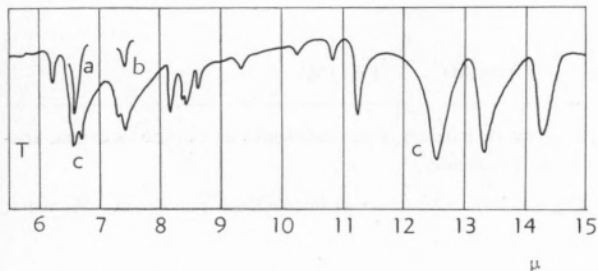


Fig. 15 — 1,5-dinitronaftaleno

a) Solução 0,019 M em dioxana sob 0,2 mm
b) Solução 0,0037 M em CCl₄ sob 0,2 mm
c) Pastilha KBr

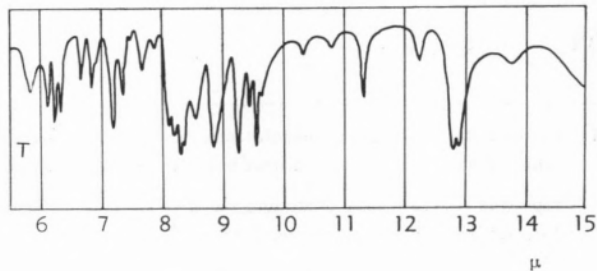


Fig. 18 — Ácido 1-hidroxi, 5-naftaleno sulfônico
Pastilha KBr

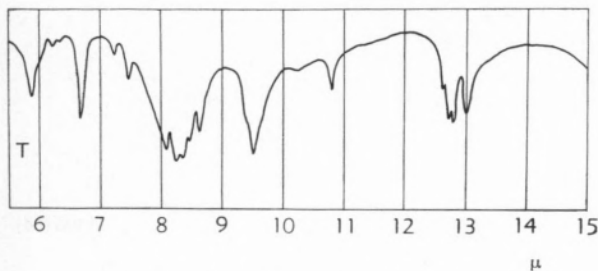


Fig. 16 — Ácido 1,5-naftaleno di-sulfônico
Pastilha KBr

e por letras minúsculas as vibrações do esqueleto carbonado. A seguir à designação de cada grupo, figuram, entre parêntesis, as classes de simetria, respectivamente, dos derivados simétricos e assimétricos e as frequências máxima e mínima correspondentes. Na discussão dos resultados começaremos pelas bandas correspondentes às vibrações CH, depois às de esqueleto e finalmente às bandas próprias dos substituintes. Na correlação entre as frequências de vibração destes derivados e as vibrações do naftaleno baseámo-nos nos trabalhos citados na introdução e nas considerações de simetria feitas.

Quadro X
DERIVADOS 1,5 - SUBSTITUÍDOS

| X | Y | | | d | | | |
|------------------|------------------|---|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| CH ₃ | CH ₃ | S | | | 1596 (44) | | 1597 (7) |
| | | d | 1684 (f) | 1626 (f) | 1604 (M) | | |
| NH ₂ | NH ₂ | S | 1631 (27) | | 1598 (14) | | |
| | | d | 1633 (M) | | 1587 (M) | | |
| NO ₂ | NO ₂ | S | | | | | |
| | | d | | | 1607 (M) | 1530 (FF) | 1529 (FF) |
| OH | OH | S | | | 1597 (45) | | |
| | | d | 1622 (M) | | 1598 (F) | | 1558 (FF) |
| HSO ₃ | HSO ₃ | S | | | | | |
| | | d | 1680 (FF) | 1612 (f) | 1596 (f) | | |
| NH ₂ | HSO ₃ | S | | | | | |
| | | d | | | 1641 (M) | 1606 (F) | 1580 (F) |
| OH | HSO ₃ | S | | | | | |
| | | d | | | 1633 (M) | 1600 (M) | 1581 (M) |

S — espectros traçados com o produto em solução (CCl₄, CHCl₃, CS₂ e dioxana); indicam-se os coeficientes de extinção máxima, aparentes, medidos em relação a uma linha de base constituída pelo próprio solvente.

d — espectros traçados com o produto em dispersão sólida (KBr, C₄Cl₆ e nujol); indicam-se as intensidades por f-frac; M-média; F-forte; FF-fortíssima e ep-«épalement».

Quadro X
(continuação) — 1

| X | Y | | | c | | | | |
|------------------|------------------|---|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CH ₃ | CH ₃ | S | 1512 (29) | | 1451 (6) | 1445 (55) | 1420 (24) | 1411 (76) |
| | | d | 1510 (M) | | | 1446 (F) | 1430 (M) | 1417 (F) |
| NH ₂ | NH ₂ | S | 1531 (37) | | 1420 (56) | | | |
| | | d | 1521 (M) | | 1420 (F) | | | |
| NO ₂ | NO ₂ | S | | | | | | |
| | | d | 1503 (F) | | | | | |
| OH | OH | S | 1513 (280) | | | | | |
| | | d | 1523 (F) | | 1441 (F) | | | |
| HSO ₃ | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | 1505 (F) | | 1450 (ff) | | | |
| NH ₂ | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | 1513 (F) | 1455 (M) | | | | 1406 (M) |
| OH | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | 1516 (f) | 1452 (M) | | | | 1403 (f) |

Quadro X
(continuação) — 2

| X | Y | | b | a | | | | 6 |
|------------------|------------------|---|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|
| CH ₃ | CH ₃ | S | 1382 (11) | 1338 (4) | | | | 1264 (M) |
| | | d | 1390 (f) | 1340 (f) | | | | |
| NH ₂ | NH ₂ | S | | | 1298 (M) | | | 1214 (M) |
| | | d | 1363 (M) | | | | | |
| NO ₂ | NO ₂ | S | | | | | | 1234 (F) |
| | | d | 1363 (F) | 1340 (FF) | | | | |
| OH | OH | S | | | 1336 (F) | 1306 (F) | 1293 (F) | 1264 (FF) |
| | | d | 1377 (FF) | 1345 (F) | | | | |
| HSO ₃ | HSO ₃ | S | | | | | | 1236 (F) |
| | | d | 1397 (M) | 1337 (f) | | | | |
| NH ₂ | HSO ₃ | S | | | | | | 1252 (M) |
| | | d | | 1350 (f) | | | | |
| OH | HSO ₃ | S | | | | | | 1264 (M) |
| | | d | 1373 (M) | 1355 (M) | 1300 (F) | | | |

Quadro X
(continuação) — 3

| X | Y | | 5 | | | | | |
|------------------|------------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|--|----------------------|
| CH ₃ | CH ₃ | S | 1205 (13) | | 1172 (17) | | | 1148 (f) |
| | | d | 1211 (M) | 1180 (f) | 1176 (M) | | | |
| NH ₂ | NH ₂ | S | | | | | | 1178 (M) |
| | | d | | | | 1178 (M) | | |
| NO ₂ | NO ₂ | S | | | | | | 1167 (M) |
| | | d | 1211 (F) | | 1196 (F) | | | |
| OH | OH | S | | | | | | 1154 (F) |
| | | d | 1205 (F) | | 1179 (F) | | | |
| HSO ₃ | HSO ₃ | S | | | | | | 1185 (f) 1163 (M) |
| | | d | 1210 (M) | | 1199 (M) | | | |
| NH ₂ | HSO ₃ | S | | | | | | 1109 (FF) |
| | | d | 1203 (F) | | 1185 (FF) | 1172 (FF) | | |
| OH | HSO ₃ | S | | | | | | 1122 (FF) |
| | | d | 1215 (FF) | 1203 (FF) | 1196 (FF) | 1172 (FF) | | |

Quadro X
(continuação) — 4

| X | Y | | | | | 4 | 3 | 2 |
|------------------|------------------|---|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| CH ₃ | CH ₃ | S | 1066 (38) | | 1016 (21) | 964 (10) | | 884 (67) |
| | | d | 1069 (M) | 1040 (M) | 1017 (f) | 970 (M) | 892 (M) | 885 (f) |
| NH ₂ | NH ₂ | S | | | | | | |
| | | d | 1077 (M) | | | | 923 (f) | 881 (f) |
| NO ₂ | NO ₂ | S | | | | | | |
| | | d | 1067 (M) | | | 981 (M) | 915 (M) | 890 (F) |
| OH | OH | S | | | | | 925 (550) | |
| | | d | 1066 (F) | 1043 (F) | 1018 (F) | 961 (M) | 925 (FF) | 881 (F) |
| HSO ₃ | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | 1054 (F) | 1047 (F) | | 977 (M) | 923 (M) | |
| NH ₂ | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | 1055 (F) | 1038 (F) | 1020 (F) | 976 (f) | 913 (f) | 862 (f) |
| OH | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | 1082 (FF) | 1060 (M) | 1046 (F) | 1035 (M) | 974 (f) | 925 (f) |

Quadro X
(continuação) — 5

| X | Y | | | | | 1 | | |
|------------------|------------------|---|----------|---------|---------|-----------|----------|----------|
| CH ₃ | CH ₃ | S | 875 (15) | | | 784 (516) | 750 (6) | 730 (4) |
| | | d | 877 (M) | | 819 (f) | 785 (FF) | 750 (ff) | |
| NH ₂ | NH ₂ | S | | | | | 760 (51) | |
| | | d | 867 (f) | | 851 (f) | 811 (f) | 779 (F) | 753 (F) |
| NO ₂ | NO ₂ | S | | | | | | |
| | | d | | | | 799 (FF) | 749 (M) | 651 (M) |
| OH | OH | S | | | | | | |
| | | d | | | | 784 (FF) | 661 (F) | |
| HSO ₃ | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | | 796 (M) | | 792 (F) | 771 (F) | 662 (FF) |
| NH ₂ | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | | 829 (f) | 814 (F) | 786 (F) | 758 (M) | 671 (M) |
| OH | HSO ₃ | S | | | | | | |
| | | d | | 819 (f) | | 784 (F) | 780 (F) | 728 (M) |

4.2 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.2.1 — Derivados 1,4 - substituídos

4.2.1.1 — Vibrações de deformação CH

Grupo 1 (B_{2g}, A'' ; CH_3, CH_3 -758 e D, D -768 cm^{-1}) e Grupo 2 (B_{2g}, A'' ; Br, Br -819 e D, D -853 cm^{-1}) — absorções intensas que atribuímos às vibrações γ (4CH) e γ (2CH), respectivamente (19). Correspondem às vibrações $\gamma_4 (B_{1u})$ e $\gamma_6 (B_{2g})$ do naftaleno.

Grupo 3 (B_{2g}, A'' ; OH, OH -908 e D, D -948 cm^{-1}) e Grupo 4 (B_{2g}, A'' ; CH_3, CH_3 -950 e NH_2, HSO_3 -962 cm^{-1}) — vibrações próximas, respectivamente, das vibrações $\gamma_5 (B_{2g})$ e $\gamma_3 (B_{1u})$ do naftaleno.

Existe ainda uma outra vibração de deformação fora do plano que corresponde a uma das duas vibrações do naftaleno $\gamma_1 (A_u)$ ou $\gamma_7 (B_{3g})$. Em qualquer dos casos é inactiva para os derivados de simetria C_{2v} . É também inactiva a vibração correspondente a $\gamma_8 (B_{3g})$. No entanto, duas destas vibrações corresponderão a vibrações γ (CX) e γ (CY) do substituinte, podendo, portanto, ser activas. No caso dos derivados 1,5 estas vibrações são activas.

Grupo 5 (A_1, A' ; OH, OH -1010 e NO_2, NO_2 -1039 cm^{-1}) — absorções intensas correspondentes à vibração $\delta_2 (A_g)$ do naftaleno.

Grupo 6 (A_1, A' ; NH_2, NO_2 -1127 e OH, OH -1152 cm^{-1}) — vibração do tipo $\delta_1 (A_g)$ do naftaleno.

Grupo 7 (B_1, A' ; CH_3, CH_3 -1162 e Br, Br -1187 cm^{-1}) — vibrações do tipo $\delta_3 (B_{1g})$ do naftaleno dão origem a este grupo.

Grupo 8 (B_{2g}, A'' ; OH, OH -1214 e NH_2, NO_2 -1266 cm^{-1}) e Grupo 9 (B_1, A' ; D, D -1254 e NH_2, NO_2 -1285 cm^{-1}) — são absorções que correspondem às vibrações $\delta_4 (B_{2g})$ e $\delta_6 (B_{2u})$ do naftaleno.

As vibrações $\delta_8 (B_{3u})$ e $\delta_5 (B_{2u})$ ou $\delta_1 (A_g)$ do naftaleno dão origem às vibrações de deformação δ (CX) e δ (CY). Falta, portanto, atribuir as vibrações correspondentes à $\delta_7 (B_{3u})$ do naftaleno na região dos 1160 cm^{-1} . Aparecem, de facto, nalguns compostos estudados bandas nesta região (de 1156 a 1160 cm^{-1}) e devem corresponder a esta atribuição — Grupo 10 (A_1, A'').

4.2.1.2 — Vibrações do esqueleto carbonado

Vê-se pelos esquemas de vibração apresentados na fig. 1 que as vibrações $\omega_4 (A_g)$, $\omega_8 (B_{1g})$ e $\omega_{16} (B_{3u})$ podem, teoricamente (tanto em simetria de vibração

como em frequência), estar acopladas com as vibrações ν (CX) e ν (CY) dos substituintes em posição 1 e 4. Apresentamos, das vibrações de esqueleto, primeiro as de posição fixa e depois uma tentativa de atribuição das variáveis.

Grupo *a* (A_1, A' ; D, D -1323 e CH_3, CH_3 -1346 cm^{-1}) — bandas, de uma maneira geral, fracas, correspondendo à vibração $\omega_{14} (B_{3u})$ do naftaleno.

Grupo *b* (A_1, A' ; OH, HSO_3 -1353 e NH_2, NO_2 -1383 cm^{-1}) — bandas intensas, que atribuímos a uma vibração correspondente à $\omega_3 (A_g)$ do naftaleno.

Grupo *c* (B_1, A' ; OH, HSO_3 -1376 e D, D -1417 cm^{-1}) — bandas de intensidade variável; correspondem à vibração $\omega_{11} (B_{2u})$ do naftaleno.

Grupo *d* (B_1, A' ; Cl, Cl -1415 e OH, HSO_3 -1447 cm^{-1}) — bandas de intensidade variável, que atribuímos a uma vibração do tipo da $\omega_7 (B_{1g})$ do naftaleno.

Grupo *e* (A_1, A' ; D, D -1445 e OH, OH -1483 cm^{-1}) — atribuímos estas bandas a uma vibração do tipo da $\omega_2 (A_g)$ do naftaleno.

Grupo *f* (A_1, A' ; Br, Br -1497 e NO_2, NO_2 -1529 cm^{-1}) — bandas de intensidade média; a sua posição faz-lhes corresponder a vibração $\omega_{15} (B_{3u})$ do naftaleno.

Grupo *g* (B_1, A' ; NH_2, HO_2 -1576 e OH, OH -1602 cm^{-1}) — bandas intensas, que atribuímos a uma vibração correspondente à $\omega_{10} (B_{2u})$ do naftaleno.

Grupo *h* (B_1, A' ; Cl, Cl -1620 e Br, Br -1631 cm^{-1}) — bandas fracas, com excepção dos derivados aminados, que atribuímos à vibração correspondente a $\omega_6 (B_{1g})$ do naftaleno.

Não conseguimos localizar nestes derivados as bandas correspondentes à vibração derivada da $\omega_1 (A_g)$ do naftaleno, que é do tipo A_1 nos derivados simétricos e do tipo A' nos assimétricos e, portanto, activa para os dois grupos de compostos. Apenas no 1,4-dinitronaftaleno, ácido 1-hidroxinaftaleno-sulfónico-(4) e ácido 1-aminonaftaleno-sulfónico-(4) aparecem bandas que lhe devem corresponder (1574, 1589 e 1576 cm^{-1} , respectivamente).

As vibrações correspondentes às $\omega_4 (A_g)$, $\omega_8 (B_{1g})$ e $\omega_{16} (B_{3u})$ são muito sensíveis à substituição e sofrem acoplamento com as vibrações ν (CX) e ν (CY) em que intervêm esses substituintes. São, portanto, difíceis de localizar. CLAVERIE & col. (19) admitem para os derivados 1,2-substituídos (de simetria C_s , portanto) variações de frequência que atingem os 200 cm^{-1} nas frequências das bandas de um mesmo grupo. Não se deve esquecer, no entanto, que os substituintes dos derivados naftalénicos estudados por aqueles

autores não coincidem totalmente com os dos compostos que apresentamos neste trabalho; por outro lado, não possuimos dados Raman sobre os compostos que estudámos.

Vamos tentar, no entanto, constituir alguns grupos de frequências deste tipo. Para os derivados monosubstituídos em 1, CLAVERIE & col. (19) atribuem a derivados com D,OH,CH₃, Cl,NO₂ e NH₂ as frequências 742, 710, 701, 663, 690 e 709 cm⁻¹ para as vibrações acopladas com ω_4 e ω_6 . Não temos dados sobre derivados em posição 4, sendo, no entanto, natural que as suas frequências sejam superiores àquelas, como, de resto, se verifica com a substituição em posição 2 (22).

Nesta conformidade, atribuímos um grupo A de frequências variáveis subdividido em duas séries (21).

Grupo A (Cl,Cl-674 a NH₂,NO₂-756 cm⁻¹ e OH,OH-745 a NO₂,NO₂-769 cm⁻¹).

A série de frequências mais baixas deve corresponder a acoplamento mais particularmente com as vibrações do substituinte em posição 1; a de frequência mais elevada corresponderá, portanto, aos substituintes em posição 4.

Grupo B (D,D-962 a CH₃,CH₃-1000 cm⁻¹) — a vibração ω_8 (B_{1g}) acoplada com ν (CX) ou ν (CY) foi situada a 1000 cm⁻¹ para os derivados monossustituídos em 1,2 (19); atribuímos-lhe, no nosso caso, a série de frequências intensas indicadas.

Grupo C (OH,OH-1061 a Cl,Cl-1192 cm⁻¹) — estas frequências de vibração devem corresponder a acoplamento das vibrações dos substituintes com as vibrações ω_4 , ω_8 e ω_{16} do naftaleno.

4.2.2 — Derivados 1,5-substituídos

A maioria destes derivados era insolúvel em solventes inertes, sendo estudados no estado condensado, portanto, em condições experimentais pouco propícias a considerações de simetria. No entanto, verificou-se haver uma distinção nítida entre derivados simétricos a que atribuímos simetria C_{2h} e derivados assimétricos de simetria C_s. Os primeiros apresentam em infravermelhos e na região estudada um número de bandas muito inferior às observadas com os derivados assimétricos.

Este facto levou-nos a concluir pela existência, mesmo no estado de dispersão sólida, de um grau de simetria superior no primeiro tipo de compostos estudados, visto sermos obrigados a aceitar a existência de vibra-

ções inactivas. Baseando-nos neste facto experimental, fizemos a atribuição das bandas observadas seguindo os mesmos critérios utilizados no caso dos derivados substituídos em 1,4.

4.2.2.1 — Vibrações de deformação CH

Grupo 1 (A_u,A''; HSO₃,HSO₃-792 e NH₂,NH₂-779 cm⁻¹) — bandas intensas correspondentes à vibração γ_4 (B_{1u}) do naftaleno. Atribuímo-la à vibração γ (3CH) (19).

Grupo 2 (A_u,A''; NH₂,HSO₃-862 e NO₂,NO₂-890 cm⁻¹) — bandas de intensidade muito variável ligadas à vibração γ_2 (A_u) do naftaleno.

Grupo 3 (A_u,A''; CH₃,CH₃-893 e OH,OH-925 cm⁻¹) — absorções correspondentes à vibração γ_3 (B_{1u}) do naftaleno.

Grupo 4 (A_u,A''; OH,OH-961 e NO₂,NO₂-981 cm⁻¹) — bandas de média intensidade correspondentes à vibração γ_1 (A_u) do naftaleno.

As vibrações correspondentes a γ_5 (B_{2g}), γ_6 (B_{2g}), γ_7 (B_{3g}) e γ_8 (B_{3g}) do naftaleno, que são de simetria B_g nos derivados simétricos, são inactivas.

Nos derivados assimétricos são activas e correspondem a bandas nos espectros respectivos. Só conseguimos localizar com segurança as correspondentes à vibração γ_6 (B_{2g}) a 814 e 784 cm⁻¹. As vibrações γ_7 (B_{3g}) e γ_8 (B_{3g}) correspondem às vibrações γ (CX) e γ (CY) dos substituintes.

Grupo 5 (B_{1u},A'; CH₃,CH₃-1148 e HSO₃,HSO₃-1185 cm⁻¹) — bandas de média intensidade, que fizemos corresponder à vibração δ_5 (B_{2u}) do naftaleno.

Grupo 6 (A_u,A'; CH₃,CH₃-1176 e HSO₃, HSO₃-1199 cm⁻¹) — bandas muito fortes, correspondentes à vibração δ_7 (B_{3u}) do naftaleno.

Grupo 7 (A_u,A'; NO₂,NO₂-1234 e CH₃,CH₃-1264 cm⁻¹) — bandas fortes, correspondentes à vibração δ_5 (B_{2u}) no naftaleno.

As vibrações correspondentes a δ_2 (A_g), δ_3 (B_{1g}) e δ_4 (B_{1g}) do naftaleno são do tipo A_g nos derivados simétricos e, portanto, inactivas. Nos derivados assimétricos são do tipo A' e activas. Correspondem, respectivamente, às bandas seguintes: 1020-1035, 1172 e 1224-1226 cm⁻¹.

As vibrações δ_1 (A_g) e δ_8 (B_{3u}) do naftaleno devem dar lugar às vibrações δ (CX) e δ (CY).

4.2.2.2 — Vibrações do esqueleto carbonado

Grupo a (B_{1u},A'; OH,OH-1337 e OH,HSO₃-1355 cm⁻¹)

— bandas de intensidade muito variável. Atribuímo-las a uma vibração do tipo da $\omega_{14}(B_{3u})$ do naftaleno.

Grupo *b* (B_{1u}, A' ; NO_2, NO_2 -1363 e OH, OH -1397 cm^{-1}) — bandas intensas, que atribuímos a uma vibração derivada da $\omega_{11}(B_{2u})$ do naftaleno.

Grupo *c* (B_{1u}, A' ; NO_2, NO_2 -1503 e OH, OH -1523 cm^{-1}) — bandas intensas que atribuímos a uma vibração correspondente à vibração $\omega_{15}(B_{3u})$ do naftaleno.

Grupo *d* (B_{1u}, A' ; NH_2, NH_2 -1589 e NO_2, NO_2 -1607 cm^{-1}) — bandas intensas ligadas à vibração do tipo da $\omega_{10}(B_{2u})$ do naftaleno.

As vibrações correspondentes a $\omega_{12}(B_{2u})$, $\omega_{13}(B_{2u})$ e $\omega_{17}(B_{3u})$ do naftaleno têm frequências abaixo de 650 cm^{-1} . As vibrações correspondentes a $\omega_1(A_g)$, $\omega_2(A_g)$, $\omega_3(A_g)$, $\omega_4(A_g)$, $\omega_5(A_g)$, $\omega_6(A_g)$, $\omega_7(B_{1g})$, $\omega_8(B_{1g})$ e $\omega_9(B_{1g})$ são do tipo A_g nos derivados simétricos e, portanto, inactivas; nos assimétricos são activas, não se detectando, no entanto, $\omega_5(A_g)$ e $\omega_9(B_{1g})$, que têm frequências abaixo de 650 cm^{-1} .

As vibrações derivadas de $\omega_4(A_g)$ e $\omega_8(B_{1g})$, como de resto acontece com a vibração correspondente a $\omega_{16}(B_{3u})$, encontram-se acopladas com as vibrações νCX e νCY dos substituintes. Ficam, portanto, por atribuir, que são do tipo A' e que devem corresponder a: $\omega_1(A_g)$ -1580/1581; $\omega_2(A_g)$ -1452/1455; $\omega_6(B_{1g})$ -1633/1641 e, finalmente, $\omega_7(B_{1g})$ -1403/1406 cm^{-1} .

Neste caso, é ainda mais difícil que no dos derivados substituídos em 1,4 fazer a atribuição dos grupos de frequências variáveis correspondentes às ω_4 , ω_8 e ω_{16} do naftaleno, em primeiro lugar, porque, no caso dos derivados simétricos, só as correspondentes a ω_{16} são activas; em segundo lugar, as vibrações correspondentes a ω_4 e ω_8 , ao acoplarem-se com vibrações da mesma simetria, devem mantê-la e continuar, portanto, inactivas.

Poderíamos tentar a sua atribuição para o caso dos derivados assimétricos, mas, como só dispúnhamos de dois, era impossível concluir fosse o que fosse.

4.2.3 — Vibrações próprias dos substituintes

— CH_3 — Atribuímos as vibrações de deformação simétrica δ_s e assimétrica δ_a às bandas a 1395 e 1455 cm^{-1} , respectivamente (14). A vibração νCH_3 (de um grupo CH_3 ligado a um núcleo aromático) aparece a 1020 cm^{-1} .

— OH — A vibração de deformação não plana situa-se a cerca de 650 cm^{-1} . A vibração de deformação plana localizamo-la a 1214 cm^{-1} .

— NO_2 — A presença do grupo NO_2 é responsável pelas bandas de absorção a 1514 cm^{-1} (1,4-dinitronaftaleno), 1485 cm^{-1} (1-amino-4-nitronaftaleno) e 1529 cm^{-1} (1,5-dinitronaftaleno) correspondentes à vibração $\nu_a NO_2$ e pelas bandas a 1355 cm^{-1} (1,4-dinitronaftaleno) e 1340 cm^{-1} (1,5-dinitronaftaleno) correspondentes à vibração $\nu_s NO_2$.

As vibrações de deformação plana e não plana surgem a 836 e 792 no derivado 1,4 simétrico, não se localizando com segurança em nenhum outro.

— NH_2 — A vibração de deformação δ_s localiza-se a 1624, 1622, 1633 e 1641 cm^{-1} nos quatro derivados estudados.

De acordo com CALIFANO & MOCCIA (12), deve situar-se a cerca de 1275 cm^{-1} a vibração νCN e a cerca de 1150 cm^{-1} uma vibração δNH_2 . Tsuboi (17) confirma estas atribuições. Nos derivados estudados estas bandas detectam-se a 1285-1289 e 1154-1156 cm^{-1} , respectivamente.

— D — As vibrações de deformação plana e não plana situam-se a 853 e 742 cm^{-1} , respectivamente (20).

— $=O$ — A naftoquinona estudada apresenta a sua banda de vibração do carbonilo a 1667 cm^{-1} .

— HSO_3 — A localização das bandas correspondentes a este substituinte faz-se nas regiões de 1190/1150, 1075/1040 e 690/650 cm^{-1} (24). No caso dos derivados estudados, será:

ácido 1-hidroxinaftaleno-sulfónico-(4) — 1164, 1052 e 690 cm^{-1} ;

ácido 1-aminonaftaleno-sulfónico-(4) — 1154, 1034 e 683 cm^{-1} ;

ácido naftaleno-di-sulfónico-(1,5) — 1185, 1054 ou 1047 e 662 cm^{-1} ;

ácido 1-aminonaftaleno-sulfónico-(5) — 1172, 1055 e 671 cm^{-1} ; e

ácido 1-hidroxinaftaleno-sulfónico-(5) — 1172, 1046 e 659 cm^{-1} .

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Mlle. Marie-Louise Josien, directora do Laboratório de Espectroscopia Molecular da Faculdade de Ciências de Paris, o ter-nos proposto a realização deste trabalho e também a Mlle. Jeanne Marie Lebas, *maitre de recherches* no mesmo laboratório, as indicações iniciais para a sua realização, assim como a oferta das amostras de 1,4-dibromo e 1,4-dideutero-naftaleno estudadas.

BIBLIOGRAFIA

1. Kohlrausch, K. W. F., *Z. Physik*, **37** (1936).
2. Kohlrausch, K. W. F. e Seka, R., *Ber. Chem. Ges.*, **8**, 1951 (1938).
3. Luther, H., *Z. Elektrochem.*, **52**, 210 (1948).
4. Luther, H. e Reichel, C., *Z. Physik Chem.*, **195**, 103 (1950).
5. Goubeau, J., Luther, H., Feldman, K. e Brandes, G., *Chem. Ber.*, **86**, 214 (1953).
6. Coulson, C. A. e Senent, S., *J. Chem. Soc.*, 1813 (1955).
7. Luther, H., Feldman, V. e Hampel, B., *Z. Elektrochem.*, **59**, 1008 (1955).
8. Luther, H. e Gunzler, H., *Z. Naturforsch.*, **10**, 445 (1955).
9. McLellan, A. L. e Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, **23**, 245 (1955).
10. Person, W. B., Pimentel, G. C. e Schnepf, O., *J. Chem. Phys.*, **23**, 230 (1955).
11. Pimentel, G. C., McLellan, A. L. Person, W. C. e Schnepf, O., *J. Chem. Phys.*, **23**, 234 (1955).
12. Califano, S. e Moccia, R., *Gazz. Chim. Ital.*, **87**, 805 (1957).
13. Lebas, J. M., «Thèse», Univ. Bordeaux. 1958.
14. Lecomte, J., «Handbush der Physik», vol. 26, Lange und Springer, Heidelberg, 1958.
15. Freeman, D. E. e Ross, I. G., *Spectrochim. Acta*, **16**, 1393 (1960).
16. Luther, H. e Drewitz, J., *Z. Elektrochem.*, **66**, 1393 (1960).
17. Tsuboi, M., *Spectrochim. Acta*, **16**, 505 (1960).
18. Sherer, J. R., *J. Chem. Phys.*, **36**, 3308 (1962).
19. Claverie, N., Dizabo, P., Garrigou-Lagrange, C. e Josien, M. L., *J. Chem. Phys.*, **60**, 746 (1963).
20. Claverie, N. e Garrigou-Lagrange, C., *J. Chem. Phys.*, **61**, 746 (1962).
21. Brigodiot, M. e Lebas, J. M., *J. Chem. Phys.*, 347 (1965).
22. Claverie, N., *Ann. Chim.*, **10**, 5 (1965).
23. Garrigou-Lagrange, C. e Claverie, N., *C. R. Acad. Sc. Paris*, 262 (1966).
24. Soares, M. I. V., Trabalho não publicado.

ABSTRACT

I. R. spectra of seventeen (twelve symmetric and five asymmetric) naphthalene derivatives 1.4 and 1.5 substituted. Were recorded in the 650-1700 cm⁻¹ spectral range. Spectral bands of different compounds were interpreted, being classified on the basis of their symmetry and correlation of their frequencies with those of naphthalene itself. Results are discussed with references to existent infra-red and Raman data.



**NOTE SUR LA MÉTHODOLOGIE
EN MATIÈRE D'EXPERTISE CONCERNANT
LA MISE EN ÉVIDENCE DE LA CAPACITÉ
CANCÉRIGÈNE**

M. MOSINGER

Institut de Médecine Légale, d'Hygiène Industrielle et de Médecine
du Travail de l'Université d'Aix-Marseille
FRANCE

Dans un rapport présenté au 4^e Congrès d'Expertise Chimique (Athènes, 1964) nous avons fait une étude des cas scientifiques et de la méthodologie à utiliser en matière d'expertise concernant l'innocuité ou la capacité cancérogène éventuelle des produits chimiques constituant des additifs à l'alimentation ou venant en contact avec l'alimentation.

Nous avons insisté sur la nécessité d'une étude histologique complète des animaux d'expérience qui sont sacrifiés deux ans après le début de l'expérimentation.

Le principe fondamental de la méthodologie consiste, en effet, à étudier comparativement, au bout de deux ans d'expérimentation: 1) la structure histologique des divers organes des animaux soumis à l'expérimentation; 2) celle des divers organes des animaux témoins placés dans les mêmes conditions ambiantielles et recevant la même alimentation de base (nourriture semi-synthétique et eau).

Les petits rongeurs utilisés dans cette expérimentation (rats, souris, hamsters), lorsqu'ils ont atteint plus de deux ans, sont des animaux âgés. Dans les conditions favorables, le rat peut atteindre et dépasser 4 ans, la souris 3 ans, le hamster 3 ans.

Or, les animaux de laboratoire présentent, comme l'homme, des phénomènes organiques de vieillissement auxquels FOLKE HENSCHEN a consacré, en 1958, une étude d'ensemble (*in* Traité de Cohrs, Jaffé et Meessen).

Certains, parmi les phénomènes observés, peuvent être considérés comme des signes de vieillissement physiologiques. C'est le cas des modifications aplasiques, testiculaires et ovariennes et des modifications antéhypophysaires corrélatives.

Mais les animaux âgés peuvent présenter, en outre, même lorsqu'ils sont placés dans de bonnes conditions d'ambiance et d'alimentation, des processus viscéraux anatomopathologiques de trois types:

- 1) Des phénomènes dégénératifs épithéliaux.
- 2) Des processus mésoenchymateux et inflammatoires
- 3) Des processus tumoraux.

Ces processus sont variables suivant les espèces et les races.

Les Laboratoires et Instituts qui s'adonnent à ces recherches ont intérêt à connaître à fond la pathologie «spontanée» des animaux de plus de deux ans de la race qu'ils utilisent et de se servir constamment de la

même race d'animaux qu'il est utile d'élever à l'Institut.

Une étude histologique approfondie permet non seulement de connaître la fréquence, dans la race employée, des divers processus pathologiques, tumoraux ou non, mais également de déceler les processus hyperplastiques prénéoplasiques dont la connaissance revêt une importance particulière.

On peut, en effet, distinguer deux types de tumeurs chez les animaux en expérience depuis deux ans :

- 1) Des tumeurs qui apparaissent avec une certaine fréquence, spontanément, dans la race connue;
- 2) Des tumeurs exceptionnelles ou encore non décrites dans cette race.

Il y a intérêt de rechercher, dans ces cas, chez l'ensemble des animaux soumis à l'expérimentation, les processus réactionnels prénéoplasiques éventuels. Lorsque de tels processus sont découverts, on doit admettre que le produit soumis à l'étude exerce une action stimulatrice sur la croissance du tissu réactionnel pouvant aboutir, chez certains animaux, à la production de tumeurs malignes.

C'est pourquoi il convient d'analyser comparativement, en détail, les processus histologiques viscéraux relevés chez les animaux témoins et les animaux sous expérience.

Nous avons pratiqué l'étude histologique détaillée de 350 rats blancs Wistar de notre élevage, âgés de plus de deux ans (175 mâles et 175 femelles) en vue de déterminer le pourcentage avec lequel certains processus viscéraux, dont la fréquence nous avait frappée et dont certains n'étaient pas signalés dans la littérature, s'observaient chez les animaux de notre race.

Dans cette étude préliminaire, nous attirons l'attention sur certains processus qui nous paraissent d'un grand intérêt.

- 1) Nous avons relevé, sur 350 animaux, 1 sarcome sous-cutané et 10 sarcomes abdominaux à localisation hépatique (7 cas), sous-gastrique (1 cas) ou mésentérique (2 cas). Il s'agissait de sarcomes fusocellulaires. Ces 11 cas correspondent à un pourcentage de 3,14%. Il peut paraître élevé. Nous pensons, cependant, qu'il est favorable, car il montre que la race que nous utilisons présente une certaine carcinoréceptivité et se prête à l'étude de la carcinogénicité.

- 2) Nous avons relevé, chez 231 animaux (66%) un processus de bronchopneumopathie chronique fort peu étudié dans la littérature et qui est d'intensité très variable. Il consiste en bronchite, bronchiectasie, emphysème et réaction hyperplasique réticulo-cytaire péribronchique. Ce processus a été relevé également, suivant les renseignements que nous avons obtenus, dans d'autres élevages européens (Suisse, Italie, Allemagne). Ce qui nous paraît d'un particulier intérêt, c'est que cette bronchopneumopathie peut se cancériser. Nous avons relevé, effectivement, sur les 350 animaux, dans 0,85% des cas, des carcinomes pulmonaires greffés sur la bronchopneumopathie chronique et dans 1,14% des cas des réticulosarcomes. Nous croyons utile d'attirer l'attention sur cette complication qui, à notre connaissance, n'a pas encore été signalée dans la littérature.

Elle est d'autant plus nécessaire à connaître que les cancers pulmonaires sont rarement observés chez le rat en général. En 1958, Dobberstein et Tamaschke ne relèvent dans la littérature que deux cas.

- 3) Au niveau des testicules, nous avons relevé, chez les 175 mâles, 39 fois de l'aplasie séminipaire d'intensité variable avec, fréquemment, oedème interstitiel et hyperplasie du tissu de Leydig (11,14%). De l'hydrocèle a été relevée 2 fois (1,14%), des adénomes interstitiels chez 7 animaux (3%) Un animal présentait un interstitiome d'aspect malin (0,57%). Ces tumeurs ne sont pas signalées dans la revue de Dobberstein et Tamaschke.
- 4) Au niveau des reins, nous avons relevé des kystes rénaux isolés chez 6%, des phénomènes de néphrose microkystique chez 18% et de la néphrite interstitielle chez 3,14% des animaux. Nous avons observé chez un animal un néphroblastome malin (0,28%). Des néphroblastomes ont été décrits, antérieurement, chez le rat, par RATCLIFFE (1940). Les tumeurs de ce type sont fréquentes chez le hamster. Dans les cas de néphrose tubulo-kystique, nous n'avons pas constaté les proliférations épithéliales signalées par OPHÜLS et MCCOY (1912), qui ont relevé des processus de néphrite chronique avec kystisation chez 2% de leurs animaux.
- 5) Au niveau des ovaires et des parovaires, nous avons relevé des kystes séreux chez 18 femelles sur 175

- (10,31 %). Dans aucun de ces kystes, nous n'avons relevé de papillisation, alors que SECHER (1919) a décrit, chez le rat, des cystadénomes papillifères cancérisés.
- Nous n'avons pas relevé, à l'état spontané, d'adénomes analogues à ceux que nous avons constatés chez le rat soumis à l'action des substances oestrogènes et qui se développent aux dépens du rete ovaril.
- Nous avons noté une hyperplasie de la glande interstitielle ovarienne chez 20 animaux femelles sur 175 (11,48 %).
- 6) Nous n'avons pas relevé de cancer de l'utérus. Nous avons observé un cas de papillomatose de la corne utérine (0,28 %), 16 cas de métrose hyperplasique (4,5 %) et 9 fois de l'endométriase interne (2,57 %). Des phénomènes de métrite ont été relevés 3 fois (0,85 %).
 - 7) Nous avons relevé 3 cas de fibroadénome, un cas d'adénome pur et un cas de lipome mammaire, ce qui porte l'ensemble des tumeurs mammaires bénignes à 5 correspondant à 1,42 %. Des tumeurs mammaires bénignes ont été décrites, chez le rat, par de nombreux auteurs. Nous n'avons pas observé de carcinome mammaire dans cette série. Cependant, nous avons relevé antérieurement deux cas chez des rats traités par des substances oestrogènes.
 - 8) Des adénomes hypophysaires chromophobes dont l'existence a été signalée chez le rat, par divers auteurs, ont été relevés chez 3,14 % des animaux. Lorsqu'il n'existe pas de tumeur, on relève presque constamment, chez le rat âgé, une augmentation du nombre des cellules principales.
 - 9) Des médullo-surrénales (phéo-chromocytomes) ont été rencontrés chez 4 animaux (1,14 %) et des médullo-surrénales malins 2 fois (0,57 %). Ces tumeurs n'ont pas été signalées à notre connaissance, jusqu'ici.
 - 10) De la papillomatose cutanée (pavillon de l'oreille) a été relevée chez 3 animaux (0,57 %). Nous n'avons pas constaté, dans cette série, d'épithéliomes cutanés alors que de telles tumeurs ont été décrites, chez le rat, par divers auteurs (LOEB, 1904; MORRIS, 1920; RATCLIFFE, 1940).
 - 11) Au niveau du tube digestif, nous avons relevé, chez un animal, une papillomatose de la première portion de l'estomac (0,28 %) et, chez un autre, un adénocarcinome du coecum (0,28 %)
 - 12) Au niveau du foie, nous avons relevé, comme nous l'avons signalé plus haut, 7 cas de sarcome (2 %). Nous insisterons sur le fait que, chez trois de ces animaux, le sarcome était centré par un parasite (cysticercose). Les sarcomes hépatiques péri-parasitaires ont été décrits par une série d'auteurs, notamment BULLOCK, CURTIS et DUNNING (1912-1933) qui les ont reproduits expérimentalement. Nous avons personnellement relevé, antérieurement, chez le rat, deux cas de sarcome développé autour d'un autre parasite (*Giganthorhynchus gigas*). L'expert doit être prévenu de cette possibilité dans l'interprétation étiopathogénique des sarcomes hépatiques qu'il peut rencontrer chez ses animaux. Nous avons observé, en outre, chez deux animaux, des adénomes hépatocellulaires sans cirrhose sous-jacente (0,57 %). Nous n'avons pas relevé d'adénome biliaire analogue à ceux décrits dans la littérature et à ceux qui peuvent être obtenus expérimentalement.
 - 13) Nous avons relevé deux tumeurs thymiques du type lymphosarcome (0,57 %). Dans un cas, il existait, en outre, une hyperplasie lymphoïde diffuse.
 - 14) De l'adénopathie hypertrophique pseudokystique a été constatée chez 12 animaux (3,42 %).
 - 15) Des phénomènes de sinusite sphénoïdale ont été rencontrés chez 82 animaux (23,43 %). Cette affection a été accompagnée d'abcès ponto-cérébelleux chez 11 animaux (3,14 %).
 - 16) Nous n'avons pas relevé, dans cette série, de tumeurs buccales, vésicales, pancréatiques, vulvaires, thyroïdiennes et osseuses analogues à celles décrites dans la littérature.

CONCLUSIONS

- 1) Cette statistique, basée sur une étude histologique approfondie de 350 rats âgés de plus de 2 ans, placés

dans de bonnes conditions ambiantielles et nutritives (nourriture demi-synthétique de Lacassagne) identiques à celles de nos animaux en expérience, montre qu'il existe, chez le rat âgé, une pathologie qu'il est important de connaître.

- 2) Les tumeurs malignes relevées chez ces animaux sont un sarcome sous-cutané (0,28 %), des sarcomes abdominaux notamment hépatiques (7 cas, 2 %, sous-gastrique (un cas 0,28 %) et mésentériques (2 cas, 0,75 %), des carcinomes pulmonaires (0,85 %), des réticulosarcomes pulmonaires (1,14%), un interstitiome malin pour 175 mâles (0,57 %), un néphroblastome (0,28 %), deux médullosurrénales malins (0,57 %) et un lymphosarcome du thymus (0,28 %). L'existence, chez ces animaux, de tumeurs malignes, met en évidence un certain degré de carcinosensibilité.

Celle-ci est indispensable, rappelons-le, pour qu'une race d'animaux puisse servir à l'expérimentation expertale (expérimentabilité de la race).

- 3) Certaines de ces tumeurs malignes se sont développées sur la base d'autres processus pathologiques. C'est le cas des carcinomes et des réticulosarcomes pulmonaires qui se sont greffés sur la broncho-pneumopathie chronique du rat âgé, et de certains sarcomes hépatiques apparus sur la base d'une parasitose. Cette possibilité doit être toujours présente à l'esprit des experts.
- 4) Certaines tumeurs malignes présentent une structure semblable à celle de tumeurs bénignes. C'est le cas de l'interstitiome malin du testicule où siègent également des tumeurs interstitielles bénignes et

de la tumeur maligne de la médullo-surrénale où siègent également des phéo-chromocytomes bénins. Dans ces cas, nous parlons de tumeurs malignes à base systématique. Il est vraisemblable que les cancers sont dus à la malignisation secondaire des tumeurs bénignes.

- 5) Certaines tumeurs relevées sont assez caractéristiques du rat. C'est le cas des adénomes hypophysaires qui ne s'observent jamais chez le cobaye, mais peuvent se rencontrer chez la souris, tandis que le hamster peut présenter un processus réactionnel hypophysaire particulier.

- 6) D'autres tumeurs relevées sont exceptionnelles chez le rat et plus fréquentes chez les autres rongeurs. C'est le cas des néphroblastomes, exceptionnels chez le rat et relativement fréquents chez le hamster, et des sarcomes du thymus exceptionnels chez le rat et fréquents chez la souris. Ce fait montre, une fois de plus, qu'il est nécessaire d'utiliser plusieurs espèces animales.

- 7) Certains processus réactionnels ne subissent pas, chez nos rats, de cancérisation. C'est le cas de l'adénofibrome mammaire, de la néphrose kystique, de la métrose hyperplasique et de l'endométriase utérine interne.

Dans la sinusite sphénoïdale, nous avons relevé deux fois une hyperplasie malpighienne du revêtement du sinus.

L'ensemble de ces constatations met en évidence la nécessité d'une connaissance approfondie de la pathologie spontanée des animaux âgés dans le raisonnement expertal en matière de carcinologie expérimentale.



1 — INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les dérivés cellulosiques ont montré des propriétés spécifiques intéressantes pour de nombreuses industries, parmi lesquelles l'industrie alimentaire.

La Carboxyméthylcellulose de sodium, la Méthylcellulose et l'Hydroxyéthylcellulose sont, parmi les principaux colloïdes obtenus par éthérisation de la cellulose pure, ceux qui ont fait l'objet des travaux les plus nombreux et des applications les plus encourageantes. Ces éthers cellulosiques présentent une caractéristique commune qui est leur totale solubilité dans l'eau, les différences qu'ils manifestent résidant dans leur comportement ionique.

Depuis de nombreuses années, la Carboxyméthylcellulose de sodium est appréciée dans l'industrie alimentaire tant pour ses propriétés colloïdales que pour les caractéristiques qu'elle confère aux aliments auxquels elle est incorporée.

Un grand nombre de travaux ont été réalisés dans le monde entier au cours de ces vingt dernières années.

LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE DE SODIUM

J. F. CAPITANT

Société Pronoval (NOVACEL, & Cie)
Rue Paul Baudry
Paris 8^{ème}

2 — LA CARBOXYMETHYLCELLULOSE DE SODIUM

2.1 — DÉFINITION

La Carboxyméthylcellulose de sodium (Na CMC) est le nom générique d'une série d'éthers cellulosiques obtenus par réaction de celluloses présentant des caractéristiques définies et de monochloracétate de sodium ou d'acide monochloracétique.

Dans certaines industries non alimentaires, les utilisateurs disposent de qualités techniques de carboxyméthylcellulose qui renferment des sels de sodium obtenus au cours de la réaction. Ces sels sont éliminés par le traitement de purification qui intervient lorsque l'on souhaite obtenir des dérivés qui seront utilisés en Pharmacie ou en Alimentation par exemple.

L'extraction de ces sels de sodium peut être complète. Elle est effectuée à l'aide d'alcools miscibles à l'eau (Ethanol, Méthanol ou Isopropanol).

Il convient donc de préciser quels sont les types d'éthers cellulosiques réservés à l'Alimentation humaine, ce qui nous amène à définir comme impuretés de la Carboxyméthylcellulose de sodium non seulement les sels connexes de la réaction, mais aussi:

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

- a) Les macromolécules présentent un degré de polymérisation inférieur à un minimum dont la valeur a été fixée à 100;
- b) ainsi que les produits dispersés du point de vue du degré d'éthérisation.

En effet, tous les travaux effectués sur la Carboxyméthylcellulose de sodium, en vue de démontrer son innocuité du point de vue physiologique, ont porté sur des produits présentant des spécifications dont il importe de ne pas s'écarter.

En conséquence, la Carboxyméthylcellulose de sodium de qualité alimentaire obéira à deux impératifs:

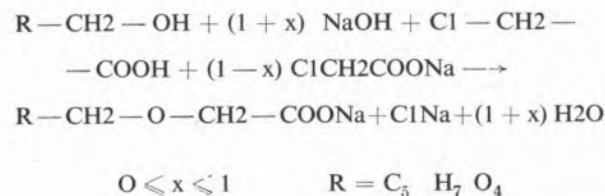
- tout d'abord: être un produit de composition définie (1a)
- ensuite: avoir une composition identique à celle des produits sur lesquels les expérimentations biologiques ont porté.

De manière à préciser cette définition, il est nécessaire de jeter un bref regard sur la fabrication de cet éther cellulosique.

2.2 — OBTENTION

La Carboxyméthylcellulose de sodium est généralement obtenue par réaction de cellulose pure et d'acide monochloracétique et/ou de monochloracétate de sodium en présence de soude caustique, la soude ayant pour double rôle d'une part de rendre la cellulose réactive par formation d'alcali cellulose, d'autre part de neutraliser l'acide chlorhydrique formé.

ÉQUATION GÉNÉRAL DE RÉACTION



La Carboxyméthylcellulose de sodium de qualité alimentaire est soumise, ainsi que nous l'avons dit tout à l'heure, à un traitement de purification par lavage alcoolique qui a pour but d'assurer un taux de car-

boxyméthylcellulose de 99,5% sur le produit sec, la teneur en sels de sodium obtenue au cours de la réaction ne devant pas excéder 0,5%.

La Carboxyméthylcellulose de sodium sera donc caractérisée par la teneur en matière active et également par le degré d'éthérisation ou degré de substitution. Le degré de substitution théorique maximum que pourra présenter la Carboxyméthylcellulose de sodium est de TROIS, comme on peut le constater en considérant la formule développée de la cellulose.

Il existe, en effet, trois fonctions alcool disponibles en position 2, 3 et 6 sur le motif anhydro-glucose constitutif de la cellulose (une fonction alcool primaire et deux fonctions alcools secondaires).

La valeur du degré de substitution retenue pour la Carboxyméthylcellulose de sodium de qualité alimentaire est inférieure ou au plus égale à 1; en effet, les caractéristiques de Carboxyméthylcellulose de sodium présentant une teneur en matière active de 99,5% sur le produit sec et un degré de substitution inférieur ou égal à 1 sont apparues comme étant particulièrement adaptées à l'emploi de ce dérivé dans les applications de nature alimentaire.

Est importante aussi l'homogénéité de la substitution qui conditionne l'obtention de solutions limpides. Les processus de fabrication utilisés actuellement permettent d'obtenir des dérivés qui présentent des propriétés optimales de ce point de vue.

Colloïde soluble dans l'eau froide ou chaude, la Carboxyméthylcellulose de sodium diminue la tension superficielle de l'eau dans laquelle elle est dissoute; elle se comporte en présence d'un acide dilué comme le sel d'une base forte et d'un acide organique faible et sa constante de dissociation est de $5 \cdot 10^{-5}$.

Les premiers signes de précipitation de l'acide libre ne se manifestent que pour un pH égal ou inférieur à 2,5/3; dans la zone des pH très alcalins, l'abaissement de la viscosité n'est vraiment sensible qu'à partir de pH:12 et augmente très rapidement au-delà. Cette très grande stabilité a donc pour conséquence que le produit ne subit pas d'altérations appréciables au cours du transit gastro-intestinal.

Étant indiqué que la Carboxyméthylcellulose de sodium est caractérisée principalement par la teneur en matière active du produit commercial ainsi que par son degré d'éthérisation, nous ne nous étendrons pas sur les méthodes d'analyses et de détection extrêmement complètes qui permettent de déterminer la teneur en matière active et le degré d'éthérisation.

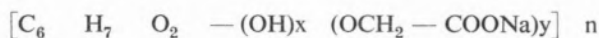
Nous avons pu recenser, à ce jour, une soixantaine de publications qui traitent de ce sujet. Il est, en tout cas, établi que les producteurs de Carboxyméthylcellulose de sodium disposent des moyens nécessaires pour contrôler les caractéristiques des produits fabriqués.

Une troisième caractéristique de la Carboxyméthylcellulose de sodium est, bien entendu, sa viscosité, qui sera fonction en premier lieu du degré de polymérisation de la matière première et en second lieu des dégradations que l'on conduira au cours de la fabrication. Voici à titre d'exemples, les viscosités en centipoises mesurées à l'aide d'un viscosimètre à écoulement de deux types de Carboxyméthylcellulose de sodium:

Basse viscosité: 175 ± 25 cps (solution à 6%)

Haute viscosité: 1 500 cps env. (solution à 1%)

FORMULE MOLAIRES

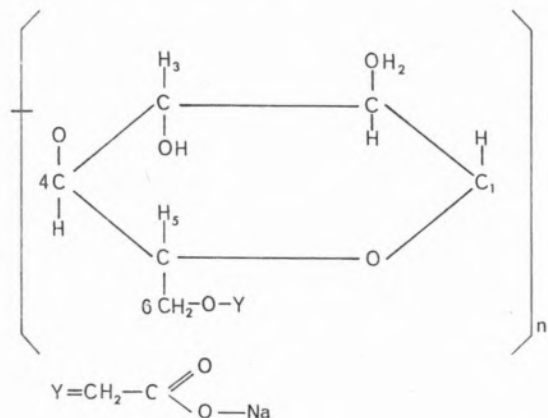


$$x \geq 2$$

$$y \leq 1 \quad 100 < n < 2000$$

$$x + y = 3$$

FORMULE DÉVELOPPÉE

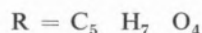
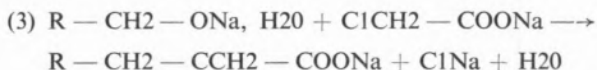
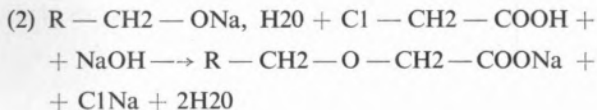
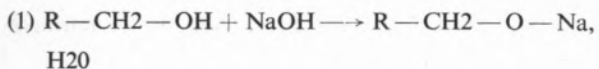


Poids moléculaire

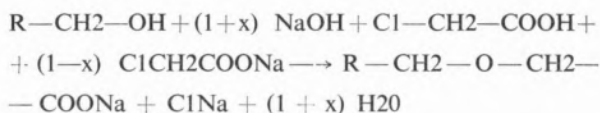
Groupelement structural non substitué 162,14

Groupelement structural monosubstitué (y=1) 242,16

Macromolécules de 18 000 (n ≠ 100) à 500 000 (n ≠ 2000)



Equation générale:



$$0 \leq x \leq 1$$

2.3 - CARACTÉRISTIQUES

La Carboxyméthylcellulose de sodium est susceptible d'exercer une ou plusieurs fonctions auprès des aliments dans lesquels elle est incorporée. Citons parmi de nombreuses possibilités les fonctions suivantes:

- lier
- épaissir
- stabiliser
- suspendre
- émulsifier

dont nous allons détailler encore que brièvement quelques-unes:

- prévenir les phénomènes de cristallisation: la Carboxyméthylcellulose de sodium prévient les processus de cristallisation; si cette dernière est déjà commencée, elle se fera en très fins cristaux qui ne troubleront pas l'onctuosité du produit; cette propriété est particulièrement appréciée dans l'industrie des crèmes glacées, sorbets, fondants, fruits confits, etc...

- prévenir la séparation d'eau par synérèse des préparations renfermant des produits amyliques (flans instantanés, etc. ...)

- maintenir en suspension: la Carboxyméthylcellulose de sodium assure une bonne tenue en suspension des pulpes de fruits dans les jus de fruits et sodas aromatisés à la pulpe de fruits,

. aromates tels que cacao, malt dans les laits aromatisés,

. condiments (épices, plantes aromatiques) dans les potages, sauces, etc. ...

— ajuster la viscosité: sauces, crèmes, etc. ...

Parmi les données technologiques qui militent en faveur de l'emploi de la Carboxyméthylcellulose de sodium en alimentation, nous avons choisi les points suivants qui nous sont apparus comme étant particulièrement importants:

a) la Carboxyméthylcellulose est un produit naturel faiblement modifié qui ne contient pas d'impuretés solubles ou insolubles.

b) la Carboxyméthylcellulose de sodium se dissout aisément dans l'eau froide et dans l'eau chaude. Aussi, peut-elle être utilisée dans les préparations dites «froides» sans qu'il soit nécessaire de procéder à une ébullition ou à une pasteurisation.

En effet, au cours de la fabrication de la Carboxyméthylcellulose de sodium, intervient une phase de stérilisation durant la purification alcoolique et le séchage intérieur à haute température.

c) la Carboxyméthylcellulose de sodium n'est pas un élément calorique et ne modifie pas les bilans métaboliques des aliments qui en contiennent.

La Carboxyméthylcellulose de sodium n'est pas un conservateur, ni un colorant. Elle ne permet donc pas de conférer à des aliments traités un état de fraîcheur artificiel.

d) l'incorporation de Carboxyméthylcellulose de sodium conduit dans tous les cas à des produits

— de plus grande appétance (exemple des poissons et viandes qui conservent un bel aspect turgescent sans exsudation d'eau surabondante).

— de texture améliorée — plus fine (crèmes glacées),
— plus onctueuse (sauces, crèmes, etc. ...),
— plus croquantes (gâteaux secs).

— de meilleure présentation — sauces présentant une phase régulière,

— boissons ne présentant pas de dépôt.

— plus faciles à utiliser — fromage à tartiner par exemple.

3 — CONCLUSION

Poudre blanche hygroscopique, inodore, soluble dans l'eau, la Carboxyméthylcellulose de sodium, destinée à l'alimentation humaine, présente un haut degré de pureté.

En effet, la matière première utilisée, la Cellulose, peut, elle-même, être obtenue sous une forme très pure et d'autre part, le procédé de transformation est tel qu'aucune substance nocive ne peut se former ou s'introduire accidentellement.

Les caractéristiques de ces produits ne varient que dans des limites très étroites et rigoureusement contrôlées, à l'intérieur desquelles le produit est adapté aux exigences de l'utilisateur.

4 — DONNÉES BIOLOGIQUES

Avant de passer en revue les différents travaux qui ont été conduits dans plusieurs pays dans le but de mettre en évidence l'innocuité de la Carboxyméthylcellulose de sodium, il convient de préciser que nous ne prétendons nullement être qualifiés pour discuter d'un point de vue médical ou toxicologique les travaux que nous avons l'intention de vous présenter.

Notre propos sera donc limité uniquement à un exposé aussi objectif que possible des différents travaux expérimentaux représentatifs existants.

4.1 — PROBLÈMES GÉNÉRAUX

4.1.1 — Aspect biochimique

De nombreux travaux réalisés auxquels se réfère aussi un document que nous avons utilisé, à savoir «The Seventh Report of the Food Agricultural Organisation/World Health Organisation», il ressort que la quasi-totalité de la Carboxyméthylcellulose de sodium administrée à des sujets animaux et humains se retrouve dans les fèces et les urines.

C'est ainsi que, à un groupe de cinq rats ont été administrés collectivement 5 g de Carboxyméthylcellulose de sodium: 90 % de la substance a été retrouvée dans les fèces (1b).

Des expériences faites sur 6 rats pendant quatre périodes de dix jours chacune ont montré que la Carboxyméthylcellulose de sodium mélangée à raison de 5 %, 10 % et 14 % au régime alimentaire des animaux se retrouvait intégralement dans les fèces (2).

D'autre part, les travaux réalisés en Allemagne et aux USA durant une dizaine d'années (3, 4 et 5) ont permis de montrer que la Carboxyméthylcellulose de sodium était facilement hydrolysée par les micro-organismes (certaines diastases et cellulases provoquent son fractionnement; par contre, la pepsine et la pancréatine seules ou associées ne l'attaquent pas).

4.1.2 — Études à court terme

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'animal (rat, cobaye, lapin, chien, etc. ...) ainsi que sur l'homme.

a) RAT

Dix rats ont reçu quotidiennement durant deux mois 300/500 mg de Carboxyméthylcellulose de sodium et n'ont pas paru en souffrir (6).

Un groupe de dix rats mâles et de 15 rats femelles ont été soumis durant des périodes de 200 à 250 jours à un régime alimentaire contenant 5 % de carboxyméthylcellulose de sodium.

A en juger par le taux de croissance, la mortalité, le poids des organes et l'examen histopathologique du foie, des reins, de la rate, du pancréas, des glandes surrénales, des testicules et de l'appareil gastro-intestinal, il n'y avait aucune différence significative entre les animaux soumis à l'expérience et les témoins (1b).

Un autre groupe de dix rats a été soumis à un régime à 20 % de Carboxyméthylcellulose durant 63 jours; on a noté un retard de croissance et un effet laxatif léger (7).

Nous reviendrons sur cette propriété importante de la Carboxyméthylcellulose de sodium qui est exploitée en France à l'heure actuelle.

Deux groupes de 100 rats ont reçu pendant six mois des doses quotidiennes de Carboxyméthylcellulose de sodium de 500 et 1000 mg par kilo de poids corporel dans leur alimentation; à en juger par les taux de croissance et de fécondité, ainsi que par les examens de

sang, d'urine, et des principaux tissus, ce régime n'a eu aucun effet nuisible (1b).

Signalons que les expériences conduites sur le cobaye et le lapin ont abouti à des conclusions identiques; les animaux n'ont présenté aucun symptôme d'intoxication décelable (2).

b) CHIEN

Deux chiens ont reçu, par voie orale, pendant deux mois, des doses quotidiennes de Carboxyméthylcellulose de sodium dans de l'eau, à raison de 0,3 à 0,4 mg par kilo de poids corporel, aucun effet nuisible n'a été observé (6).

Des groupes de dix chiens ont été soumis pendant six mois à des régimes additionnés quotidiennement de Carboxyméthylcellulose de sodium à raison de 500 à 1000 mg par kilo de poids corporel; le taux de croissance a été le même dans tous les groupes; six animaux de chaque groupe ont été sacrifiés et autopsiés; à l'examen histologique, l'estomac, l'intestin, la rate, les reins, le coeur, les poumons et le pancréas des animaux d'expérience n'étaient pas différents de ceux des témoins ainsi que le rapportent Messieurs Shelanski et Clark dans les travaux qu'ils ont réalisés en 1948 (1b).

c) HOMME

Trois sujets ont bien toléré des doses de 20 et 30 g administrées quotidiennement pendant sept jours (2). Onze sujets ont supporté sans inconvénient une dose quotidienne de 10 g durant six mois, mais chez sept autres sujets, la dose a dû être réduite en raison de troubles abdominaux. Les observations réalisées à la suite de ces travaux ont été publiées par le Dr. IRVING B. BRICK, professeur à la faculté de Médecine de Georgetown aux USA. Les troubles abdominaux constatés consistaient principalement en diarrhée exempte de sang ou de pus.

On a constaté que parmi les sujets, il y avait des différences de comportement semblant tenir au fait que certains étaient restés alités en permanence et que d'autres avaient une vie active à l'intérieur de l'hôpital, les sujets affectés de diarrhées étant les sujets alités; ces résultats ne sont d'ailleurs pas surprenants puisque les doses habituellement administrées lorsque l'on recherche un effet laxatif sont de l'ordre de 2 à 4 g par jour.

Précisons, à ce sujet, que dans le septième rapport du comité mixte de la Food Agricultural Organisation/World Health Organisation d'experts des additifs

alimentaires, on a évalué à 30 mg par kilo de poids corporel et par jour la dose admissible par l'homme, ce qui correspondrait, pour un homme de 70 kg, à une ingestion de 2,1 g de Carboxyméthylcellulose de sodium, dose assez éloignée des quantités administrées expérimentalement.

4.1.3 — Études à long terme

Ces études ont été réalisées principalement sur le rat. Des groupes de 25 rats comprenant sensiblement autant de mâles que de femelles ont été soumis durant deux ans à des régimes additionnés de Carboxyméthylcellulose de sodium à la dose quotidienne de 100, 500 et 1000 mg par kilo de poids corporel.

Trois générations successives ont été soumises au même régime que leurs parents. D'après le taux de croissance, les examens mensuels de l'urine et du sang, le taux de fécondité et de l'examen histopathologique des principaux organes, aucune différence n'est apparue entre les rats d'expérience et les témoins.

Aucune formation néoplasique n'a été observée chez aucun des animaux d'expérience (1b).

4.1.4 — Diététique infantile

De nombreux travaux réalisés au Centre de Recherches sur la Nutrition Infantile en Belgique, ont mis en évidence quelques vertus curatives de la Carboxyméthylcellulose de sodium.

Je reprendrai ici simplement les conclusions qui ont été déposées à la suite de ces travaux :

«Au cours d'une période de deux ans et demi, de la Carboxyméthylcellulose de sodium a été administrée à 132 enfants atteints de dyspepsie les plus diverses afin de dégager d'une façon précise des indications utiles pour l'emploi de cet éther cellulosique en diététique. «L'action de la carboxyméthylcellulose de sodium a été étudiée d'un triple point de vue :

- action épaississante et antiémétique
- action dispersante, stabilisante et antidyspeptique
- pouvoir flocculant pour la préparation de laits flocculés.

«Comme agent épaississant et antiémétique, la Carboxyméthylcellulose de sodium s'est révélée être l'agent le plus actif connu à ce jour. Il a donné d'excellents résultats dans les cas de vomissements dits habituels du nourrisson, c'est-à-dire ceux dus à l'hyperkinésie

gastrique par aérophagie et distonie neurovégétative, sans lésions organiques ;

«Il n'est d'aucune utilité dans les cas de vomissements dus à l'existence d'une lésion ou malformation organique, tant que l'obstacle n'a pas été levé par un traitement chirurgical approprié ; la Carboxyméthylcellulose de sodium n'a aucune action sur les vomissements d'origine centrale (méningites, etc. ...).

«L'action antiémétique de la Carboxyméthylcellulose est souvent remarquablement renforcée par l'adjonction au traitement de petites doses de phénobarbital.

«Comme agent dispersant et stabilisant, la Carboxyméthylcellulose de sodium est extrêmement efficace dans les cas de dyspepsie au lait en poudre ou au lait frais avec selles muco-grumeleuses et érythème fassier ; la Carboxyméthylcellulose de sodium est extrêmement utile chez les enfants prématurés et débiles où son action dispersante facilite l'action des ferments digestifs encore insuffisamment développés. La Carboxyméthylcellulose de sodium est pratiquement sans action sur les dyspepsies parentérales infectieuses, au stade aigu, mais il devient un adjuvant précieux à la période de réalimentation, au cours de la convalescence».

Toutes ces conclusions militent en faveur de l'utilisation de la Carboxyméthylcellulose de sodium et on peut penser que si l'ingestion prolongée de Carboxyméthylcellulose avait conduit à des dérèglements du métabolisme, ils auraient été consignés dans cette étude. On peut donc en déduire que l'ingestion de Carboxyméthylcellulose de sodium durant une longue période n'entraîne aucune modification des métabolismes basaux de l'organisme.

4.2 — PROBLÈMES PARTICULIERS

Nous avons cru utile de rassembler dans les quelques lignes qui suivent les éléments que nous avons pu recueillir à propos des différents problèmes qui ont pu être soulevés ces dernières années et tout récemment notamment du point de vue de :

- 1) des risques que pouvait présenter l'ingestion de Carboxyméthylcellulose de sodium du point de vue intestinal,
- 2) l'influence de l'ingestion de la Carboxyméthylcellulose de sodium sur le métabolisme du Calcium et du Potassium,
- 3) des éventuels effets cancérigènes de la Carboxyméthylcellulose de sodium.

4.2.1 — *Gastro-entérologie*

Différents travaux parmi lesquels ceux réalisés à Washington par le Dr. Irving B. BRICK, «Experiences with Sodium carboxyméthylcellulose as an antiacid», ont conduit à d'excellents résultats, notamment dans le traitement des ulcères du duodénum.

35 patients atteints d'ulcères du duodénum ont pu être traités et des résultats satisfaisants ont été obtenus. La Carboxyméthylcellulose de sodium avait été administrée par voie orale sous forme de «tablets» et sous forme liquide (la présentation liquide ayant l'avantage d'agir plus rapidement). Aucun phénomène anormal n'est venu perturber l'activité des sujets ainsi traités.

D'autre part, de multiples études ont pu montrer les bienfaits procurés par l'emploi de la Carboxyméthylcellulose dans le traitement de la constipation. Nous citerons, pour mémoire, les travaux de Julius SCHULTZ «Carboxyméthylcellulose as a colloid laxative» et de JOHN FITTIPOLDI et PERK LEE DAVIS «Sodium carboxyméthylcellulose, laxative effects in chemical use».

Rappelons que, actuellement, en France, l'emploi de Carboxyméthylcellulose de sodium est autorisé dans le traitement de la constipation.

Néanmoins, on note la présence dans la littérature de publications relatives aux différents troubles consécutifs à l'ingestion de laxatifs à base de Carboxyméthylcellulose de sodium.

En effet, tant aux USA qu'en France, quelques auteurs ont pu constater que l'ingestion de laxatifs renfermant de la Carboxyméthylcellulose de sodium avait conduit, dans certains cas, à des obstructions intestinales ou à des obstructions de l'oesophage.

S'il est tout à fait plausible que l'ingestion de Carboxyméthylcellulose sous forme sèche et non enrobée puisse effectivement conduire en cas d'absorption massive de laxatif et en l'absence de tout liquide, à des obstructions gastro-intestinales, il n'en n'est pas de même en ce qui concerne l'ingestion d'aliments renfermant de la Carboxyméthylcellulose de sodium, puisque celle-ci sera, préalablement à toute ingestion et pour pouvoir être incorporée à la préparation alimentaire, soit mise en solution dans un liquide (eau, lait, etc. ...) soit mélangée à d'autres ingrédients qui seront eux-mêmes mis en solution avant ingestion.

En conséquence, nous pensons que les accidents dont on a pu faire état ne peuvent pas être retenus lorsque l'on cherche à mettre en évidence les risques que pour-

rait présenter l'introduction de Carboxyméthylcellulose de sodium dans l'alimentation.

4.2.2 — *Métabolisme du calcium et du potassium*

Lorsque la Food and Drug Administration aux USA a eu à examiner la demande d'emploi de la Carboxyméthylcellulose de sodium en alimentation, le même problème a été soulevé et l'Administration américaine a voulu connaître l'influence de la Carboxyméthylcellulose non seulement sur le métabolisme du calcium mais encore sur celui du fer.

La Carboxyméthylcellulose de fer a une constante de dissociation beaucoup plus petite que la Carboxyméthylcellulose de calcium et on a admis que si on pouvait montrer que la Carboxyméthylcellulose de sodium n'influçait pas l'absorption du fer, cela démontrerait sans aucun doute possible la non-influence de la Carboxyméthylcellulose de sodium sur le métabolisme du calcium.

Une étude (8) a été entreprise par le Dr. Irving B. BRICK de l'Université de Georgetown. Elle a porté sur le sang et la moelle osseuse de 22 sujets humains qui avaient reçu par voie buccale 10 g de Carboxyméthylcellulose de sodium par jour durant six mois.

On a admis que si l'ingestion de Carboxyméthylcellulose de sodium pouvait avoir une influence sur le métabolisme du fer ou du calcium, des modifications du sang ou de la moelle osseuse auraient été enregistrées. Or, tel n'a pas le cas.

Le rapport publié par le Dr. I. BRICK dans *American Journal of Digestive Disease*, 19, 248-250 (1952) montre clairement qu'aucun effet significatif sur l'absorption du fer ou du calcium n'a été observé.

En ce qui concerne le métabolisme du potassium, il est intéressant de remarquer que la Carboxyméthylcellulose de potassium possède des caractéristiques semblables à celles de la Carboxyméthylcellulose de sodium, notamment en ce qui concerne sa solubilité dans l'eau. Il n'y a, par conséquent, aucune raison de supposer que les ions sodium de la Carboxyméthylcellulose de sodium dissoute puissent être échangés contre les ions potassium, seul processus suivant lequel l'absorption des ions potassium par le corps puisse être empêchée.

En conclusion, on peut noter qu'au cours des nombreuses études à court et long terme réalisées, aucun signe de déficience en calcium, potassium ou fer n'a jamais été observé, que la ration alimentaire des sujets d'expérience soit élevée ou basse.

4.2.3 — Action cancérigène

Au cours d'une étude (9) réalisée récemment, octobre 1966, par le Service de Toxicologie de la Société anglaise «Imperial Chemical Industries Limited», il a été mis en évidence que l'ingestion de Carboxyméthylcellulose ne provoquait pas l'apparition de tumeurs cancéreuses chez le rat et la souris et se comportait donc comme un élément inerte du régime.

Durant cette étude, les animaux ont reçu un régime alimentaire renfermant 10 % de Carboxyméthylcellulose de sodium; l'objet de l'étude étant de déterminer si une ingestion durable de Carboxyméthylcellulose de sodium était cancérigène et aussi de vérifier si elle pouvait traverser la muqueuse intestinale, être captée par les macrophages et déposée dans les ganglions lymphatiques du mésentère, ou en quelque autre endroit.

4.3 — LÉGISLATION

Nous avons cru utile de faire figurer dans le cadre de cet exposé quelques éléments se rapportant à la position que de nombreux pays ont adopté vis à vis de l'emploi de la Carboxyméthylcellulose de sodium en Alimentation.

Les travaux de nombreux toxicologues ayant conclu au caractère inoffensif du produit, les industriels considérant les intéressantes propriétés technologiques ont été amenés à demander l'autorisation de son emploi qui leur a été accordé dans de nombreux pays parmi lesquels nous citerons:

- Les Etats-Unis et le Canada
- la Grande-Bretagne
- les Pays du Bénélux
- les Pays Scandinaves
- l'Autriche
- et la Suisse.

La Food Agricultural Organisation et l'Organisation Mondiale de la Santé agissant par un comité d'experts en additifs alimentaires ont, en 1963, approuvé l'emploi de la Carboxyméthylcellulose de sodium; ceci ressort du septième rapport élaboré par ce comité et intitulé: «Spécifications relatives à l'identification et au degré de pureté des additifs alimentaires et appréciations toxicologiques». (Série de rapports techniques n.° 281 de l'Organisation Mondiale de la Santé, Série de rapports n.° 35 de la Food Agricultural Organisation publiés par l'Organisation Mondiale de la Santé à Genève en 1964). Les autorités de la Communauté Economique Euro-

péenne à Bruxelles, travaillant à une harmonisation des règlements en matière d'alimentation ont, au cours de l'an passé, montré leur intention d'approuver ce produit en l'inscrivant sur la liste positive des émulsifiants, stabilisants, agents épaississants, etc. ...

De plus, les industries alimentaires des pays de la Communauté Economique Européenne ont, elles aussi, par l'intermédiaire de l'UNICE, déjà manifesté leur accord par l'inscription de la Carboxyméthylcellulose de sodium, sur la liste des additifs qu'elles souhaitent voir autorisés pour l'alimentation.

Cette liste a été présentée aux autorités compétentes de la Communauté Economique Européenne.

Il en est résulté une proposition de directive du Conseil qui reprend la Carboxyméthylcellulose de sodium parmi les additifs pouvant être employés dans les denrées alimentaires. Cette orientation positive de la Commission de la Communauté Economique Européenne a certainement tenu compte des faits concernant les caractéristiques du produit, ses propriétés, ses effets physiologiques dont elle a eu connaissance et qui l'ont amenée à l'opinion que son utilisation était justifiée tant par son innocuité que par son réel intérêt technologique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1a. S. W. Souci, F. Crossmann et al: Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung — 125, Band, 4. Heft, 1964, 247-258 (part 1). 5. Heft, 1964, 413-427 (part 2) et 126. Band, 3. Heft, 1965, 173-178 (part 3): Zur Physikalischen und chemischen Charakterisierung der als Lebensmittel-Zusatzstoffe verwendeten Celluloseether (caractérisation des éthers cellulose employés comme additifs des produits alimentaires).
- 1b. Shelanski, M. A. & Clark, A.M. (1948) *Food Res.*, 12, 29.
2. Ziegel Mayer, W., Columbus, A., Klaus, W. & Wieske, R. (1951) *Arch. Tierernähr.*, 2, 33.
3. Reese, E. T., Sin, R. G. H. & Levison, H. S. (1950) *J. Bact.*; 59, 485.
4. Letzig, E. (1943) *Z. Untersuch. Lebensmitt.*; 85, 401.
5. Massatsch, C. & Stendal, H. (1941) *Z. Untersuch. Lebensmitt.*, 82, 249.
6. Werle, E. (1941) *Chemiker-Zeitung*, 65-320.
7. Rowe, V. K., Spenler, M. C., Adams, E. M. & Irish, D.D. (1944) *Food Res.* 9 175.
8. Irving B. Brick M. D. Washington, D. C. — *American Journal of digestive diseases* — volume 19 — number 8, August, 1952, 248/250.
9. Brenda Buck, May Davison, H. Westen Hurst, D. Griffiths, Octobre 1966, Imperial Chemical Industries Ltd — INDUSTRIAL HYGIENE RESEARCH LABORATORIES, *The long Ingestion of Sodium carboxymethylcellulose by rats and mice.*



LE CAMEL

V. LASSALLE-SAINT-JEAN

Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène Appliquée
Faculté de Médecine et de Pharmacie
Université de Bordeaux — France

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 Septembre 1967.

Ce terme évoque, avant tout, et pour le plus grand nombre d'entre nous, un produit familier, issu de la pyrogénéisation du saccharose ou de tout autre élément contenant une substance osidique susceptible d'ajouter quelques subtilités sapides à nos boissons ou à nos compilations et recherches gastronomiques.

Son origine étymologique remonte à l'époque où les caravanes arabes transportaient les produits extraits de la canne à sucre du Bengale et du Moyen Orient vers le Bassin Méditerranéen. Les marchandises les plus colorées étaient les moins appréciées. Cette qualité avait le nom de «curat milh» (ballot sucré), d'où le terme de «caramel».

Pour le chimiste, pour le législateur de produits alimentaires, c'est avant tout un colorant.

Sa définition est donnée comme matière colorante d'origine naturelle dans l'annexe 1 de l'arrêté officiel du 18 juin 1958: «Colorant obtenu par chauffage du sucre à une température supérieure à son point de fusion, mais, sans pousser la caramélisation jusqu'à une masse compacte brune ou noire».

Cette définition était celle de la Commission Communautaire des Colorants de l'Europe des Six jusqu'à une date récente.

(1) «Son goût est généralement amer, cette amertume étant augmentée par addition de petites quantités d'alcali ou de carbonates alcalins introduits en cours de fabrication.

«Il se présente comme un liquide visqueux dont la couleur varie du brun foncé au noir, possédant une odeur caractéristique.

«Le Codex pharmaceutique américain exige pour le caramel les obligations suivantes:

- densité égale ou supérieure à 1,3 prise à 25° C.
- il est soluble et sa solution aqueuse à 1 % doit avoir une teinte sépia claire qui doit se maintenir un minimum de six heures et ne pas précipiter pendant le même temps d'exposition à la lumière solaire. Ce caramel est soluble à toute proportion dans l'eau.
- il est également soluble dans l'alcool de moins de 55°, mais insoluble dans la plupart des solvants organiques, tels que l'éther éthylique, le pétrole, la benzine, le chloroforme, l'acétone, etc.

Comme il sera précisé plus loin, le caramel est un mélange de corps. Préparé à partir du saccharose, il

est complètement soluble dans l'eau. Néanmoins, si le sucre n'est pas raffiné, des composés insolubles apparaissent. La quantité de ces composés croît avec la déshydratation.

Ce caramel est plus soluble dans les alcools que celui préparé à partir des glucoses.

L'addition de carbonates alcalins durant la cuisson augmente le pouvoir colorant et favorise la solubilité de certaines fractions qui seraient insolubles sans cette présence. On utilise également des caramels solides ou pulvérisés. Le caramel solide est généralement brun rouge, cassant, amorphe et très déliquescent».

COMPOSITION CHIMIQUE DU CAMEL

Le Caramel a été l'objet de recherches et travaux d'un nombre considérable. Un exposé chronologique serait plus que fastidieux et il n'est pas dans notre intention de vous imposer ce pensum. Nous voudrions seulement rappeler des grandes lignes de ces recherches.

Dès 1838, Eugène PELIGOT (2), dans un article sur les «Recherches sur la nature et les propriétés chimiques des sucres», étudie «l'action de la chaleur sur les sucres». Il note l'existence d'une substance en mélange avec le sucre qu'il désigne sous le nom de caramel «afin d'éviter la création toujours embarrassante d'un nom nouveau».

GELIS (3), en 1858, publie son «Etude du caramel et des produits torrifiés». Ses travaux avaient pour origine «la recherche de l'assamare» (de assare: griller, rôtir, et de amarus: amer) dans les goudrons qui distillent lorsqu'on décompose complètement le sucre par le feu». Ce terme d'assamare était dû à REICHENBACH (4) et désignait un principe amer prenant naissance toutes les fois que les matières organiques sont chauffées jusqu'à ce qu'elles brunissent.

Cette constatation est intéressante parce qu'elle rejoint la conception moderne d'un groupement d'études que l'on résume, aujourd'hui, sous le nom de «réaction de brunissement».

L'étude de GELIS distinguait trois catégories de produits, trois substances fondamentales dans le caramel:

CARAMÉLANE — CARAMÉLÈNE — CARAMÉLINE

CARAMÉLANE

Précipitée par l'alcool absolu. L'établissement de sa

formule est fait par le traitement à l'acétate de plomb et les sels de plomb répondent à la formule:



CARAMÉLÈNE

Le caramel ordinaire, épuisé par l'alcool à 84° est entièrement privé de la caramélane et laisse un résidu qui, traité par l'eau distillée froide, se dissout en partie; «la matière dissoute est de la caramélène presque pure».

Trois combinaisons plombiques:

- une première obtenue en milieu acide acétique
- une deuxième en milieu ammoniacal fort
- une troisième en milieu ammoniacal faible

CARAMÉLINE

Après les deux traitements précités, il reste un résidu. Il ne contient qu'un seul corps, *la caraméline*, mêlée à des quantités variables de sucre plus ou moins charbonné, mais cette caraméline existe sous différents états isomériques».

Elle existe sous trois formes:

- une première partie soluble dans l'eau froide
- une deuxième soluble dans l'eau chaude et l'alcool à 60 %
- une troisième insoluble, mais partiellement soluble dans les alcalis.

On est très longuement resté sur ces bases.

En 1862, THOMAS GRAHAM (5) publiait les travaux sur «la diffusion moléculaire appliquée à l'analyse».

Etudiant le caramel brut obtenu en chauffant du sucre de canne à 210-220°, il constatait que l'examen dialytique de cette matière venait corroborer les notes communiquées par A. GELIS.

GRAHAM (5) et STOLLE (6), en 1899, introduisaient une idée intéressante puisque la caramélane, hydrolysée en la faisant bouillir 18 heures avec $SO_2(OH)_2$ voit sa solution foncée devenir jaune clair, avec formation de flocons d'acide humique.

Cette idée est particulièrement à retenir, car, comme nous le verrons, c'est vers les acides humiques que se tourneront les chercheurs, à partir d'une certaine date. TRILLAT (7), en 1906, étudiait les produits volatils formés lorsque le sucre est chauffé.

En 1909, EHRlich (8) réalisa la caramélisation du sucre «dans le vide». La matière colorante obtenue s'appelait «saccharone».

En 1917, Mary CUNNINGHAM & Charles DORÉE (9) publiaient une «Contribution à la chimie du caramel». Ils obtenaient:

— des esters de la caramélane ...

| | |
|---|--------------|
| } | tétraacétate |
| | tétrabenzate |
| | tétranitrate |

— étudiant le caractère aldéhydique ou cétonique de la caramélane

— avec la phénylhydrazine
 en présence — d'acide acétique
 en présence — de $\text{SO}_2(\text{OH})_2$
 — avec la semi-carbazide.

— l'action des acides sur la caramélane

l'acétolysation de la caramélane
 l'action des agents oxydants
 l'action de l'ozone.

PICLET (10), en 1924, étudiait, par le chauffage dans le vide, le problème du caramel, et créait de nom d'isosaccharosane.

Arrivée à cette période des travaux, la situation était fortement contrebattue par une série de chercheurs qui mettaient en doute tous les résultats obtenus.

JOSZT & MOLINSKI (11), en 1936, KRUISHEER (12), JANECK (13), en 1939, arrivaient à la conclusion qu'il n'existe ni caramélane, ni caramélène, ni caraméline.

SCHWEITZER (14), dans une thèse de 1937 (Caramel en humine), pense que le caramel est un mélange d'isosaccharosane et d'humine.

VON ELBE (15) considère le caramel comme un mélange de deux produits se rapprochant du saccharone, l'un des produits étant constitué par une dispersion colloïdale d'humine.

En définitive, de 1838 à 1937, la conception chimique du caramel n'avait pas variée pratiquement durant un siècle.

Toutefois, les précisions acquises à cette époque permettaient aux savants de rattacher le caramel aux dérivés humiques issus des sucres.

En effet, sur cette voie, les recherches avaient progressé et notamment, dans l'étude sur le comportement des sucres sous l'influence de certains facteurs chimiques ou physiques.

Ces études portaient sur les matières humiques. Elles se forment par «décomposition des hydrates de carbone sous l'action d'acides étendus ou concentrés, par l'hydrolyse de matières albuminoïques ou par l'action oxydante des alcalis sur les polyphénols».

SVEN ODEN (16) et HOPPESEYLER (17) furent des promoteurs dans ce domaine.

En 1889, HOPPESEYLER ayant déterminé l'acide hymatomélanique, les matières humiques se classaient déjà en acide humique caractérisé par BERZELIUS (18), en acide fulvique caractérisé par ODEN, ledit acide fulvique se décomposant en acide creen et apocreen de BERZELIUS (18).

DOBEREINER (19) utilisa le premier l'expression «acide humique».

C'est en 1819 que BRACONNOT (20) obtint le premier des produits humiques artificiels à partir du sucre sous l'action des acides.

MALAGUTI (21), en 1835 et 1836, amorça les travaux qui furent repris plus tard par d'autres auteurs.

En 1875, TOLLENS & GROTTÉ (22), en 1886, CONRAD & GUTHZEIT (23) poursuivirent des recherches sur l'action de $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ et de HCl sur différents sucres et obtinrent de l'humine, de l'acide lévulique, de l'acide formique permettant de conclure que la formation de l'acide lévulique et celle des matières humiques étaient simultanées.

De 1892 à 1905, BERTHELOT & ANDRÉ (24), dans une série de communications confirmèrent et précisèrent ces résultats. Ils traitèrent le dextrose, le lévulose, la galactose et le maltose avec les acides HCl, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, $\text{PO}(\text{OH})_3$, plus ou moins étendus.

Dans une deuxième communication, BERTHELOT (24) constata que les acides humiques solubles dans les alcalis se transforment par chauffage avec HCl à 10% en humine insoluble, dans l'alcali, et par la suite, il étudia l'action de NO_2OH sur l'acide humique.

La présence d'azote avait déjà été signalée en 1871 par DETMER (25) dans l'humine naturelle (1 à 2 %).

Dès 1912, MAILLARD (26) devait apporter une explication extrêmement féconde dans ce domaine et exposer sa théorie au cours de différentes communications. Il étudia la réaction du glyco-colle sur le glucose — 1 partie du glyco-colle, 4 de glucose, 3 à 4 parties de HOH pour faciliter la solution. Il chauffe au bain-marie. Le liquide se teinte en jaune au bout de 10 minutes, puis sa coloration augmente pour devenir foncée. Il y a dégagement de CO_2 . Celui-ci résulte «de la scission du carboxyle, du glyco-colle; si l'on admet que cette scission est corrélée».

lative de la fixation de N sur le carbone aldéhydique du sucre, les molécules du glucose, au nombre de 2 au moins, qui entrent dans la constitution du nouveau corps éprouvent des déshydratations qui créent des doubles liaisons et peut-être des cycles».

Cette citation correspond au texte même de la communication de MAILLARD.

Nous l'avons reproduite car elle exprime rigoureusement ce que les expériences ultérieures permettront de révéler comme exactes.

L'ensemble de ces recherches, comme on le voit, introduit une troisième dimension (si l'on peut user de ce terme) — *c'est la présence de l'Azote*.

Il est curieux de constater que, dès 1900, la fabrication de caramel de ce type avait été commercialisée à la suite d'une communication de SALOMON & GOLDIE (27). Ceux-ci avaient constaté, en effet, que l'utilisation des sels alcalins ammoniacaux, en l'occurrence le carbonate d'ammoniaque, favorisait considérablement l'augmentation du pouvoir colorant du caramel.

L'emploi du carbonate d'ammonium, dans la préparation du caramel, n'était nullement d'inspiration scientifique mais uniquement empirique.

La réputation du caramel fourni par l'île de Java, comme colorant des rhums, depuis fort longtemps, devait son origine à l'addition en cours de fabrication, de lixiviation aqueuse de cendres de bois, riches en carbonate de soude. Les Anglais utilisèrent successivement tous les carbonates alcalins à leur disposition et arrivèrent à la constatation précitée.

Cette date marque, sur le plan commercial, une dualité dans la fabrication des colorants osidiques qui n'est pas encore reconnue légalement aujourd'hui.

Nous y reviendrons plus tard.

Dans le domaine des recherches sur les produits humiques les études précédentes furent complétées par des travaux de techniciens de la Chimie du sol et du charbon.

«Lorsqu'on parvint à démontrer et contrôler le mécanisme de formation des matières humiques, à partir des hydrates de carbone, il était compréhensible que l'étude isolée du caramel et des produits humiques issus du sucre était pratiquement terminée et qu'une explication scientifique valable ne pourrait être trouvée que dans le cadre des hypothèses et des recherches afférentes à la chimie de l'humus».

SELMAN & A. WACKSMANN (28) fixaient à trois les théories «essayant d'expliquer la formation des substances noires dans l'humus». Celui-ci était dû :

- 1.° — aux réactions des acides sur les hydrates de carbone.
- 2.° — à la condensation des hydrates de carbone par les acides aminés ou polypeptides. Théorie de Maillard.
- 3.° — à l'oxydation des composés à noyaux benzoïques.

Seules, les deux premières théories nous concernent; aussi, emprunterons nous au remarquable livre de FRITZ SCHEFFER & BERNARD ULRICH (29) les développements qu'ils exposent à leur sujet.

Ils précisent, notamment, que les sucres et acides uroniques (acides aldéhydides de formule générale: $\text{HO}_2\text{C} - (\text{CHOH})_4 \text{CHO}$ dérivés des aldoses en C_2) formés en cours de réaction, donnent, entre autres :

- 1.° — des réductones
- 2.° — des groupements α -oxycarboxylés
- 3.° — des dérivés furaniques.

LES REDUCTONES

D'après EULER (30), «le premier terme de l'oxydation du groupement ENDIOL serait l'abandon de 2 électrons, donnant ainsi naissance au biradical qui, par déplacement des électrons, se transforme en groupement dicétonique: *déshydroréductones*, les dicétones sont fortement colorées en jaune.

LES GROUPEMENTS α -OXYCARBOXYLÉS véritables ou potentiels représentant les produits de dédoublement des sucres sont :

| | |
|-----------------------|---|
| — aldéhyde glucolique | $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHO}$ |
| — aldéhyde glycérique | $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$ |
| — dioxycétone | $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$ |
| — diacétyldicétone | $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$ |

Ces produits sont susceptibles de former des matières humiques dans des solutions aqueuses.

ENDERS (31) a prouvé que le triose réducteur $\text{CHOH} = \text{COH} - \text{CHO}$ était capable de synthèse cyclique, démontrant ainsi le développement des cycles quinoniques. Il a, en outre, donné un rôle primordial à un triose oxydoréducteur vis à vis de l'aldéhyde glycérique, de la dioxycétone et du méthyl glyoxal.

LES DÉRIVÉS FURANIQUES

La polymérisation des sucres se produit déjà dans les solutions fortement diluées et peu acidifiées. Le furfurool forme avec l'oxygène de l'air un peroxyde. Tous les dérivés furaniques sont auto-oxydables sous l'influence de l'oxygène de l'atmosphère et donnent des produits bruns responsables de la coloration des mélasses.

Ces trois paragraphes s'appliquent à la première théorie et constituent des résultats, applicables à la caramélisation proprement dite ou pyrogénéisation des sucres.

Les produits colorants issus du sucre, dans des conditions pratiquement définies par SALOMON & GOLDIE (27) relèvent ceux de «la condensation des hydrates de carbone par les acides aminés ou l'ammoniaque». C'est la réaction de MAILLARD (26).

SCHIEFFER & ULRICH (29) rappellent que ces produits précipitables en milieu acide sont des *mélanoïdines*. Les groupements aminés catalysent le dédoublement des sucres sous forme d'aldo-condensation ou de désaldo-condensation (selon que l'on considère les produits formés comme dûs à une aldolysation ou à une désaldolysation).

On peut aussi fixer de l'azote dans ces produits réactionnels. Le rôle des groupements aminés se réduit à un effet catalytique.

Le dédoublement du sucre catalysé par des groupements aminés commence avec l'addition de RNH_2 , à l'aldose existant. Le corps d'addition se change en une base de SCHIFF en perdant de HOH. Celle-ci se transforme en glycosylamine avec un N substitué.

En passant par le cation de la base de SHIFF (32), il se forme 1-amino-1-désoxy-2-cétose avec N substitué dans le groupe ENOL; éventuellement dans le groupe CÉTO (se rapportant à la transformation d'Amadori, qui est, comme on le sait, «la conversion des N glucosides d'aldoses en dérivés aminés des cétones correspondantes).

Dans la configuration 1, 2 ENOL, la liaison C — C en α ou β position est affaiblie dans le groupe carboxyle. C'est pour cela que des groupements aminés catalysent la réduction d'aldoses en trioses et d'autres produits de dédoublement.

En partant de la 1-amino-1-désoxy-2-cétose, on arrive dans un milieu neutre ou acide aqueux par dédoublement de HOH (catalysé par les acides) à la formation des bases de SCHIFF, issues du furfurool ou de l'oxyméthyl-furfurool, desquelles on peut séparer en fixant de l'eau les groupements aminés.

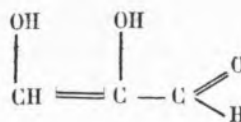
Dans les systèmes sans eau, il se produit, par contre, de préférence des réductones par dédoublement d'eau. Nous retrouvons, dans les deux cas, les produits de dédoublement des sucres dont nous avons déjà parlé (aldéhyde glucolique, glycérique, etc.)

Concomitamment et dans une proportion importante, les amino-acides se transforment en aldéhydes correspondants par réaction sur les groupements à liaisons dicétoniques avec dégagement de CO_2 (dégradation de STRECKER (33) — action des α -amino-acides sur les composés carboxylés pour donner des aldéhydes et des cétones ayant un atome de carbone de moins).

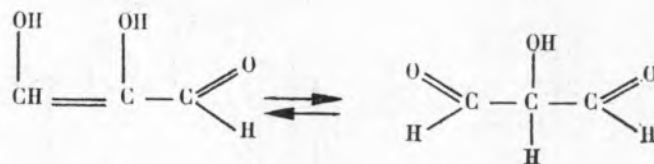
En résumé, la polymérisation des sucres en présence de catalyseurs, tels que les acides aminés ou l'ammoniaque, donne:

- 1.° — des réductones
- 2.° — des aldéhydes (issus de la dégradation des α -amino-acides)
- 3.° — des corps cycliques penta et hexagonaux: quinone, furfurool, oxyméthyl-furfurool et des dérivés imino et amino-pyrrol, imidazol, pyridine, pyrazine.

Dans tous les cas, demeure une fraction osidique plus ou moins importante. Dans le cas où l'action thermique sur les sucres est conduite avec addition ménagée d'alcalis concentrés tels que KOH, NaOH, etc., la réaction terminale est pratiquement issue de la formation du triose réductone (37).



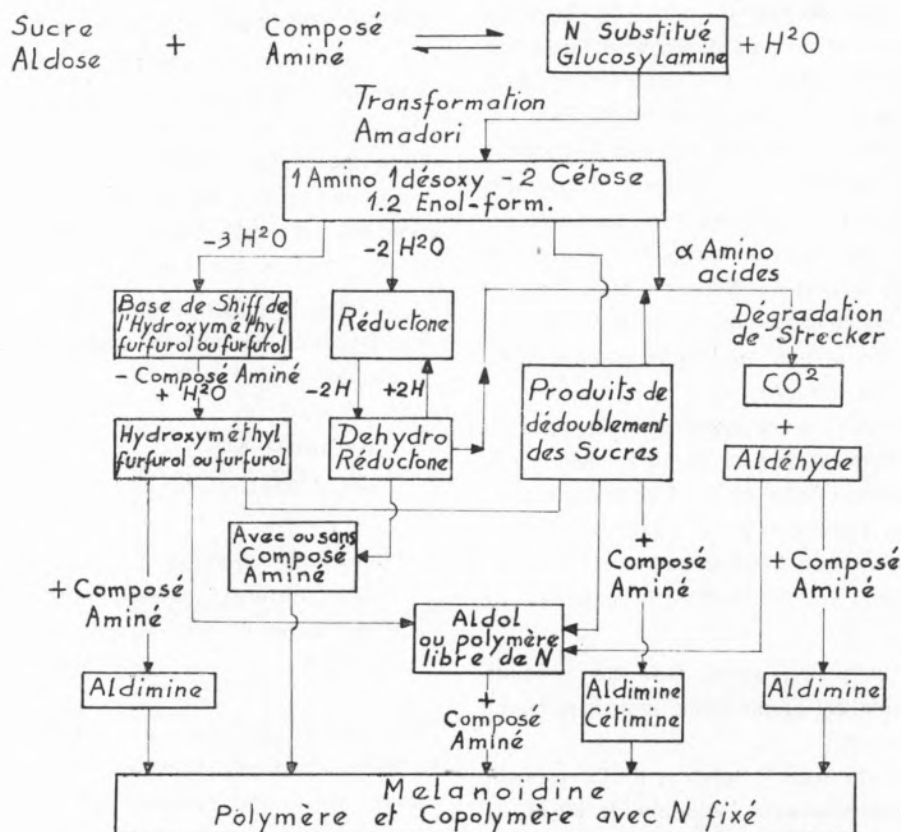
qui, en milieu aqueux, donne un système équilibré avec son tautomère de poids équivalent, l'hydroxymalonyldialdéhyde



L'action thermique conduite de façon ménagée et en autoclave, en présence de NH_3 ou de sels ammoniacaux,

donne lieu à la formation de corps issus de la réaction de Maillard, schématisée par HODGE (34) dans le tableau ci-dessous :

Parvenus à ce stade de connaissance, les travaux sur les colorants osidiques pouvaient être poursuivis dans un domaine plus proche de leur utilisation.



Ces résultats étaient déjà acquis voici une dizaine d'années et demeurent intégralement valables.

Ils s'intégraient dans les études scientifiques ayant trait au brunissement des matières alimentaires.

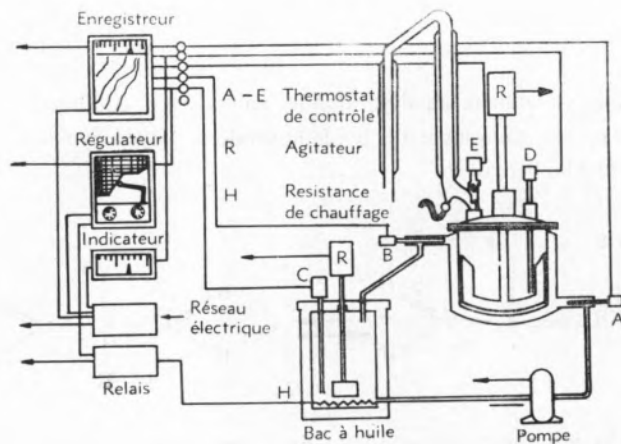


Fig. 1 — Appareil de HEYNS et coll.

Cette mutation avait été, en partie, effectuée par des chimistes tels que ANET (35) en Australie, HODGE & RIST (36), BORSOOK ABRAMS & LOWY (36) aux Etats-Unis, BURTON en Angleterre et HEYNS (38) en Allemagne. Le Prof. HEYNS (38), de l'Université de Hamburg, s'est penché sur ce problème depuis des «décennies». Il est à l'origine de nombreuses publications assurées avec ses proches collaborateurs PAULSEN & BREUER (38). L'une de ses dernières communications, «Über Braünungsreaktionen», réalisée en novembre 1966 (39) offre une série d'informations du plus grand intérêt sur le sujet qui nous occupe. La fig. 1 représente l'appareil de laboratoire servant à la préparation des colorants osidiques.

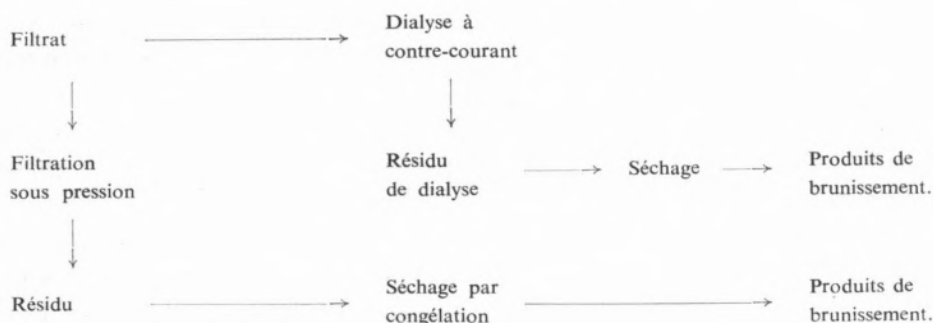
Une marmite à double fond avec agitateur (dans laquelle on introduit le sucre et le réactif), chauffée par un bain d'huile à une température contrôlée et régulée par un enregistreur. On élimine les gaz et vapeurs de distillation. On recueille le concentré.

Celui-ci est constitué par des éléments de brunissement que l'on sépare par filtration et dialyse, selon le schéma ci-après :

Cette technique permet la reproduction d'un type donné d'élément.

— on peut marquer ces matières avec des isotopes.

S C H E M A



Ce résultat est obtenu grâce au filtre représenté dans la fig. 2.

— on peut savoir quelles particules sont séparées.
— on peut contrôler la proportion dans laquelle chaque groupement est présent.

En résumé, obtenir des renseignements sur leur constitution.

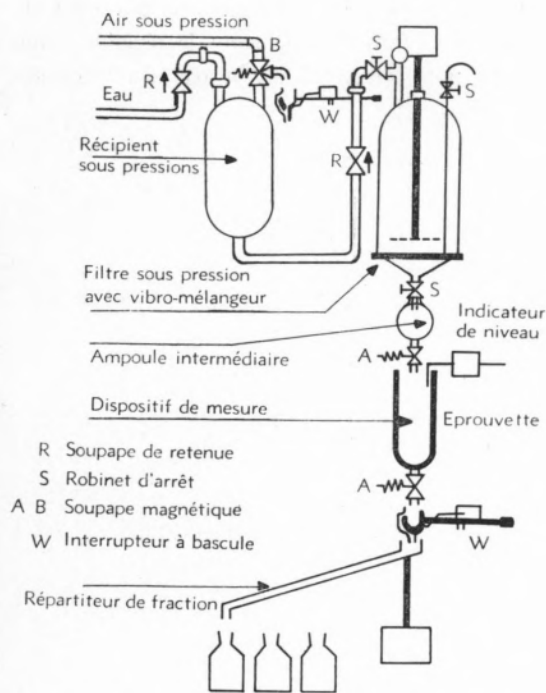


Fig. 2 — Filtre sous pression d'air (HEYNS).

Ce système de filtration sous pression sous adduction d'eau permet d'isoler des produits insolubles dans l'eau. Si l'on traite ceux-ci avec de l'alcool, ils redeviennent solubles.

On collecte, grâce à un distributeur de fractions. Ces mélanges contiennent plus de 100 substances différentes. Les résidus séchés par congélation ont une apparence cristalline.

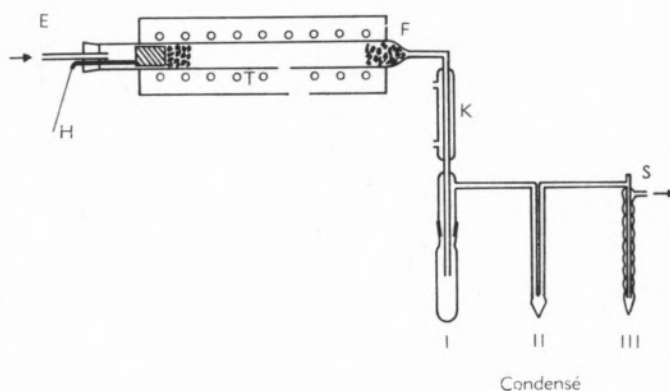


Fig. 3 — Appareil de Pyrolyse — HEYNS et coll.

E: Entrée du courant de gaz (azote) après la pyrolyse.

H: Capsule chauffante.

T: Tube de pyrogénération.

F: Filtre.

K: Refrigérant condensateur.

S: Sortie vers les appareils d'identification.

L'appareil représenté dans la fig. 3 est essentiellement un appareil de pyrolyse fonctionnant entre 250° et 300°.

Il s'agit, dans ces conditions, de l'étude de caramels dûs à la pyrogénération des sucres.

Les produits obtenus soumis à la chromatographie en phase gazeuse et au spectrographe de masse ont été étudiés jusqu'à la teneur limite de 10^{-14} . Nous ne reti-

drons que ceux présents en quantité importante. D'où le tableau ci-dessous :

Produits obtenus en quantité relativement importante

| | |
|----------------------------------|----------------|
| Eau | Acétone |
| Produits gazeux non condensables | Butanone 2 |
| CO, CO ₂ | Butadiène 2,3 |
| 1,4 : 3,6 Dianhydroglucopyranose | Pentadiène 2,3 |
| 1,6. Anhydro β. D. Glucopyranose | Acide Formique |
| Hydroxyméthylfurfurol 5 | Acide Acétique |
| Furfurol | Furane |
| Méthylfurfurol 5 | Méthylfurane 2 |
| Acétylfurane 2 | Maltol |
| Acétaldéhyde | Isomaltol. |

Le Prof. HEYNS a vérifié ce que l'on savait déjà, c'est que en milieu acide, et en milieu alcalin, il y avait formation de matières colorantes, à des températures inférieures à 250°.

Les différences réactionnelles sont fonction des sucres traités. Chimiquement, il y a perte d'eau des 3 molécules C₆H₁₂O₆ avec formation d'hydroxyméthylfurfurol.

Mais, dans une assez large mesure, il y a formation de liaisons anhydres stables comme 1,4 : 3,6 dianhydro-d-glucopyranose et 1,6 anhydro-pyranose avec dégagement de 1 à 2 molécules d'eau.

Les pentoses donnent du furfurol et
les hexoses donnent de l'hydroxyméthylfurfurol.

Nous avons puisé, dans son article, des réactions particulièrement originales, et dues à différents auteurs.

Lorsqu'on traite le glucose par un noyau pipéridinique, le point de fixation de l'azote est en C₁. L'arrangement d'AMADORI (40) se produit et il y a formation très importante de produits de brunissement. La liaison O se transfère sur le carbone, en position 2.

On obtient du 1-desoxy-1-piperidino-d-fructose.

Si on bloque le carbone 2 du glucose, par un CH₃, en obtenant du 2-0-méthyl-d-glucose, la réaction donne un produit non coloré. Il n'y a pas d'arrangement d'AMADORI.

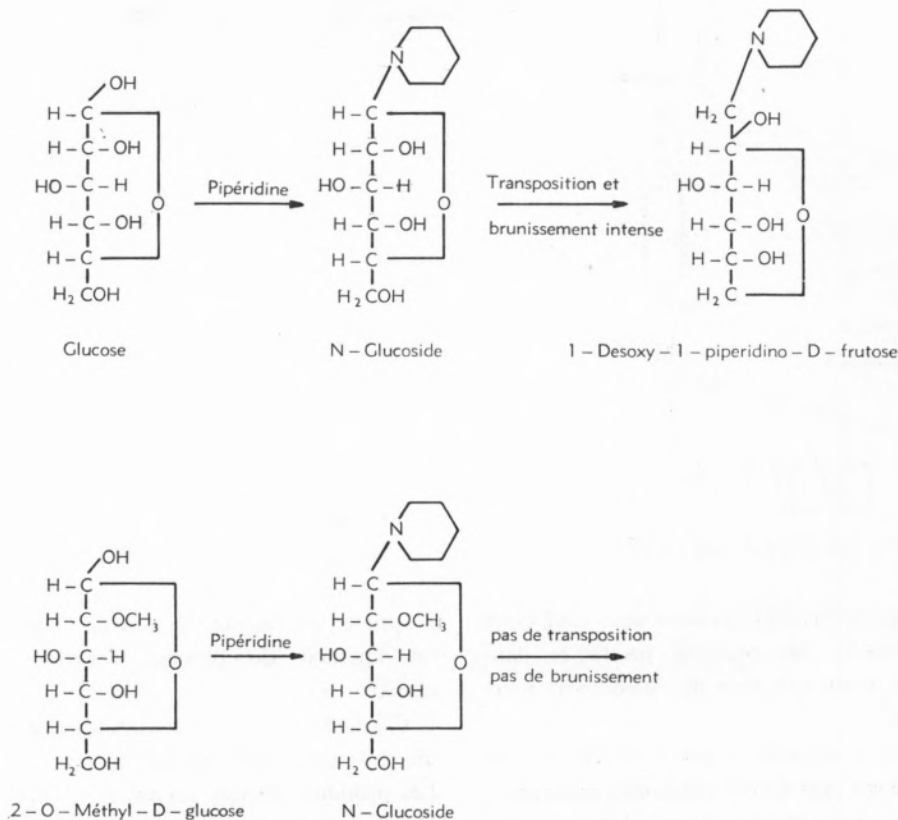
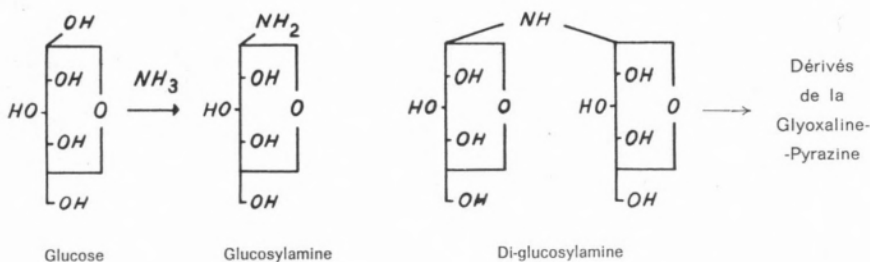


Fig. 4 — Schéma réactionnel de HODGE et RIST.

REACTIONS DE L'AMMONIAQUE SUR LES SUCRES



Réaction de l'ammoniaque sur les sucres.

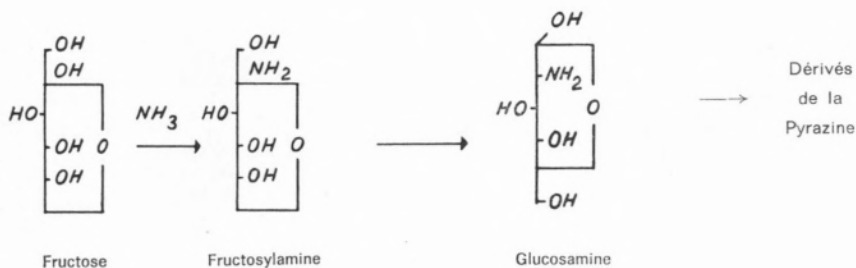


Fig. 5 — Schéma réactionnel de l'Ammoniaque sur les Sucres.

La réaction représentée dans la fig. 5 est extrêmement courante et très caractéristique. Elle avait fait l'objet, dès 1922, d'une communication de LING & NANSIT (41). Lorsque l'on met en présence un sucre et de l'ammonia-

que en solution, il suffit de réchauffer un peu le mélange pour voir se développer des produits colorants. La réaction est, par la suite, exothermique et le brunissement continue sans aucune intervention.

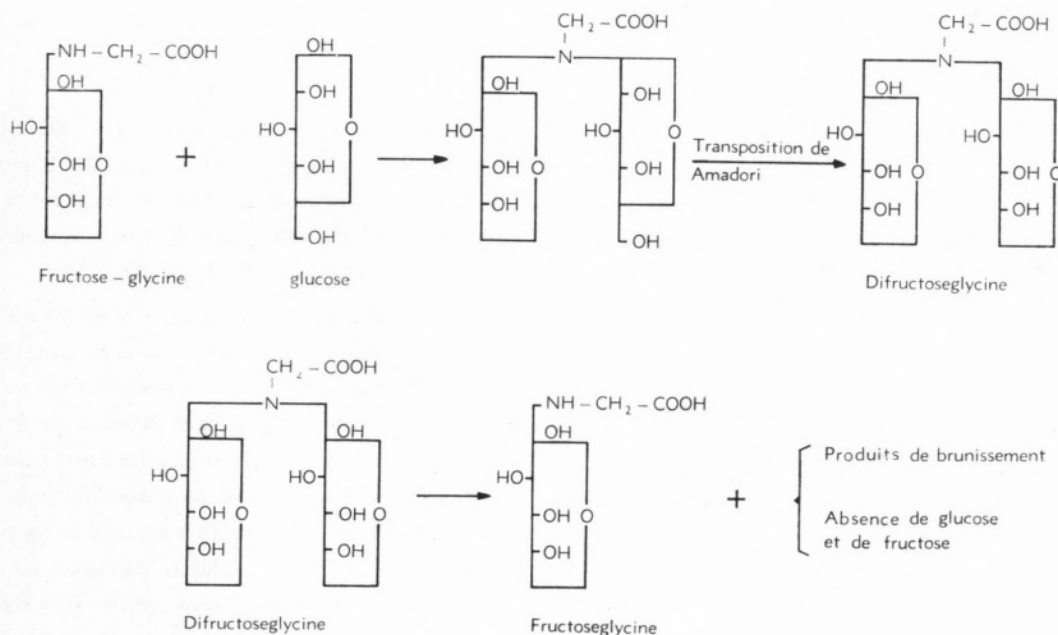


Fig. 6 — Schéma réactionnel de ANET.

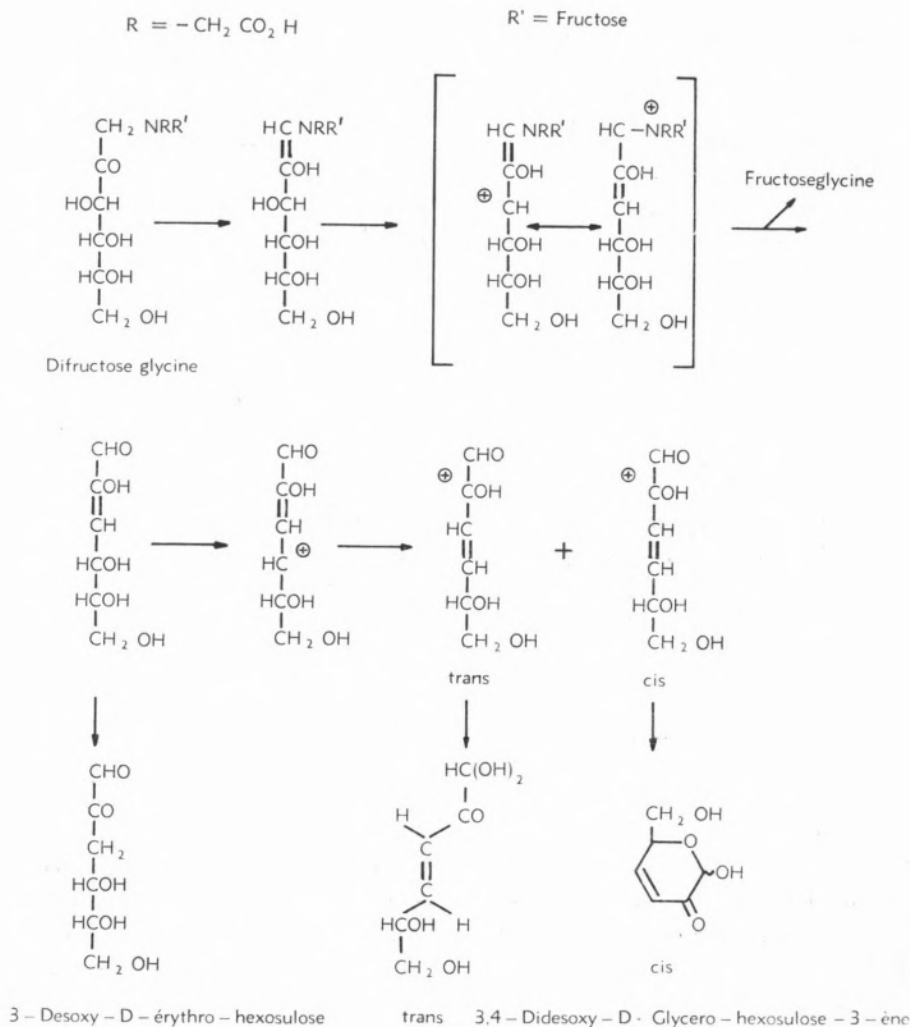


Fig. 7 — Schéma réactionnel de HEYNS et coll.

L'ammoniaque réagit sur le sucre réducteur. L'azote s'introduit dans la molécule du sucre. Ceci peut avoir lieu une fois, mais il peut également y avoir réaction du deuxième hydrogène avec une seconde molécule de sucre. Dans le cas du fructose, la réaction a lieu sur l'atome de carbone 2, sous la forme furanose. Il est à constater que, dans ce cas là, l'action sur le fructose conduit à la glucosamine.

La fig. 6 illustre une découverte d'ANET. Celui-ci a trouvé que, «dans le cas des composés sucre-acide aminé, on peut remplacer aussi le deuxième atome d'hydrogène du groupement aminé par un sucre. Il se produit exactement le même phénomène que nous avons vu ci-dessus au sujet de l'ammoniaque. Cet azote placé à cet endroit rend possible un brunissement à la température ordinaire, du fait que l'énergie d'activation est diminuée. La raison en est — ceci exprimé d'une façon un peu frustré

et peut-être pas tout à fait exacte — que l'azote dispose ici encore d'un couple d'électrons mobile. L'ammoniaque produit des dérivés ammonium. Ce couple d'électrons peut être introduit, *sous la forme de combinaison chimique et en être, à nouveau, séparée.*

— Il se produit une activation de la molécule d'ose avec libération d'eau, lorsqu'au cours de la réaction de Maillard, l'azote fixé à l'atome de carbone en position 1 entre par formation glucosidique dans la molécule de sucre.» On a pu démontrer qu'à partir de cette combinaison, une seconde molécule de sucre était introduite, puis à nouveau dégradée, ce qui donnait naissance à des produits de brunissement. Ceci explique pourquoi de faibles quantités d'acides aminés ayant formé une fois cette combinaison sont capables d'inclure toujours de nouvelles molécules de sucres, puis de les dégrader. Les

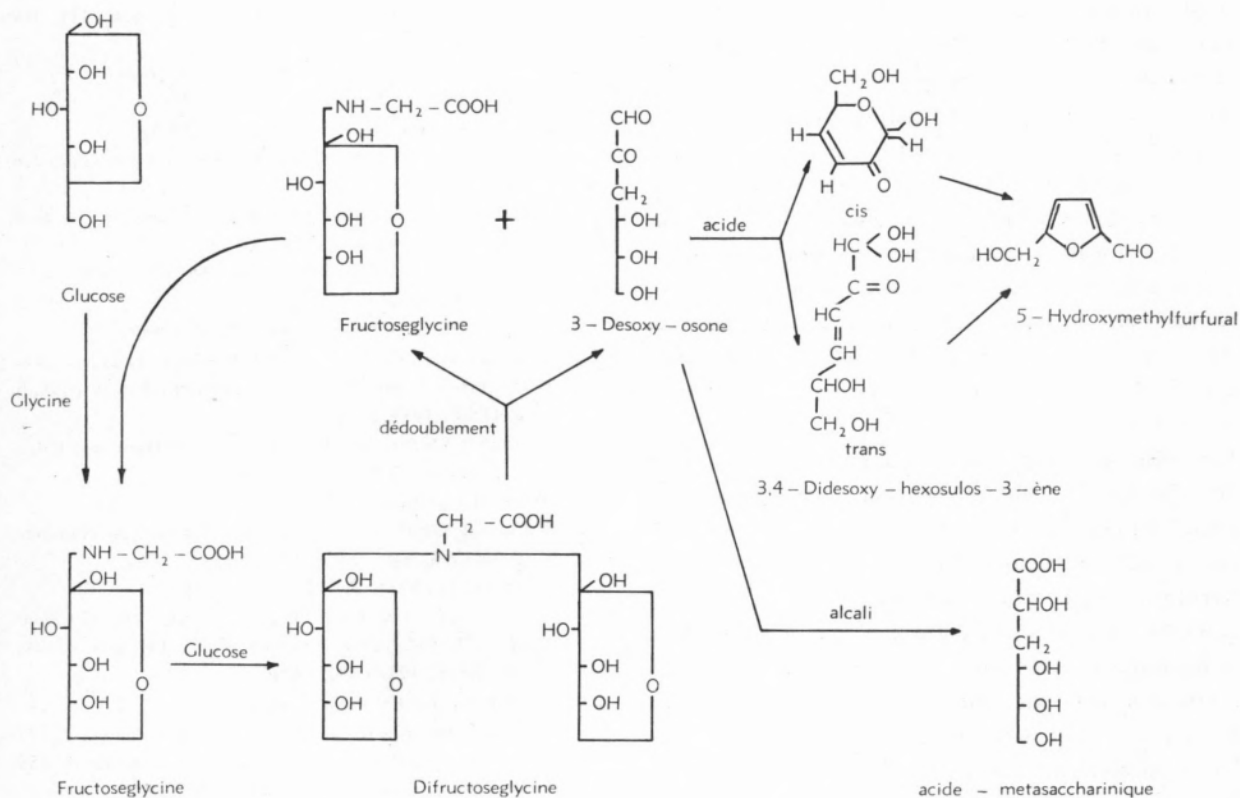


Fig. 8 — Schéma réactionnel de HEYNS et coll.

produits intermédiaires ainsi formés, du type des osulose-3-ène, ont été isolés. Par perte d'une nouvelle molécule d'eau, il se produit de l'hydroxyméthylfurfol.

C'est ce mécanisme qu'expriment les figs. 7 et 8.

Les produits intermédiaires ainsi formés (fig. 9) fournissent l'explication de la formation de maltol et d'iso-

maltol qui prennent naissance en faibles quantités dans les réactions de brunissement d'origine osidique.

En résumé, on constate qu'aujourd'hui le fossé est largement délimité entre le caramel dû à la pyrogénéisation du sucre et les produits obtenus par la réaction de Maillard.

Sur le plan scientifique, il n'y a pas de discussion possible.

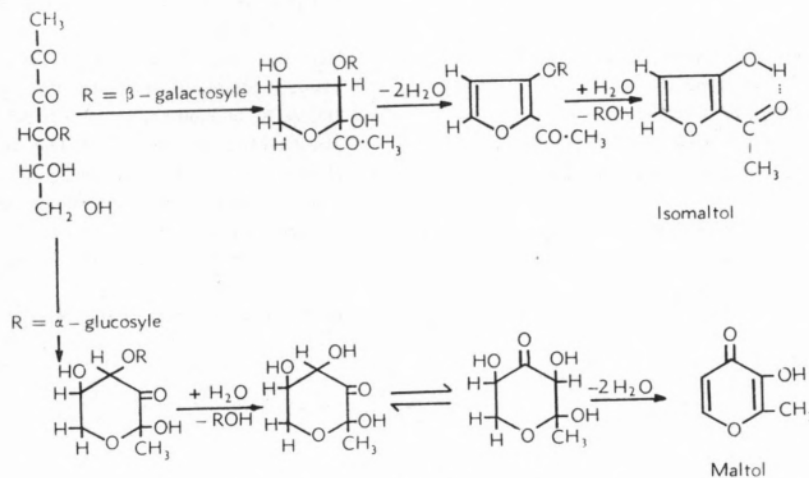


Fig. 9 — Formation de maltol et d'isomaltol.

C'est ainsi que nous avons, avec une vive satisfaction, relevé sur un article de Arvid HOLTERMAND, dans la *Brewers Digest* de décembre 1966 (42), traitant des réactions de brunissement, la différenciation marquée entre la réaction de caramélisation et la réaction de Maillard. Il serait donc souhaitable que cette différenciation acceptée aujourd'hui par le monde scientifique, entraîne, comme corollaire, une législation sur le plan européen tenant compte des résultats obtenus réservant le terme de «caramel» aux produits issus de la pyrogénération des sucres et celui de «colorant ou couleur de sucre» à ceux réalisés par les procédés techniques s'inspirant de la réaction de Maillard.

Leur détection analytique est acquise et a fait l'objet de publications. Leur différenciation dans les liquides colorés ne l'est pas moins.

Sur le plan commercial, leur utilité respective et préférencielle, selon l'emploi, est justifiée.

Il n'échappera à aucun d'entre nous que deux produits techniquement différents, tant par le processus de fabrication que par leurs qualités réactionnelles, ne peuvent continuer à être vendus sans qu'aucune caractérisation nominale n'intervienne.

Nous espérons que les thèses que nous avons développées favoriseront dans un avenir prochain, auprès des responsables de la législation, la prise de conscience de cette situation.

BIBLIOGRAPHIE

1. Truhaut, R., Vitte, G. et Lassalle-Saint-Jean, V., *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **101**, 97 (1962).
2. Peligot, *Ann. Chim. Phys.*, **77**, 172, (1838)
3. Gelis, A., *Ann. Chim. Phys.*, 3ème série, 352, (1858).
4. Reichenbach, «Assamare», Dictionnaire de Liebig et Pogendorff, 1856.
5. Graham, *J. Chem. Soc. (London)*, **15**, 258, (1862).
6. Stolle, *Z. Rübens Ind.*, **53**, 1 149, (1903).
7. Trillat, *Z. Rübens Ind.*, **56**, 95, (1906).
8. Ehrlich, *Bull. Chim. Soc.*, **140**, (1909), *Zucker*, 741 (1909).
9. Cunningham et Doree, *J. Chem. Soc. (London)*, **111**, 589, (1917).
10. Pictet et Acrianoff, *Helv. Chim. Acta*, **703**, (1924).
11. Joszt et Molinski, *Kolloid Bzh*, **367**, (1935).
12. Kruisheer, *Chem. Weekblad*, **33**, 164, (1935).
13. Janacek, *Cent. Zuckerind*, **47**, 647, (1939). *C. A.*, **35**, 3 116, (1941).
14. Schweizer, A., «Caramel en Humine», Thèse, Univ. Delft, Uitgeverij Waltman, Delft, 1937, p. 153.
15. Von Elbe, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 600, (1936).
16. Odén, S., *Kolloid Beih*, **11**, 75, (1922).
17. Hoppeseyler, *Z. Physik. Chem.*, **12**, 66, (1889).
18. Berzelius, J. J., «Lehrbuch der Chemie», Dresden, 1839.
19. Döbereiner, cité dans «Caramel en Humine», Uitgeverij Waltman, Delft., 1937, p. 27.
20. Braconnot (1819), cité dans «Caramel en Humine», Uitgeverij Waltman, Delft, 1937, p. 28.
21. Malagutti, *Annalen*, **17**, 61, (1836).
22. Tollens et Grotte (1875), cité dans «Caramel en Humine», Uitgeverij Waltman, Delft, 1937, p. 28.
23. Conrad et Guthzeit, *Ber.*, **17**, 443, (1855).
24. Berthelot, A., *Ann. Chim. Phys.*, **25**, 364, (1892), *Compt. Rend.*, **123**, 567, (1896), *Compt. Rend.*, **141**, 433. (1905), *Compt. Rend.*, **793**, 1 182, (1905).
25. Detmer, *Landw. Versuchs. Stat.*, **14**, 248, (1871).
26. Maillard, *Ann. Chem.*, **5**, 258, (1916), *Ann. Chem.*, **7**, 113, (1917), *Compt. Rend.*, **154**, 66, (1912), *Compt. Rend.*, **155**, 1 554, (1912), *Compt. Rend.*, **156**, 1 159, (1913).
27. Salomon, A. G. et Goldie, E. L., *Journal of the Society of Chemical Industry*, **19**, 301, (1900).
28. Selman, Z. et Wacksmann, «Humus», Baltimore, 1936.
29. Scheffer, U., «Lehrbuch der Agriculturchemie und Bodenkunde», vol. 3, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1960, p. 120.
30. Von Euler, H. et Hasselquist, H., «Die Reduktion», Ferdinand Enke, Stuttgart, 1950.
31. Enders, *Biochem. Zeitung*, **312**, (1942).
32. Schiff, H., *Annalen (Supp. 3)*, **343**, (1864).
33. Strecker, A., *Annalen*, **123**, 363, (1862).
34. Hodge, J. E., *Agric. Food. Chem.*, **1**, 928, (1953).
35. Anet, E. F. L. J., *Australian J. Chem.*, **12**, 280, (1959).
36. Borsook, H., Abrams, A. et Lowy, P. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4 795, (1955).
37. Heimann, B., «Einführung in die Lebensmittelchemie», Theodor Steinkopff, Dresden, 1961, p. 88.
38. Heyns, K. et Paulsen, H., «Über die Chemischen Grundlagen der Maillard - Reaktion», Darmstadt, 1960.
39. Heyns, K., «25 Diskussionstagung», Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V., Hannover, 1966.
40. Amadori, M., *Atti Accad. Naz. Lincei*, **2**, 337, (1925).
41. Ling et Nansit, *Journal of the Society of Chemical Ind.*, **41**, 151, (1922).
42. Holtermand, A., *Baker's Dig.*, **41**, 58, (1966).

A DETECÇÃO DAS GORDURAS E ÓLEOS DE SÍNTESE

HÉLDER M. P. DE L. DUARTE COSTA

Gabinete de Estudos
Junta Nacional do Azeite
Lisboa - I

Comunicação apresentada ao 7.º Congresso da Associação Internacional de Peritagem Química, realizado em Lisboa, de 11 a 15 de Setembro de 1967.

Como se sabe, nem todos os azeites são susceptíveis de ser consumidos virgens, por se encontrarem alterados, apresentando por isso elevada acidez ou características organolépticas defeituosas, daí o necessitarem de uma rectificação que lhes retire o excesso de ácidos gordos, o sabor e cheiro defeituosos, e, além disso, que os clarifique por descoloração com absorventes inócuos, as terras ácidas. Os ácidos gordos livres são reduzidos ao resíduo mínimo de algumas décimas (expressas em ácido oleico por cento) por neutralização com lexivias alcalinas, ou por separação dos ácidos gordos por destilação em ambiente rarefeito. A desodorização efectua-se por arraste com vapor de água, em vazio, dando lugar a óleos com aroma e sabor extintos ou ligeiramente *sui generis*. Certos azeites com relativa acidez e com caracteres organolépticos pouco alterados ou normais, são susceptíveis de ser corrigidos ou acertados por lotação com azeites e óleos refinados, a fim de darem tipos comerciais.

O facto de se tentar aproveitar azeites maus, com uma grande quantidade de ácidos gordos livres, que por esta razão não são economicamente recuperáveis, por neutralização alcalina, faz com que se usem processos físicos, como a destilação ou, então, processos químicos de síntese, como a desacidificação por esterificação com glicerina, designada esterificação directa (1).

A existência de subprodutos da refinação, como as pastas de neutralização, pode levar à tentativa de aproveitamento destas para obtenção dos ácidos gordos pelo tratamento com ácido sulfúrico e hidrólise das oleínas em autoclave, seguida de rectificação por destilação.

Note-se que as gorduras conseguidas através de subprodutos das operações de refinação não podem servir como ponto de partida para a obtenção de óleos comestíveis, segundo a lei portuguesa (2).

Os ácidos gordos provenientes das massas, assim como os obtidos pelas desacidificações por arraste em vazio ou através de outras fontes, podem ser depois esterificados com glicerina, numa esterificação chamada indirecta (1).

Quanto a óleos e gorduras de má qualidade, podem ser sujeitos a uma destilação física ou ser hidrolisados em autoclave e seguidamente destilados para a produção de ácidos gordos, mas a nossa legislação (2) diz que os óleos comestíveis apenas podem ser obtidos a partir de matérias-primas de boa qualidade.

que facultem produtos bromatològicamente recomendáveis, dos pontos de vista de higiene e fisiologia.

Esta disponibilidade de fontes de ácidos gordos, algumas de baixo preço e proveniência duvidosa, e a fácil adaptação de um desodorizador a esterificador podem dar lugar à eleição da prática da esterificação, que se torna grave na medida em que se recorre a matérias-primas de má qualidade, além de ser uma operação fraudulenta quando utilizada para fabrico de gorduras alimentares. De facto, a lei (2) proíbe a operação de esterificação dos óleos comestíveis, bem como a existência nas instalações para a sua obtenção e tratamento de qualquer aparelhagem para a efectuar. Especifica também que a hidrogenação, a interesterificação, a transesterificação ou quaisquer outras operações de transformação de óleos com fins industriais só podem realizar-se em instalações afastadas das que se destinam à obtenção e tratamento dos mesmos óleos para fins alimentares, porque os óleos comestíveis só podem ser produzidos, tratados ou armazenados em locais onde nunca se processem quaisquer operações com outras gorduras não consideradas comestíveis. Nas instalações de obtenção, tratamento e armazenagem de óleos comestíveis, respectivas dependências e anexos, é interdita a presença ou utilização de produtos como o oxigénio e demais substâncias oxidantes, redutoras ou catalisadoras, hidrogénio, glicerina e, de um modo geral, todos os que sirvam ou possam ser utilizados para infracção do disposto na lei.

Ao lado desta série de medidas enunciadas, a genuinidade dos óleos comestíveis também fica reforçada com a entrada em vigor da obrigatoriedade de só poderem ser postos à venda e vendidos em embalagens fechadas de material inerte e inócuo para as gorduras. Como este acondicionamento só poderá ser efectuado pelos produtores ou armazenistas a estes fica remetida a garantia de genuinidade.

Para melhor distinção e salvaguarda do azeite todos os óleos comestíveis, com excepção do azeite, são desnaturados, assim como é obrigatória a desnaturação dos óleos destinados a fins industriais, tendo sido esta operação recentemente analisada por nós (3).

Em face de todas estas precauções tomadas pelos serviços oficiais, além de algumas serem preciosas, por simplificarem extraordinariamente a rotina dos laboratórios de repressão de fraudes, parece-nos que, sendo apoiadas por uma fiscalização adequada, tornarão difícil conceber o aparecimento de óleos este-

rificados no mercado interno de óleos comestíveis, nomeadamente no azeite.

Contudo, nada nos diz que não possam aparecer esterificados e está nas nossas funções encontrarmo-nos apetrechados para os detectar. Com efeito, mesmo com aparelhagem adaptada e conforme a habilidade do técnico, é possível obter-se um produto final de aspecto aceitável para misturas, se forem tomados cuidados especiais contra fenómenos oxidativos. Por isso, numa esterificação directa é imprescindível efectuar-se uma pré-refinação do óleo ácido que compreenderia uma desmucilaginação, e uma descoloração. A desmucilaginação tem por fim depurar o óleo de produtos oxidados e degradados, e doutras substâncias susceptíveis de durante a esterificação sofrerem transformações tais que poderiam dar lugar a óleos com uma coloração anormal não facilmente eliminável depois na refinação final.

Com a pré-descoloração procura-se evitar ao máximo a tendência para a cor amarelo-rosada dos óleos esterificados que, quando muito acentuada, se torna um inconveniente para quem tem em vista praticar a sua adição fraudulenta a outros óleos comestíveis, especialmente aos refinados.

Apesar de pouca bibliografia o afirmar claramente (4, 5), sabemos que é possível obter, a partir de boa matéria prima e em boas condições de trabalho, óleos esterificados confundíveis pela cor com azeite refinado. Há que ter em atenção que a esterificação, apesar de ser uma reacção catalisada, em geral por um metal finamente dividido ou por um seu sal ou óxido, realiza-se a uma temperatura da ordem dos 180 a 220°C, que é tida por relativamente alta, e, portanto, perigosa, pelo facto de se tratar de um óleo com pretensões a comestível.

Consideradas estas condições, numa tentativa de se conseguir a detecção dos óleos esterificados, entre outros, apareceram determinados rumos na análise, que podemos escalonar por ordem crescente de importância da seguinte maneira:

- 1 — Pesquisa de catalisadores metálicos;
- 2 — Provas e determinações baseadas no grau de alteração;
- 3 — Pesquisa e determinação de isómeros (elaídico);
- 4 — Provas e determinações baseadas na alteração da estrutura glicérica natural.

O primeiro ponto não tem interesse, pois a pesquisa de catalisadores metálicos só poderá resultar em óleos

por refinar, uma vez que nos refinados os metais são eliminados pelas operações de refinação, especialmente na neutralização e também na descoloração.

Baseadas na alteração maior ou menor sofrida pelos óleos na esterificação ou na alteração já manifesta da matéria-prima utilizada e agravada pelo processo tecnológico, resulta efectuarem-se principalmente duas análises, a prova de Hauchecorne, modificada por Synodynos e Konstas em 1958 (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,) e a determinação de índices espectrofotométricos, especialmente o valor $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ a 270 nm (13, 14).

Por experiência própria e juntando o nosso parecer a outros discordantes (15, 16, 17, 18, 19), achamos a prova de Hauchecorne imprecisa e de pouco valor discriminativo, apesar de opiniões em contrário (20, 21, 22).

Esta reacção também foi estudada por COSTA NETTO (23), que começou por não encontrar reproducibilidade da cor e transparência para uma mesma amostra, e, quanto à apreciação da cor, utilizando a espectrofotometria, verificou resultados idênticos aos esterificados em azeites virgens e refinados, o que não a torna específica da esterificação.

Os limites espectrofotométricos, uma vez que estão baseados em alteração sofrida pela gordura, têm um grande interesse qualitativo e também relativamente à genuinidade, como é reconhecido pelo C. O. I. que os considera, e recentemente foram propostos para o *Codex Alimentarius* (24).

Uma vez estabelecidos limites para as classes de azeites e óleos, eles servem-nos para pôr de lado os que não obedecem à característica legal, uma vez que há limites obrigatórios mencionados na lei portuguesa (14).

Acontece que os valores observados nos esterificados são geralmente altos, mas podem descer a valores que se confundem com azeites de muito má qualidade refinados ou com óleos de bagaço de azeitona refinados, pelo que se torna difícil fazer um juízo definitivo em casos marginais ou possíveis misturas.

Na terceira alínea falámos na pesquisa e determinação de isómeros, cuja formação e aparecimento resultariam das condições em que se realiza a síntese.

Esta detecção de isómeros, especialmente os *trans*, pode ser efectuada por via espectrofotométrica no infravermelho (25, 26), ou então pela identificação do isómero *trans* do ácido oleico, o ácido eláidico, por cromatografia em camada fina (27, 28) ou por cromatografia de gás usando colunas capilares (29).

Apenas há a notar que nos óleos naturais, devido a alteração, existe uma pequena quantidade de eláidico (30, 31, 32, 33), detectável em cromatografia de gás mas não assinalável por cromatografia de camada fina, mesmo utilizando a técnica preparativa preconizada por PALLOTA & MATTARESE (28). Simplesmente a prática da desmargarinação dos óleos esterificados introduz neste método um factor de incerteza, pela retirada dos *trans*, que o torna pouco eficiente, visto em certos casos ficarmos na dúvida se o eláidico encontrado é natural ou devido à adição de esterificado.

Agrava ainda mais o caso o facto de o nosso colega COSTA OLIVEIRA (23) ter detectado, por cromatografia em camada fina, o eláidico em óleos submetidos a desacidificação por destilação, que é permitida por lei.

Resta-nos, finalmente, falar do método baseado na estrutura da molécula triglicéridica.

Sabemos que os triglicéridos são resultantes da combinação do glicerol com ácidos gordos saturados e insaturados, dos quais os mais abundantes são o palmítico, o esteárico, o oleico, o linoleico e o linoléico.

Ora, sucede que a ligação dos acilos na substituição dos grupos hidroxilos do glicerol obedece na Natureza a uma certa regra, ainda que não muito acentuada, isto é, há uma tendência para os ácidos gordos insaturados se situarem na posição 2, enquanto que as posições externas apresentam um predomínio de ácidos saturados (34). Este facto pode ser comprovado através da acção específica da lipase obtida do pâncreas do porco, que, actuando em condições especiais sobre os triglicéridos, hidrolisa os ácidos das posições 1 e 3 dando lugar a 2-monoglicéridos e 1 e 3-monoglicéridos, que, uma vez separados, torna possível a identificação dos ácidos gordos existentes nestas posições (35, 36, 37).

Então, como nos óleos naturais não há uma distribuição estatística dos ácidos gordos, como acontece nos óleos de síntese, a detecção destes pode efectuar-se determinando os acilos da posição 2 dos triglicéridos (38). Quer dizer, verificamos que nos óleos de síntese a composição em ácidos gordos, dos 2-monoglicéridos, corresponde à composição dos ácidos gordos totais, enquanto que nos óleos naturais não existe esta coincidência, especialmente no que se refere ao palmítico, que apresenta uma defasagem à volta de 10%, conforme os valores apresentados adiante no quadro 1. Em linhas gerais, o método consiste no ataque do óleo pela lipase, em condições especiais, sendo depois os

2-monoglicéridos separados por meio duma cromatografia em camada fina de sílica-gel e a seguir metilizados. Os ésteres metílicos são finalmente identificados e doseados por cromatografia de gás.

Esta técnica foi utilizada por nós na análise dos ácidos gordos esterificados na posição 2 em azeites virgens, azeites refinados, óleos de bagaço de azeitona refinados por alcalis e por destilação, esterificados e numa amostra da fracção líquida de um interesterificado de toucinho, obtida por interesterificação dirigida (39, 40, 41). Todas estas amostras são de origem comprovada ou colhidas por serviços oficiais.

Os resultados obtidos estão patentes no quadro 1. Analisando os valores do quadro 1, onde as amostras estão ordenadas por ordem crescente de grau de alteração estrutural, verificamos que a percentagem de ácidos gordos saturados, na posição triglicéridica 2, vai aumentando gradualmente e há uma diferença marcada a partir do óleo de bagaço de azeitona. Assim, podemos tomar esta particularidade para detectar os esterifi-

cados, interesterificados ou qualquer gordura ou óleo com distribuição estatística dos grupos acilos.

O aumento da percentagem de saturados é já acentuado nos óleos de bagaço de azeitona desacidificados por destilação e verifica-se, além disso, o aparecimento de ácido esteárico na posição 2, o que nos leva a crer que, dadas as condições de temperatura, se deve ter dado uma interesterificação em certa extensão, pelo que tais óleos devem ser considerados à parte pela alteração que mostram. A sua estrutura, afectada então por certo grau de interesterificação, faz com que apresentem um aspecto intermédio entre os esterificados e os óleos de bagaço de azeitona refinados pelos alcalis, que é assinalado pelo aparecimento do esteárico e subida notável do teor em saturados.

É interessante notar o facto de o azeite virgem e o azeite refinado apresentarem uma maior percentagem de palmitoleico quando comparados com o óleo de bagaço de azeitona refinado, valores que se invertem a partir destes. Este pormenor, a comprovar em maior número de determinações, poderá servir-nos para fazer distinção entre azeites refinados e óleos de bagaço de azeitona refinados.

No grupo dos esterificados notam-se, nos óleos obtidos por esterificação directa do óleo ácido, valores mais baixos no teor em palmítico, o que é natural, por haver menor distribuição estatística que nas amostras conseguidas por esterificação indirecta, isto é, reaccionando os ácidos gordos rectificadas com a glicerina.

O interesterificado mostra uma estrutura próxima da dos esterificados e a presença de um pouco de mirístico, o que é natural numa gordura de origem animal.

Concluimos, assim, que o método da lipase pancreática actualmente parece ser o mais indicado para a detecção de gorduras e óleos de síntese, e, possivelmente, poderá ser usado para a distinção entre azeites virgens e refinados e óleos de bagaço de azeitona refinados.

Quadro 1

VALORES MÉDIOS DAS PERCENTAGENS DE ÁCIDOS GORDOS DA POSIÇÃO 2 DOS TRIGLICÉRIDOS

| AMOSTRAS | Percentagem média de ácidos gordos em posição 2 | | | | | |
|--|---|---------------|------------|---------------|------------|--------|
| | Míris-tico | Palmi-toleico | Palmí-tico | Oleico Linol. | Estéá-rico | Satur. |
| Azeite virgem | — | 1,29 | 0,88 | 98,00 | — | 0,88 |
| Azeite refinado por alcalis | — | 1,76 | 1,17 | 97,03 | — | 1,17 |
| Óleo de bagaço de azeitona refinado por alcalis | — | 1,27 | 1,50 | 97,13 | — | 1,60 |
| Óleo de bagaço de azeitona desacidificado por destilação | — | 1,08 | 3,90 | 91,47 | 3,54 | 7,45 |
| Óleo de esterificação directa refinado | — | 0,88 | 8,65 | 86,58 | 3,89 | 12,54 |
| Óleo de esterificação indirecta refinado | — | 0,94 | 12,48 | 82,83 | 3,70 | 16,18 |
| Interesterificado (fracção líquida) . | 0,90 | 2,10 | 10,50 | 80,80 | 5,70 | 17,10 |

BIBLIOGRAFIA

1. Tomaioli, F. M., *Olii Minerali. Grassi Saponi Colori Vernici*, 35, 122 (1958).
2. *Diário do Governo*, Lisboa, 1.^a série, n.º 66, Decreto-Lei n.º 46 257, de 19 de Março de 1965.
3. Costa, H. M. P. L. D., *Bol. Junta Nac. Azeite*, 20, n.º 69-70, 29 (1965).
4. Bertini, G. e Cocola, P. M., *Olearia*, 16, 58 (1962).
5. Cruz, J. R. e Ayerbe, F. R., *Grasas Aceites*, 12, 16 (1961).
6. Synodinos, E. e Conostas, Z., *Chim. Chronika*, 23, 13 (1958).

7. Paolini, F. e Pascucci, E., *Olivicoltura*, **16**, n.º 7, 1 (1961).
8. Paolini, F. e Pascucci, E., *Olivicoltura*, **16**, n.º 12, 1 (1961).
9. Castorina, S., *Olivicoltura*, **27**, n.º 11, 1 (1962).
10. Matarese, L., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **39**, 74 (1962).
11. Matarese, L., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **40**, 429 (1963).
12. Synodinos, E., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **42**, 325 (1965).
13. Basto, A. M. M., «Espectrofotometria do Azeite. Alguns Aspectos da Influência da Refinação nas Curvas de Absorção da Energia Radiante Ultravioleta Próxima da Luz», Relatório Final do Curso de Engenheiro Agrónomo, Lisboa, 1966.
14. *Diário do Governo*, Lisboa, 1.ª série, n.º 267, Portaria n.º 20 167, de 14 de Novembro de 1963.
15. Martinenghi, V. G. B., *Olearia*, **15**, 308 (1961).
16. Martinenghi, V. G. B., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **39**, 179 (1962).
17. Heller, H., *Oléagineux*, **18**, 421 (1963).
18. Grifeo, M. J., *Olearia*, **17**, 106 (1963).
19. Petruccioli, G., *Olearia*, **17**, 193 (1963).
20. Musurakis, G., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **39**, 308 (1962).
21. Matarese, L., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **39**, 79 (1962).
22. Matarese, L., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **39**, 309 (1962).
23. Netto, I. C., «A Gordura da Azeitona, Conceitos Analíticos para a Fiscalização contra Fraudes e Defeitos», Boletim da Junta Nacional do Azeite, Lisboa, 1967.
24. Conselho Oleícola Internacional, *Informations Oleicoles Internationales*, n.º 371, 87 (1967).
25. «Official and Tentative Methods», American Oil Chemists' Society, Cd 14-61.
26. Pallota, U. e Matarese, L., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **38**, 387 (1961).
27. Pallota, U. e Matarese, L., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **40**, 579 (1963).
28. Pallota, U. e Matarese, L., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **41**, 210 (1964).
29. Boniforti, L. e Monacelli, R., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **42**, 493 (1965).
30. Bigoni, G., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **39**, 428 (1962).
31. Montefredine, A., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **43**, 343 (1966).
32. Taponeco, G., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **43**, 357 (1966).
33. Buoncristiani, D. e Salvadorini, R., *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, **44**, 68 (1967).
34. Mattson, F. H. e Volpenhein, R. A., *J. Biol. Chem.*, **236**, 1861 (1961).
35. Savary, P. e Desnuelle, P., *Biochim. Biophys. Acta*, **21**, 349 (1956).
36. Mattson, F. H. e Beck, L. W., *J. Biol. Chem.*, **219**, 735 (1956).
37. Desnuelle, P. e Savary, P., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **61**, 871 (1959).
38. Vela, F. M., *Grasas Aceites*, **16**, 69 (1965).
39. Eckey, E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1183 (1948).
40. Eckey, E. W. e Formo, M. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 207 (1949).
41. Hawley, H. K. e Holman, G. W., *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 29 (1956).



GRAISSES SPECIALES POUR FALSIFICATION DU BEURRE

A. M. PIETTE

Laboratoire Intercommunal de Chimie et de Bactériologie
Bruxelles
(présenté par J. KUFFERATH)

Communication présentée au 7^{ème} Congrès de l'Association Internationale d'Expertise Chimique, réuni à Lisbonne du 11 au 15 septembre 1967.

Le problème du remplacement du beurre par d'autres graisses dites artificielles n'est pas nouveau, il suffit de rappeler que c'est exactement il y a 100 ans que Mège-Mouriès répondit au voeu exprimé par Napoléon III en mettant au point la préparation de son oléomargarine.

En 1924, deux brevets allemands (1) (2) sont déposés pour la préparation de graisses analogues au beurre par estérification de graisses neutres avec des acides gras à faible poids moléculaire, principalement l'acide butyrique.

Puis, en 1929, en Allemagne encore, TAÜFEL & PREISS (3) apportent à la fabrication de ces graisses une amélioration telle que leur point de fusion devient physiologiquement plus acceptable et plus proche aussi de celui du beurre.

Ensuite, il y a la période de l'avant-guerre et de la guerre avec les essais de synthèse de graisses selon le procédé de Fischer-Gatsch.

Mais ce n'est réellement que depuis une dizaine d'années que l'on trouve dans la littérature des références à l'existence dans le commerce de graisses de substitution du beurre (4) (5) (6) (7) ainsi que des données sur leurs caractères analytiques. Ces graisses de provenance étrangère au début, ont, semble-t-il, été introduites en Belgique dès 1962. Elles étaient discrètement proposées aux laiteries et aux marchands de beurre sous forme de crème liquide ou de graisse solide (8) (9) (10) et conseillées pour être mélangées à raison de 10 à 15 % à la graisse butyrique normale. On garantissait l'impossibilité de déceler la falsification et les fournitures étaient faites sans facture, en commerce «noir».

Les caractères organoleptiques de ces graisses, qui se sont améliorés sensiblement au cours des années, sont devenus fort semblables à ceux des produits naturels, sauf pour ce qui concerne le goût. Leurs indices chimiques se sont rapprochés fortement aussi de ceux des beurres et bien souvent sont situés à l'intérieur des limites extrêmes des variations saisonnières normales.

Ayant eu l'occasion de recevoir à l'analyse plusieurs de ces graisses au cours des dernières années, il nous paraît intéressant d'en communiquer ici la composition déterminée par chromatographie en phase gazeuse.

Ces analyses ont été effectuées sur les esters méthyliques préparés selon la technique de transestérification stoechiométrique de DE FRANCESCO & colls., reprise

par C. ANTONIANI & A. DAGHETTA (11) et dans les conditions suivantes:

| | |
|------------------------|---|
| Appareil | F and M 810 à double colonne |
| Colonnes | métal 3,5 à 4 mm diamètre intérieur 1,75 m ou 2,5 m de longueur |
| Support | Diataport S — 60-80 mesh |
| Phases stationnaires . | succinate d'éthylène glycol, de diéthylène glycol ou de butane-diol. 11 à 15 % |
| Température..... | 70 ⁰ ou 90 ⁰ à 210 ⁰ C, programmation 4 ⁰ /minute |
| Gaz vecteur | azote ou argon, pression d'entrée 2,0 kg débit 40 à 50 ml/minute |
| Détecteur | ionisation de flamme |
| Enregistreur | Leeds and Northrup: Speedomax G |
| Injection | seringue Hamilton 0,15 µl |

| Echantillons n° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Acides gras | % | % | % | % | % | % | % |
| C4:0 | 9,1 | 6,6 | 5,2 | 10,4 | 7,6 | 7,7 | 5,8 |
| C6:0 | 0,1 | 0,1 | tr | 0,0 | 0,1 | tr | 0,1 |
| C8:0 | 1,7 | 0,5 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,4 |
| C10:0 | 1,1 | 3,0 | 2,8 | 2,6 | 3,2 | 3,5 | 3,2 |
| C10:1 | 0,0 | 0,0 | tr | 0,0 | tr | 0,0 | 0,0 |
| C12:0 | 7,8 | 4,9 | 4,5 | 3,6 | 3,3 | 3,4 | 3,3 |
| C14:0 | 5,0 | 8,1 | 7,6 | 9,5 | 10,3 | 10,8 | 10,6 |
| C14:1 + C15:R | 0,7 | 1,3 | 0,9 | 0,8 | 1,0 | 0,5 | 1,5 |
| C15:0 | 0,5 | 0,6 | | 0,5 | | | |
| C16:0 | 22,0 | 22,7 | 22,7 | 19,1 | 21,9 | 22,0 | 20,3 |
| C16:1 | 3,4 | 2,6 | 3,2 | 2,6 | 3,3 | 3,6 | 4,2 |
| C17:0 | 0,6 | 1,1 | 0,7 | 1,0 | n.d. | n.d. | 0,6 |
| C18:0 | 13,7 | 15,4 | 16,3 | 13,0 | 13,7 | 12,7 | 10,8 |
| C18:1 | 29,3 | 29,0 | 31,5 | 28,0 | 30,6 | 31,5 | 28,6 |
| C18:2 | 3,7 | 3,2 | 3,5 | 6,7 | 4,3 | 3,5 | 8,4 |
| C18:3 | 1,4 | 0,8 | 0,6 | 1,7 | 0,4 | 0,5 | 2,1 |
| C4:0/C6:0 + C8:0 | 5,0 | 11 | 11 | 26 | 19 | 20 | 14 |
| C4:0 + C10:0/C6:0 + C8:0 | 6 | 18 | 16 | 32 | 27 | 28 | 19 |
| C6:0/C8:0 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0 | 0,5 | 0 | 0,2 |
| C10:0/C8:0 | 0,6 | 6 | 5 | 7 | 10 | 9 | 9 |
| C14:0/C8:0 | 3,0 | 15 | 16 | 24 | 34 | 30 | 31 |
| C12:0/C10:0 | 7,7 | 1,6 | 1,6 | 1,4 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| C14:0/C12:0 | 0,6 | 1,7 | 1,7 | 2,6 | 3,1 | 3,2 | 3,3 |
| C16:0/C14:0 | 4,4 | 2,8 | 2,9 | 2,0 | 2,1 | 2,0 | 2,0 |
| C18:1/C18:0 | 2,2 | 1,9 | 1,9 | 2,2 | 2,2 | 2,5 | 2,7 |
| C18:3/C18:2 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,1 | 0,2 |

(tr = traces — n. d. = non déterminé)

Une autre graisse a été plus récemment analysée dans de meilleures conditions expérimentales :

| | | | | | |
|--------------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| C4:0 | 5,5 % | C15:R | 0,5 % | C18:1 | 30,5 % |
| C6:0 | 0,04 % | C15:0 | 0,4 % | C18:2 | 2,9 % |
| C8:0 | 0,2 % | C16:R | 0,2 % | C18:3 | 0,9 % |
| C10:0 | 3,0 % | C16:0 | 22,0 % | C19:0(?) | 0,1 % |
| C12:0 | 3,0 % | C16:1 | 2,9 % | C20:0(?) | 0,2 % |
| C14:R | 0,05 % | C17:0 | 1,0 % | C20:1(?) | 0,1 % |
| C14:0 | 10,2 % | C18:R(?) | 0,4 % | | |
| C14:1 | 0,1 % | C18:0 | 15,8 % | | |
| C4:0/C6:0 + C8:0 | | | 18 | | |
| C4:0 + C10:0/C6:0 + C8:0 | | | 29 | | |
| C6:0/C8:0 | | | 0,1 | | |
| C10:0/C8:0 | | | 12 | | |
| C14:0/C8:0 | | | 41 | | |
| C12:0/C10:0 | | | 1,0 | | |
| C14:0/C12:0 | | | 3,4 | | |
| C16:0/C14:0 | | | 2,2 | | |
| C18:1/C18:0 | | | 2,0 | | |
| C18:3/C18:2 | | | 0,3 | | |

| | |
|---------------------------|-------|
| Indice de saponification | 213,5 |
| Indice de Reichert-Meissl | 25,9 |
| Indice de Polenske | 2,7 |
| Indice de xylol | 25,7 |
| Indice butyrique | 22,5 |
| Indice d'hydroxyle | 14 |
| Rapport des acides moyens | 11 |

Les indices de saponification, d'hydroxyle et butyrique ont été déterminés par les méthodes classiques; les indices de Reichert-Meissl, de Polenske et de xylol l'ont été suivant la méthode combinée de TCHETCHE-ROFF (12); le rapport des acides moyens (12) constitue une estimation de la quantité d'acides gras volatils insolubles et se calcule par la formule suivante:

$$\left(\frac{\text{Ind. de R. M. — Ind. de xylol + Ind. de Pol.}}{\text{Indice de xylol}} \right) \times 100$$

On peut remarquer que la composition de ces graisses de substitution a varié au cours du temps et qu'elle témoigne de la part des fabricants d'un évident souci de la rapprocher de plus en plus de la composition du beurre.

Au début, la graisse de base avant transestérification était un mélange de graisse de boeuf et/ou de saindoux avec de l'huile de coco (teneur élevée en C12:0, rapport C12:0/C10:0 élevé); ensuite des progrès ont été réalisés

et les teneurs en C12:0 et en C18:0 sont devenues plus faibles par suppression de l'huile de coco et dés-téarination de la graisse de boeuf; finalement le rapport C12:0/C10:0 a encore été amélioré au point d'atteindre les normes acceptées pour les beurres. Dans certains cas, cependant, des teneurs élevées en C18:2 indiquent la présence d'huile d'origine végétale.

Les caractéristiques les plus évidentes de ces graisses sont les teneurs nulles ou pratiquement nulles en C10:1 et C6:0 et les teneurs très faibles en C8:0, qui apparaissent aussi d'une manière frappante dans les rapports où interviennent ces teneurs: C4:0/C6:0 + C8:0 et C4:0 + C10:0/C6:0 + C8:0 principalement.

On conçoit dès lors que par la seule technique de la chromatographie en phase gazeuse des acides gras, il s'avère difficile de prouver la présence de 15 % de certaines de ces graisses dans du beurre. Heureusement d'autres possibilités de détection sont à la disposition des experts pour mettre en évidence ce type de falsification.

BIBLIOGRAPHIE

1. Schicht, A. G. et Grün, A., DRP, 402 121 du 13.9.1924.
2. Normann, W., DRP, 407 180 du 9.12.1924.
3. Täufel, K. et Preiss, W., *Z. Untersuch. Lebensm.*, **58**, 425 (1929).
4. Guex, G., *Fleischwirtschaft*, **9**, 494 (1957).
5. Hanssen, E., Sturm, W. et Drachenfels, H. J. von, *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.*, **111**, 381 (1960).
6. Lück, H. et Kohn, R., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, **65**, 314 (1963).
7. Roos, J. B., *Kiel. Milchwirtsch. Forschungsber.*, **15**, 515 (1963).
8. Eeckhaut, R. G., *Bull. Ecole Meunerie Belge*, **83**, XXX (1964).
9. Hendrickx, H. et Huyghebaert, A., *Mededel. Rijksfac. Landb. Wetensch. Gent.*, **31**, 1251 (1966).
10. Guyot, A. L. et Piraux, E. F., «Congr. Intern. Laiterie», Munich, 1966, p. 199.
11. Antoniani, C. et Dagheta, A., *Qualitas Plant. Mater. Vegetabiles*, **11**, 299 (1964).
12. Tchetcheroff, E., *Ann. Gembloux*, **55**, 177 (1949).



ACTUALIDADES

PRÊMIO NOBEL DE QUÍMICA 1968

Coube este ano aquela distinção tão ambicionada à Noruega, terra natal de Lars Onsager, de 65 anos, grande amigo de Manfred Eigen, de Gotinga, prémio Nobel de 1967.

Onsager emigrou em 1928 para os Estados Unidos, onde publicou, como assistente da Brown University, de Providence (Rhode Island), em 1931, dois trabalhos de importância decisiva sobre a termodinâmica dos

processos irreversíveis. Em 1934 passou à Universidade de Yale, onde se doutorou e onde ainda hoje é professor de Química Teórica.

Como Albert Einstein, Onsager chega a conclusões, neste caso no campo da Química, a partir de deduções puramente matemáticas, aguardando que a observação experimental confirme a previsão abstracta. Como se sabe, até às previsões de Onsager a termodinâmica química limitava-se, na essência, a processos que findam em equilíbrios em que estão «presentes» os componentes iniciais e finais. As deduções de Onsager conduzem assim, a partir duma fórmula geral, a novas leis, que podem equiparar-se aos três princípios da termodinâmica.

As consequências das suas doutrinas, que aqui não podem ser interpretadas, são de largo alcance. Os seus modelos não só permitem a interpretação dos mecanismos teóricos da reacção química, mas também de fenómenos técnicos, como sejam a condução eléctrica e térmica de cristais e a difusão de gases. Foi Onsager, pois, quem propôs a técnica da obtenção do isótopo cindível a partir do urânio natural. Também previu, pelo cálculo matemático, a influência mútua entre moléculas no estado líquido e sólido. Descreveu o modelo matemático que «imita» a estrutura de substâncias ferromagnéticas. Foi ainda Onsager quem propôs a estrutura (*sandwich*) do catião tetrafenilcrómio (composto de Hein). O parentesco isoelectrónico entre o ião bisciclopentadienil-Fe III e o catião bisdifenilcrómio I $(C_6H_5)_4Cr^+$, pelo menos teoricamente, justificou hipóteses tentadoras, escreve H. Zeiss em *Organometalic Chemistry* (1960).

São notáveis ainda os seus trabalhos no campo biológico, consequência das fórmulas a que se aludiu, em que biofísicos e mesmo virulogistas estão interessados.

Nos seus trabalhos sobre a condutibilidade equivalente, completou Onsager, já em 1926, a teoria de Debye e Hückel, tomando ainda em consideração o movimento browniano. A fórmula de Onsager tem genericamente a forma da empírica de Kohlrausch (1907) $\Lambda_c = \Lambda_o - K\sqrt{c}$, falando-se hoje da equação de Debye-Hückel-Onsager.

Podemos afirmar ser Onsager realmente merecedor do prémio que acaba de lhe ser atribuído.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

UNIÃO INTERNACIONAL
DE QUÍMICA PURA E APLICADA

COMISSÃO DA IUPAC PARA O ENSINO DA QUÍMICA

Estágios de Professores de Química

1 — Introdução.

Este curto relatório foi preparado para a Comissão da IUPAC para o Ensino da Química, pelo Prof. J. A. Campbell, membro mesma Comissão, e baseia-se num relatório mais completo preparado também para a Comissão pelo Prof. Paul O' Connor, da Universidade de Minnesota (E. U. A.), que superintende na educação e estágios de professores de química em cinco países: Alemanha, Inglaterra, Índia, Japão e Estados Unidos da América. Os problemas tratados no relatório O' Connor e no breve relatório que se segue podem considerar-se suficientemente gerais, não sómente nos cinco países acima mencionados, mas também em todos os outros, de modo que um certo número de recomendações, enunciadas no fim do relatório, são apresentadas para larga divulgação em organizações nacionais aderentes, educadores em geral, e, particularmente, para indivíduos dos Ministérios da Educação e Institutos de Educação.

2 — O Problema Geral.

Muitos países, senão a maior parte deles, lutam com falta de professores de Ciências convenientemente preparados. Parte desta falta é consequência da carência, em todos os sectores, de pessoas suficientemente competentes; parte resulta da actual «explosão» de população, com a sua crescente percentagem de estudantes; parte é devida à crescente variedade de postos acessíveis a pessoas instruídas; parte à obsolência da competência científica, em rápido crescimento devido à falta de contacto

com cientistas activos. Nunca poderemos eliminar o primeiro facto; o segundo será talvez minimizado no futuro; o terceiro poderá reduzir-se à medida que nos aproximarmos de um novo equilíbrio; mas para o último não há solução implícita a esperar, nem se presente o seu aparecimento.

Esta falta de professores competentes de Ciências existe desde há muito, e em muitas regiões diferentes, tendo já sido atacada de suficientes e variadas direcções; muito dificilmente se podem dar sugestões definidas para melhorar o problema em escala mais larga que a já conseguida. Nenhum tipo de talento está uniformemente distribuído; é absolutamente normal encontrar indivíduos que, sendo excelentes professores, estão igualmente bem dotados com outros talentos. Isto traz como consequência o seu compromisso com posições não docentes, de «maior responsabilidade» e melhor remuneração. Poucos negariam o acesso dos bons professores a essas posições, mas parece loucura, para um sistema educacional, instituir um prémio por abandono do ensino.

Muito do melhor ensino é altamente individualista. Há quem considere que os grandes professores comunicam entusiasmo e discernimento, em muito maior proporção do que factos e informação. Ensinam, realmente, mais para encorajar os estudantes a formularem perguntas do que a preparar respostas; têm maior preocupação em que eles adquiram verdadeiro conhecimento dos assuntos do que prepararem respostas mais ou menos decoradas. No entanto, muitos sistemas escolares têm programas de tal modo cheios que exigem exames pormenorizados e um tão alto nível de aproveitamento que mesmo os melhores professores são obrigados a grande esforço. Reconhece-se também, e em grande escala, que, se todos os professores tivessem oportunidade de dar orientação individual nos seus cursos, estes seriam, em geral, melhorados. Parece, no entanto, que todos os países são mais ou menos afortunados, pois é sempre possível encontrar escolas reconhecidas como excepcionais na sua qualidade. No entanto, estas escolas são mantidas com os mesmos programas e exames que outras — programas e exames que são efectivamente organizados para satisfazer níveis mínimos. Em consequência desta uniformidade, há pouca oportunidade para uma consideração permanente da reforma do *curriculum*. Só se consideram seriamente verdadeiras modificações quando um programa se torna intoleravelmente desactualizado. Pode, portanto, ser aconselhável para todos os países seleccionar certas escolas reconhecidas pelos seus resultados excepcionais e libertá-las de quaisquer programas nacionais e requisitos para exames externos, por períodos de cerca de três anos de cada vez. Estas escolas usariam estes períodos para experimentar alterações de *curriculum* e, assim, assegurar o progresso contínuo no país como um conjunto. Estas escolas deveriam definir os seus próprios critérios de apoio aos estudantes em condições normalmente estabelecidas durante aquele período.

3 — A população escolar crescente

Quase todos os países se deparam com um crescimento extraordinariamente rápido da frequência escolar, devido à combinação de altos índices de nascimento e à tendência crescente para a ilustração. É natural que ambas estas solicitações se nivelem no futuro. Mas para os próximos vinte anos, pelo menos, permitirão pouco tempo para descanso. A pressão na educação de Ciências

será, pelo menos, tão grande como noutros domínios, para formar igualmente cientistas e sociedades cientificamente ilustradas, capazes de compreenderem e controlarem os factores técnicos que as afectam tão poderosamente.

Muitos países lançaram programas importantes destinados a criar materiais e processos mais eficientes para o ensino das Ciências. Assim, surgem novos livros, experiências mais interessantes e instrutivas para os alunos, material escolar e experiências mais pertinentes para o professor, filmes coloridos para trazer à aula sistemas não acessíveis por outros processos, material sucinto do programa para ajudar os estudantes a aprender com o mínimo de supervisão, leituras básicas destinadas especialmente a estudantes melhor dotados. Tudo isto ajuda a apresentar as Ciências por um processo mais directo, mais excitante, mais realístico e mais compensador e permite que o professor ensine mais eficientemente.

No entanto, nenhuma destas técnicas altera a relação sempre crescente entre o número de estudantes inscritos e o número de professores disponíveis. O número de estudantes de Ciências deve, portanto, ser controlado ou o número de professores aumentado.

4 — O provimento de professores

Um número crescente de países tem tido, nos últimos vinte anos, dificuldade em dispor de professores. Muitos países notam que se tem degradado a educação formal média dos professores. Isto nem sempre indica que os professores sejam, em média, piores; mas não é, certamente, motivo para regozijo. De facto, em alguns países onde se mantêm registos muito cuidados sobre a qualificação dos professores, tem-se concluído que a qualidade se reduziu, em média. Noutros, as autoridades estão alarmadas com as pequenas percentagens de estudantes universitários com interesse em ingressar no ensino.

Podia ter-se previsto o decréscimo qualitativo e o quantitativo daqueles que desejam ensinar, à medida que mais e mais diferentes postos se tornam acessíveis a pessoas instruídas. Tal tendência tem certamente sido exacerbada pelo aumento geral do número de estudantes, decréscimo médio da capacidade do estudante, deterioração geral das facilidades escolares (especialmente quando comparadas com a melhoria geral noutras condições de trabalho), o relativo aumento em prestígio (comparado com o ensino) de muitas das novas profissões e ocupações especializadas ou semiespecializadas. Aqueles países que parecem ter sofrido os menores efeitos no decrescente interesse pelo ensino são aqueles em que os edifícios escolares estão melhor projectados, os salários e as condições de trabalho dos professores melhor comparados com outras ocupações intelectuais, em que existe interesse da sociedade na mais elevada educação para os seus filhos e onde o indivíduo instruído tem vantagens distintas na vida do adulto.

Não estamos tão desactualizados ou mal informados que recomendamos aos países que estejam a orientar-se na direcção da educação geral que despendam todas essas enormes verbas em facilidades escolares, no estabelecimento de inúmeras ocupações intelectuais ou na glorificação dos professores. Em muitos destes países a tendência para a educação e a dedicação dos professores é tal que se mantêm escolas bem sucedidas, com um mínimo de

protecção. No entanto, parece haver grande número de nações com importantes sistemas educacionais onde pouca atenção tem sido concedida às relativas comodidades atribuídas aos professores e alunos, comparadas com as de outros empregados. Nalguns casos, países com sistemas educacionais há muito estabelecidos e com passado distinto estão a braços com enorme decréscimo em provisão de professores, tanto em qualidade como em quantidade.

Um facto a não esquecer jamais é que cada estudante está intimamente relacionado com os aspectos exteriores da posição do professor... Ele passou muitos anos observando e pode, provavelmente, fazer uma escolha mais inteligente em relação a esta profissão do que a qualquer outra profissão no Mundo. Se existir uma quebra na qualidade e quantidade de interesse no ensino, dificilmente pode ser atribuída à ignorância sobre a natureza da profissão.

5 — A obsolescência dos professores

É interessante notar que um número apreciável de professores actuais ingressou na escola e iniciou o professorado quando a educação clássica era, de longe, a mais procurada. A escolha de assuntos e o seu ensino eram aperfeiçoados por anos de professorado dedicado e altamente talentoso. As fontes primárias eram bem conhecidas e amplamente anotadas. A obsolescência da cultura era mínima. É provável que uma pessoa instruída do século XIV pudesse conversar facilmente, se fosse possível voltar, no século XVII, ainda que ficasse agradavelmente surpreendida com a amplitude do interesse intelectual. Mas quantas pessoas instruídas do século XIX poderiam facilmente participar numa conversação ou mesmo estar à vontade numa casa do século XX? Todas as formas de educação sofreram profundas modificações e até os clássicos foram revistos. No entanto, uma verdadeira e ostensiva obsolescência caracteriza actualmente as Ciências. O volume da informação, as ideias e estruturas conceptuais acessíveis ao estudante quando entra na escola secundária duplicam durante o tempo que ele leva a tirar o seu curso e aumentam ainda oito vezes durante o tempo correspondente à duração média da sua vida profissional. Prevê-se que esta proporção diminuirá rapidamente num futuro próximo. Mas convém não esquecer que foram feitas idênticas previsões no fim do século XIX. No entanto, estacionária ou não, a obsolescência é um facto corrente da vida científica para os professores.

A questão não é tanto que as nossas ideias mudem de más para boas, mas de muito incompletas para mais completas, de menos gerais para mais gerais e de menos úteis para mais úteis. O professor de escola secundária é, em muitos países, especialmente susceptível de obsolescência científica. Em muitos países ele apresenta a matéria orientada fundamentalmente para assuntos especializados, directamente relacionados com a situação natural do seu sector, em vez de apresentar matérias gerais, como é normal na educação elementar. E as matérias orientadas para assuntos especializados mudam rapidamente.

Além disso, o professor de escola secundária está muitas vezes profissionalmente só na sua escola, isolado do contacto com cientistas empenhados activamente na investigação e em discussões profissionais sobre a situação do seu ramo. O professor da escola secundária está isolado intelectualmente, e o seu isolamento

é pior porque o pesado encargo que tem lhe nega tempo para se manter na vanguarda por meio da leitura. E, certamente, a leitura está desactualizada, pelo menos, e é sempre menos satisfatória que o contacto directo.

O afastamento que existe entre os centros de desenvolvimento do conhecimento científico e os respectivos professores das escolas secundárias é aumentado em muitos países pela natureza dos livros escolares e pela grande barreira existente entre as universidades e as escolas secundárias. Nalguns casos esta barreira é transposta somente por áridos comentários dos professores universitários sobre a preparação que os seus estudantes receberam antes de entrar para a universidade. No entanto, considerados todos os factores, tudo parece indicar que as faltas reais tendem a dever-se às universidades: primeiro, porque as universidades treinaram os professores das escolas secundárias; segundo, porque aprovaram os seus programas e exames; terceiro, porque recusaram ocupar-se da solução dos problemas.

É crescente o número de países que ultrapassam eficazmente a barreira universidade/escola secundária. Os resultados começam a surgir e são, por vezes, espectaculares. Pode desde já dizer-se que o reconhecimento do interesse comum por problemas educacionais e o estabelecimento de esforços conjugados para a sua solução são uma das maiores alterações no processo da educação, no nosso tempo (ver recomendações A e B).

6 — Estágios de professores

O estabelecimento de contactos entre o cientista em actividade e o professor da escola secundária acabará com o isolamento do professor e elucidará, igualmente, o cientista sobre alguns dos problemas da comunicação eficaz das suas descobertas a outros. Os estágios para os professores são, provavelmente, o melhor meio de conseguir esses dois fins.

Embora muitos países informem que já têm esses programas em funcionamento, constata-se, por vezes, que eles consistem em sessões de um dia a uma semana, cerca de uma vez por ano, e baseiam-se numa série de lições sobre descobertas recentes. Sendo estimulantes para o professor, têm, muitas vezes, pequeno efeito sobre os seus alunos. Muito mais eficientes, em proporção ao tempo e esforço despendido, são os programas de quatro a dez semanas, baseados num esquema lição-laboratório-discussão sobre um domínio bem definido da química.

Os cursos mais eficientes que encontramos podem intitular-se «Química elementar sob um ponto de vista superior». Os assuntos estudados são os mesmos que o professor tratará na sua própria aula; as experiências feitas são as mesmas que os seus alunos farão; as perguntas discutidas são as que discutirá na sua escola. No entanto, tudo isto é tratado num nível mais profundo e completo que o necessário para qualquer dos seus alunos, mesmo os mais talentosos. O objectivo é prover o professor com elementos em profundidade e não fornecer-lhe determinados discursos para fazer aos seus alunos.

O curso de 4 a 10 semanas permite um envolvimento real e um estudo em profundidade, investigação laboratorial efectiva e contacto íntimo entre a universidade e a escola secundária. Nada disto é possível em períodos mais curtos.

Um programa diário típico para um grupo de cerca de 50 participantes incluiria uma conferência, seguida de uma ou duas horas

de discussão. O resto do dia seria dedicado pelos participantes a efectuar experiências, muitas das quais poderiam depois tentar nas suas escolas. O interesse da actividade seria concentrado sobre a apresentação de ideias relativas à química, num contexto directamente aplicado aos problemas da escola secundária. Seriam apresentados conferencistas escolhidos, uma ou duas vezes por semana, que discutissem o seu caso particular e a investigação realizada. A parte mais importante seria um pequeno número de conferências, apresentando um estudo coerente, extensivo e integrado em sector particular da química aplicável à escola secundária.

Grande parte da eficiência obtida em sessões extensas pode também ser realizada com reuniões semanais de não menos de meio dia, desde que se efectuem pelo menos durante um período escolar, que sejam todas relacionadas com um único sector da matéria e incluam trabalhos laboratoriais. Este programa é especialmente adequado para escolas na vizinhança imediata da universidade, assegurando um contacto quase continuo e capaz de quebrar eficazmente o isolamento sentido por muitos professores. Além de se concentrarem sobre um sector determinado da química, os programas dos estágios deveriam realçar a existência de jornais, materiais de *curriculum*, exames, filmes cinematográficos e outros auxiliares visuais, e encorajar os professores a tentarem várias utilizações destes nas suas salas de classe (ver recomendação C).

Uma planificação realista deveria ter em conta a experiência de países que tenham praticado este sistema durante vários anos. Por exemplo, nos Estados Unidos, metade dos seus 25 000 professores de Química não tentaram frequentar um instituto nos últimos dez anos, enquanto cerca de 15 % o tentaram mas não foram aceites e os outros 35 % frequentaram, em média, dois institutos cada. Uma generalização optimista, baseada também em elementos de outros países, admitiria que cerca de 1/4 dos professores estão tão mal preparados e tão despolarizados que não tentarão frequentar esses cursos, ou não terão aproveitamento, se forem forçados a frequentá-los. Cerca de metade irá com entusiasmo mínimo, mas destes talvez só metade poderá ter aproveitamento conveniente. Os outros 25 % aproveitarão bem e influenciarão apreciavelmente uma maioria de outros professores que, de outro modo, não se afastariam muito dos programas. Como efeito útil, obter-se-ia, provavelmente, um maior aperfeiçoamento em cerca de 1/3 de todos os professores de Ciências, algum aperfeiçoamento noutra terça e pouco aproveitamento no terço restante.

7 — Exames de Química (ver também o relatório da IUPAC sobre «O Efeito dos Exames na Determinação do *Curriculum* de Química até ao Nível de Entrada na Universidade») — CR xxiv, pp. 95 e seguintes).

Se os professores frequentam um estágio e ficam entusiasmados, tornam-se muitas vezes frustrados quando voltam à sua escola, com os mesmos programas, as mesmas lições e os mesmos exames (frequentemente externos) de sempre. O programa, as lições e os exames devem sofrer também revisão contínua.

É provável que a alteração das perguntas de exames, quer internos quer externos, seja o processo mais fácil para assegurar o progresso e a modificação contínua. Infelizmente parece certo

que a grande maioria de professores e alunos são orientados para o exame. Sendo assim, a revisão do programa devia concentrar-se principalmente na revisão dos exames, em vez de nos livros ou assuntos (ver recomendação D).

Os professores de Química têm alguns problemas peculiares aos seus países, mas, em geral, a Ciência é internacionalmente a mesma. Um estranho, não envolvido nos problemas locais dos programas, podia fornecer, com muita facilidade, valiosas observações sobre o interesse do programa para o ensino da Química. É altamente recomendável que sejam também apresentadas ao comentador respostas sugeridas. Demais, o nível da resposta esperado pode ser mais significativo que a fraseologia do problema (ver recomendação E).

8 — A educação pós-universitária dos professores

A insistência na instrução permanente dos professores é, talvez, o meio mais rápido para aperfeiçoar a sua eficiência normal e há pouca possibilidade de a Ciência alguma vez alcançar uma posição em que a instrução permanente deixe de ser importante. Mas uma das razões usuais para a instrução permanente é a deficiente educação inicial de muitos professores. Isto é devido, em parte, à falta de professores nos últimos anos, mas é também, em parte, devido aos cursos que os professores seguem nas universidades. Muitos destes cursos deveriam ser seriamente observados no que se refere à sua utilidade.

Em muitos dos países onde existe uma educação de Ciências ao nível da escola secundária há muito estabelecida, uma média de cerca de 2/3 dos professores parecem ter qualificação só no papel, no que respeita aos cursos seguidos e diplomas obtidos, pelo que se refere a bases científicas adequadas. Actualmente, talvez metade desses professores se sintam pouco seguros dos seus conhecimentos profissionais. As razões da sua insegurança variam. Um dos motivos é, talvez, que em muitas universidades, algumas mesmo bastante prestigiosas, os cursos preliminares são ministrados ou pelos químicos menos competentes do departamento ou por químicos competentes que não estão interessados na química introdutória. De facto, os cursos introdutórios são, provavelmente, os mais importantes de qualquer departamento. Merecem o melhor, os professores mais interessados e mais interessantes.

Os cursos avançados são normalmente estudados para salientar a investigação e a química aplicada.

O estudante é encorajado a aprender a matéria tão eficientemente quanto possível, usando um máximo de simbolismo matemático. As ideias que ele aprende são, igualmente, mais importantes para a compreensão da Química ao nível da escola secundária, mas poucas pessoas podem converter essas ideias de forma a torná-las úteis a níveis inferiores.

A entropia aprendida por meio de motores térmicos será muito dificilmente útil na interpretação das forças motoras para a reacção, em discussões nas escolas secundárias.

No entanto, é certo que a discussão sobre a entropia permitirá ao estudante compreender aspectos mais profundos do que aqueles que foram típicos no passado. Exemplos idênticos são abundantes. Muitos países têm instituições onde é educada uma elevada percentagem dos seus professores de Ciências das escolas secundárias. Pareceria aconselhável que, se lhes for oferecido um curso de,

pelo menos, um período, semelhante àquele esboçado na nossa discussão dos programas de estágios, o seja sobre «Química elementar sob um ponto de vista avançado». Deveria basear-se em lições e programa laboratorial de uma boa escola secundária, com o professor realizando e aperfeiçoando as experiências do estudante. Estabelecer-se-iam discussões na aula versando ideias a apresentar na escola, com base no que foi aprendido na Universidade. De novo se insistiria em prover o professor com uma apreciação verdadeira dos problemas elementares do contexto escolar. Ainda melhor do que escrever mais lições para tais cursos (e parece que nenhum existe), um apoio em artigos de publicações de educação química daria excelente conjunto de referências. Entre essas publicações podem citar-se o *Journal of Chemical Education*, *Education in Chemistry*, «New Trends in Chemistry» (publicado bianualmente pela U.N.E.S.C.O.), «Chemistry Today — A Guide for Teachers» (O.E.C.D.), Royal Institute of Chemistry Monographs and Lecture Series, etc. (ver recomendação F).

9 — Recomendações

Propõem-se as seguintes recomendações:

- A. Que os melhores cientistas de todas as faculdades e universidades se familiarizem com a situação do ensino das Ciências nas escolas secundárias da sua localidade (ver secção 5).
- B. Que, tendo adquirido tal conhecimento, estes cientistas ofereçam os seus serviços e uma apreciável fracção do seu tempo à universidade, governo ou escolas secundárias para colaborar (a) na instrução permanente dos professores das escolas secundárias, (b) na preparação, ensaio e aperfeiçoamento das lições, experiências, exames, artigos destinados a professores, filmes, equipamento e facilidades nas escolas secundárias, (c) na actualização permanente da ênfase e conteúdo dos cursos preliminares de Ciências para prover uma introdução adequada aos estudantes que não são de Ciências e uma base suficiente para os que continuam em Ciências, (d) no encorajamento activo dos seus próprios estudantes para ingressarem no ensino enquanto estiverem ainda na Universidade (mesmo à custa de menos investigação) e para considerarem o ensino como uma profissão (ver secção 5).
- C. Que se mantenha um programa intensivo dos institutos onde se efectuem os estágios, consistindo em explorações de um campo específico da Química, por meio de conferências, palestras e trabalho laboratorial, num contexto directamente aplicável ao ensino na escola secundária. Considera-se que esses institutos serão mais eficientes se forem servidos por um relativamente pequeno corpo de bons químicos, com profundo conhecimento sobre educação, ligados ao departamento de Química de uma universidade cujo corpo docente colabore com conferências. Tais institutos deveriam ser, pelo menos, de quatro semanas e todos os professores deveriam despende cerca de três meses de assistência em cada período de 5 a 7 anos. São altamente aconselháveis subvenções cobrindo o custo total da frequência do instituto e, em todos os casos, as despesas de viagem do professor seriam pagas, sendo só por sua conta a pensão e o aposento. O aproveita-

mento satisfatório no instituto deveria conduzir a aumentos de salário ou possibilidades de promoção (ver secção 6).

- D. Que um grupo dos melhores químicos e professores de escolas secundárias se reúna em cada país para discutir os seus esquemas de exames e alguns para proporem provas que examinem adequadamente, em condições aplicáveis à Química das escolas secundárias, conhecimentos do estudante sobre ideias, factos e estruturas conceptuais que os químicos usam realmente. Sugere-se que estes assuntos salientem falhas de informação em questões químicas e conceitos apresentados na base da capacidade de os aplicar a novas situações, em vez de simplesmente os rever no contexto de situações passadas na aula teórica ou laboratorial (ver secção 7).
- E. Que, especialmente no caso de exames externos com carácter nacional, os orientadores de tais exames solicitem comentários a químicos profissionais e professores de escolas secundárias de nomeada, fora do seu próprio país (ver secção 7).
- F. Que as instituições que instruem os professores de Ciências das escolas secundárias se assegurem que os seus cursos introdutórios são ministrados pelos seus melhores professores e que, no final do ano, um curso apropriado abranja o programa completo de Química da escola secundária, sob um ponto de vista avançado (ver secção 8).

SECRETARIADO DA UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

OXFORD

A União Internacional de Química Pura e Aplicada criou recentemente um novo escritório de Secretariado, em Oxford, com pessoal permanente. A sua função é conduzir diariamente as actividades e a administração da IUPAC. Os preparativos de futuras reuniões do Conselho, do Departamento e do Comité Executivo serão feitos através deste escritório. A fim de aumentar a eficiência e a rapidez das suas deliberações, o Secretariado prestará às seis Divisões e a cerca de quarenta Comissões Científicas uma assistência burocrática apropriada.

A responsabilidade do movimento do Secretariado está nas mãos do secretário executivo (Dr. M. Williams), que relatará ao secretário-geral (Dr. R. Morf) e ao tesoureiro (Prof. John C. Bailar, Jr.). O Dr. William terá a colaboração de um secretário assistente, o Sr. R. J. M. Ratcliffe.

Toda a correspondência para a IUPAC deverá ser endereçada a: IUPAC Secretariat, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, Inglaterra.

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Calendário das reuniões ainda não anunciadas:

1. Jornadas «L'Automation et les Capteurs». Rouen, 1.^a quinzena de Janeiro de 1969. Organizada pela Société de Chimie

Industrielle. Secretaria: S. C. I., 80, route de St.-Cloud, F. 92, Rueil-Malmaison, França

2. Symposium on Industrial Crystallisation. Londres, 15 e 16 de Abril de 1969. Organizado pela Institution of Chemical Engineers. Secretaria: The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S. W. 1, Inglaterra
3. 39^{ème} Congrès International de Chimie Industrielle. Istambul, fins de Setembro e princípios de Outubro de 1969. Secretaria: S. C. I., 80, route de St.-Cloud, F 92, Rueil-Malmaison, França
4. Cycle de Perfectionnement sur «les Calculs de Réacteurs». Paris, Outubro de 1969. Organizado pelo Professor H. Brusset. Secretaria: Société de Chimie Industrielle, 80, route de St.-Cloud, F. 92, Rueil-Malmaison, França

CURSOS DE VERÃO OTAN

CURSO DE VERÃO DE ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Decorreu no Laboratório Químico da Universidade de Coimbra, de 9 a 21 de Setembro de 1968, um Curso de Verão da OTAN, ainda patrocinado pelo Ministério da Educação Nacional, através do Instituto de Alta Cultura e Fundação Gulbenkian, sobre as inter-relações dos parâmetros da espectrometria de ressonância magnética nuclear — deslocamentos químicos e constantes de acoplamento — com a estrutura molecular.

Nele participaram cerca de 100 investigadores representando 19 países.

Proferiram lições os Drs. R. J. ABRAHAM, S. CASTELLANO, B. P. DAILEY, J. FEENEY, V. M. S. GIL, H. GUNTHER, R. K. HARRIS, G. MAVEL, J. N. MURRELL, J. A. POPE, E. W. RANDALL, J. D. ROBERTS, T. SCHAEFFER e D. H. WHIFFEN.

Complementaram o Curso um elevado número de breves comunicações sobre trabalhos recentes ou em curso em vários centros de investigação e algumas sessões práticas (interpretação e cálculo de espectros, exemplificação de técnicas operacionais no espectrómetro Varian HA-100).

Será publicado um conjunto dos resumos das lições e das comunicações.

Foi director do Curso o Prof. A. J. Andrade de Gouveia, integrando a Comissão Organizadora os Profs. J. N. Murrell e F. P. Coelho e o Dr. V. M. S. Gil.

FEIRAS EM BASILEIA — 1969

4.^o SALÃO INTERNACIONAL DE ELECTRÓNICA INDUSTRIAL, INEL 69

4 a 8 de Março. Este Salão, que adquire importância cada vez maior, mantém um lugar de destaque na escala internacional entre as manifestações congêneras dedicadas à electrónica.

53.^a FEIRA SUÍÇA DE AMOSTRAS

12 a 22 de Abril. Será caracterizada, como de costume, por uma amplitude extraordinária, especialmente em relação aos assuntos de relojoaria, construção e escritórios e compreenderá 27 grupos com 2600 expositores.

4.^o SALÃO INTERNACIONAL DE ÁGUA, RESÍDUOS E AR, PRO AQUA 69

29 de Maio a 4 de Junho, simultaneamente com o 4.^o Congresso Internacional do Grupo Internacional de Investigação sobre Tratamento de Resíduos.

2.^a FEIRA INTERNACIONAL DAS INDÚSTRIAS NUCLEARES, NUCLEX 69

6 a 11 de Outubro. É a feira internacional especializada que maior interesse está a despertar e com as suas Jornadas Técnicas será o centro de atracção dos especialistas do Mundo inteiro.

3.^o CONGRESSO INTERNACIONAL DOS RESTAURANTES COLECTIVOS E HOTELARIA — IGEHO 69

13 a 19 de Novembro. Será uma feira de muito interesse para os especialistas.

2.^o SALÃO INTERNACIONAL DE TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE — SURFACE 69

19 a 25 de Novembro. Apresentará as mais recentes técnicas sobre o assunto.

FEIRAS EM DUSSELDORF

INTERHOSPITAL 1969

19 a 25 de Junho de 1969.

Inclui as seguintes manifestações:

- 5.^a Exposição Internacional Hospitalar, com o
- 5.^o Dia Alemão Hospitalar e o
- 16.^o Congresso Internacional Hospitalar.

TEENAGE FAIR 1969

23 a 31 de Agosto de 1969 e dedicada à juventude.

KOSMETIKA 1969

26 a 30 de Setembro de 1969. Trata-se de uma exposição internacional de cosméticos, beleza e higiene. Ao mesmo tempo realizar-se-á também a 71.^a Feira Alemã do Sabão.

PREVENÇÃO CONTRA A POLUIÇÃO DO AR — 1969

2.^a Exposição e Congresso, a realizar de 13 a 17 de Outubro de 1969.

PROTECÇÃO E MEDICINA NO TRABALHO — 1969

Exposição e Congresso, a realizar de 12 a 15 de Novembro de 1969.

EUROSHOP 1970

21 a 25 de Fevereiro de 1970. 3.^a Feira Internacional de Lojas e Vitruas Modernas, juntamente com um congresso sobre o mesmo assunto.

OCEANOGRAFIA 1970

Congresso Internacional de Oceanografia, juntamente com uma Exposição sobre Pesquisas Marítimas, a realizar em princípios de 1970.

TECHNOLOGY FORECASTING INSTITUTE, INC.

CURSOS ORGANIZADOS NA EUROPA

Titulo: Holography and its Applications.

Local e data: Hotel Intercontinental, Genebra, Suíça, 31 de Março a 1 de Abril de 1969.

Descrição: Este Curso referir-se-á à importância crescente deste assunto e às suas aplicações na indústria, tecnologia, etc.

Tópicos: — Theory of holography

- Experimental methods and apparatus
- 3-D multi-color photography with black-and-white emulsions
- Holographic interferometry (stress and vibration analysis)
- Character, pattern and shape-recognition
- Optical computing and computer-generated holograms
- Acoustical and underwater holography
- Microwave holography (side-looking radar applications)
- Holographic 3-D microscopy
- Image-deblurring and imaging through distorting («turbulent») media
- Holographic memories and information-theory applications

Língua usada: inglês.

Inscrição: US \$240.

Secretaria: Technology Forecasting Institute, Inc.
150, Fifth Avenue
New York, New York 10 011, U. S. A.

Título: Laser Devices and Applications

Local e data: Hotel Intercontinental, Genebra, Suíça, 26 e 27 de Março de 1969

Descrição: Este Curso focará os mais recentes progressos neste campo e as suas mais prometedoras aplicações.

Tópicos: — Laser fundamentals

- Gas lasers
- Solid-state lasers
- Semicondutor and liquid lasers
- Q-switching methods, and pulsed laser ranging systems
- Collimation and focusing of laser beams
- Interferometry, metrology, and alignment with lasers
- Cutting, welding, and drilling with lasers
- Modulation, deflection, display, and communications
- Nonlinear optics, optical parametric devices.

Língua usada: inglês

Inscrição: US \$200

Secretaria: Technology Forecasting Institute, Inc.
150, Fifth Avenue
New York, New York 10 011, U. S. A.

Título: The Methodology of Technological Forecasting

Local e data: Hotel Intercontinental, Genebra, Suíça, 26 a 28 de Março de 1969

Descrição: Este Curso dedicar-se-á ao estudo dos sistemas actualmente usados neste campo, que permitem a integração das previsões tecnológicas com dados sobre as necessidades futuras, probabilidades de sucesso e níveis de fundos potenciais.

Tópicos: — The systems approach to corporate planning

- Factors in establishing corporate goals
- Defining corporate goals
- Corporate deficiency analysis
- Defining the corporate requirements
- Translation to technical requirements
- Integrating company objectives with R&D planning
- Federal R&D policy
- Measuring research effectiveness
- Creativity and technology change
- Conclusion

Língua usada: inglês

Inscrição: US \$260

Secretaria: Technology Forecasting Institute, Inc.
150, Fifth Avenue
New York, New York 10 011, U. S. A.

Título: Non-Destructive Testing and Quality Assurance

Local e data: Hotel Intercontinental, Genebra, Suíça, 17 e 18 de Abril de 1969

Descrição: Este curso tem por fim demonstrar as potencialidades desta tecnologia, para uso dentro das suas próprias operações e para o desenvolvimento de novos tipos de instrumentos.

Tópicos: — Introduction to nondestructive testing

- Discussion of the basic principles of the various methods
- Application of methods discussed in II to specific problems
- Discussion of problems of special interest to participants
- The future of nondestructive testing
- Nondestructive testing and management

Língua usada: inglês

Inscrição: US \$160

Secretaria: Technology Institute, Inc.
150, Fifth Avenue
New York, New York 10 011, U. S. A.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

ILMAC 68

Conforme anunciado, realizou-se de 9 a 14 de Setembro de 1968 o 4.º Salão Internacional de Técnica de Laboratório e de Medidas, da Engenharia Química e Automatização em Química. Este Salão, que foi apresentado na Foire Suisse d'Echantillons, em Basileia, manteve a linha de sucessos das manifestações precedentes, em 1959, 1962 e 1966, tendo a sua área aumentado e também o número de visitantes, que ultrapassou 23 000.

Os expositores e os visitantes declararam-se muito satisfeitos com os resultados obtidos.

Cerca de 1 200 participantes de 24 países seguiram com muito interesse o 2.º Congresso Suíço de Química, que foi organizado em conjunto com o Salão e com a colaboração de 8 organizações profissionais suíças, constando de vários ciclos de conferências sobre temas dos respectivos campos de actividade. A 5.ª ILMAC será organizada no Outono de 1971, em Basileia, também acompanhada de jornadas científicas

1968 EASTERN ANALYTICAL SYMPOSIUM AND INSTRUMENT EXHIBIT

Nova Iorque, 13, 14 e 15 de Novembro de 1968

Esta importante manifestação, patrocinada pela American Chemical Society, Society for Applied Spectroscopy e American Microchemical Society, constituída por um Simpósio sobre campos do maior interesse para analistas de instrumentos, químicos e espectroscopistas, com incidência nos mais recentes aperfeiçoamentos nestas especialidades e assuntos relacionados, e de uma exposição dos mais recentes aparelhos científicos, com 89 expositores especializados.

Os temas das conferências apresentadas no Simpósio foram:

- Computers in analytical chemistry.
- Diffuse and internal reflectance spectroscopy.
- Techniques of biomedical analysis.

- NMR spectroscopy of C¹³, Li⁷, and Al²⁷.
- Workshop in electroanalytical chemistry.
- Computers in analytical chemistry.
- Analysis in carcinogenesis.
- Analysis of small particles.
- Instrumental analysis of flavors and aromas.
- Workshop in electroanalytical chemistry.
- Improvements in selectivity and sensitivity of flame methods.
- Reaction gas chromatography.
- Analytical methods in toxicology.
- Identification of reaction intermediates at electrode surfaces.
- Application of computers to automated emission spectroscopy.
- Improvements in selectivity and sensitivity of flame methods.
- Surface structure and composition by low energy electron techniques.
- Identification of reaction intermediates at electrode surfaces.
- Optical rotatory dispersion and circular dichroism.
- Element selective detectors for gas chromatography.
- Quantitative analysis of solids by mass spectrometry.
- Liquid chromatography — An overview.
- Laser Raman spectroscopy.
- Newer methods of polymer fractionation and analysis.
- Ionization techniques in mass spectrometry.
- Liquid chromatography — An overview.
- Energy dispersion in X-ray analysis.
- Infrared interference spectroscopy.

Realizaram-se também várias demonstrações de introdução básica aos métodos electroanalíticos.

Mais informações sobre esta manifestação podem ser pedidas a:

Louis M. Brancone
Publicity Chairman
Dederle Laboratories Division, American Cyanamid Company
Pearl River, N. Y. 10 965

PIPING ENGINEERING IN THE CHEMICAL INDUSTRY

«Haus der Technik», Essen, 22 de Novembro de 1968

A segunda reunião desta série efectuou-se em Essen, organizada pelo Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG), de colaboração com Haus der Technik e. v. e teve o seguinte programa:

- 1 — Laws, regulations and standards for pipelines within chemical plants
pelo Eng.º Dipl. R. N. Zollinger, do German Standards Committee, Colónia
- 2 — Pipelines in the chemical industry: examples of damages and measures for the prevention of damages
pelo Eng.º Dr. H. Spähn, do Badische Anilin & Soda Fabrik AG, Ludwigshafen
- 3 — Arrangement and operation of blowdown systems
pelo Eng.º H. Glomm, da John Zink GmbH, Francfort

- 4 — Designing and installation of pipelines in heat transfer plants
pelo Eng.º Dr. R. Dieterich, Thyssen Rohrleitungsbau GmbH, Dusseldorf
- 5 — Fittings in heat transfer plants
pelo Eng.º Dipl. Dr. Starke e Eng.º V. Stichler, da Armaturenfabrik Jos. Strack GmbH, Troisdorf/Colónia
- 6 — Operation of a heat transfer circuit
pelo Eng.º Dipl. E. Gause, da Chemische Werke Hüls AG, Marl

Houve discussão destes assuntos no fim de cada conferência.

Quaisquer esclarecimentos sobre esta reunião podem ser pedidos a:
Dipl. Ing. Chr. Isting, Director, Chemische Werke Hüls AG, Marl.

INEL 69

Basileia, 4 a 8 de Março de 1969

A 4.ª Exposição Internacional de Electrónica Industrial, INEL 69, foi ainda mais importante que as anteriores, ocupando uma área de 9 000 m² (a área ocupada em 1967 foi de 8 640 m²) na Feira das Indústrias da Suíça, tendo estado em exposição fabricantes de 17 países dos mais representativos neste campo da indústria, que apresentaram componentes, equipamento de medida, equipamento de *contrôle* e automação, energia electrónica, comunicações, equipamento para fabrico de produtos electrónicos, literatura técnica, etc.

Enquanto esta Exposição se manteve aberta, funcionou uma linha de fabrico que, à vista dos visitantes, produzia diferentes produtos electrónicos industriais com aplicação prática imediata. A instalação completa, com fornecimento do produto base, produto intermédio, estações de trabalho, etc., tinha mais de 100 m de comprimento, ocupando uma superfície de 850 m², e produziu cerca de 5 000 placas de montagem de diferentes formas e dimensões, além de outras peças.

Não sòmente por esta interessante iniciativa, mas também pelo alto nível geral com que se apresentou, a INEL 69 foi bem representativa da situação e das tendências actuais neste ramo industrial.

Quaisquer informações referentes a estas exposições podem ser pedidas a:

Sekretariat INEL 69, CH-4000 Basel 21, Suíça

EXPOSIÇÃO LABEX INTERNACIONAL

Londres, 25 a 29 de Março de 1969

Nesta exposição serão apresentados os produtos de mais de 400 fabricantes de instrumentos, aparelhos e equipamento científico e de laboratório, assim como produtos de consumo corrente para laboratório, pelos respectivos fabricantes ou seus

distribuidores em Inglaterra, em 180 *stands*, ocupando cerca de 18 000 m².

Serão apresentados na LABEX, a maior exposição especializada na Europa, os mais recentes progressos no campo laboratorial.

Simultaneamente com a exposição serão efectuadas conferências, com os títulos que apresentamos a seguir, e discussões de assuntos altamente especializados, cujos pormenores serão apresentados oportunamente:

- Organic constituents of ancient rocks
- Biochemistry of bacterial cell walls
- Ultrashort laser pulses — generation and applications
- New approaches to cancer chemotherapy
- Technique aspects of carbohydrates
- Low temperature survival of cells and tissues
- Microbiological standards for foods
- The strategic diamond

Para mais informações, consultar:

U. T. P. Exhibitions Ltd., Racquet Court, Fleet Street, London, E. C. 4., Inglaterra.

ECONOMICS AND OPTIMISATION IN PROCESS INDUSTRIES

Haifa, 7 de Abril de 1969

Durante a 5.^a Reunião Anual do Israel Institute of Chemical Engineers, será discutido o tema «Economia e optimização nas indústrias processuais».

Poderão ser fornecidas informações pormenorizadas sobre esta manifestação pelo:

Israel Institute of Chemical Engineers, Technion City, Haifa, Israel.

MECANISMOS DA CORROSÃO NOS E PELOS SAIS FUNDIDOS

Düsseldorf, 10 e 11 de Abril de 1969

Sob o título em referência e na data e local indicados, realizar-se-á uma conferência que será a 48.^a manifestação da Federação Europeia da Corrosão, organizada pelo seu grupo de trabalho «Corrosão pelos Gases Quentes e Produtos da Corrosão». O fim principal desta conferência é promover uma discussão pormenorizada dos resultados obtidos recentemente na investigação fundamental e no conhecimento prático tecnológico deste campo.

As línguas oficiais são o alemão, inglês e francês, com tradução simultânea.

Solicita-se a colaboração dos especialistas no assunto.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Postfach 8209, 4-Düsseldorf 1, BRD.

FEIRA DAS INDÚSTRIAS SUÍÇA

Basileia, 12 a 22 de Abril de 1969

Realiza-se este ano, mais uma vez, esta Feira, que começou em 1917 e prossegue anualmente cada vez com mais desenvolvimento.

Espera-se a comparência de 2 600 expositores, vindos de todos os locais da Suíça e representando as mais variadas actividades, que nos 170 000 m² se reunirão em 27 grupos profissionais. A gama da produção de um país, e sobretudo quando este é orientado para a exportação, como a Suíça, é das mais variadas, razão por que existe uma amostragem que se adapta em cada Feira ao estado anual de desenvolvimento de todos os ramos da economia.

Deste modo, todas as condições para uma boa apreciação da produção industrial suíça se reúnem nesta Feira.

III EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DA QUÍMICA E XX CONGRESSO INTERNACIONAL «JORNADAS DE QUÍMICA 1969»

Milão, 17 a 25 de Maio de 1969

Esta dupla manifestação, que será efectuada nas instalações da Feira de Milão, é organizada pela Lombarda da Sociedade de Química Italiana e associação Italiana de Engenharia Química, sob os auspícios da FAST (Federação das Associações Científicas e Técnicas).

A Exposição será consagrada à investificação científica e industrial, aparelhos e instrumentos de laboratório, tecnologia química e projectos de realizações industriais, produção, acondicionamento e embalagem, borracha, matérias e fibras sintéticas, assim como máquinas e aparelhos para ciência e indústria nucleares.

Os expositores são estimulados a realizar conferências técnicas para ilustrar as suas produções.

O Congresso tratará um assunto de grande interesse: Catálise industrial.

O programa do Congresso está assim estavelecido:

- Catalisadores à base de crivos moleculares;
- Influência dos suportes orgânicos e inorgânicos sobre a catálise heterogénea; catalisadores orgânicos poliméricos;
- Evolução recente no domínio da catálise homogénea;
- Técnicas de estudo dos fenómenos de superfície na catálise e dos catalisadores heterogéneos;
- Métodos de elaboração dos dados cinéticos e critérios de desenvolvimento racional dos processos químicos;
- Exemplos de estudo das reacções catalíticas de interesse industrial.

Para mais informações sobre este assunto, dirigir-se a:

FAST (Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche) Piazzale Rodolfo Morandi, 2 — 20 121, Milano, Itália.

