Rubem Dantas

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO ÓLEO DE GIRASSOL DO RIO GRANDE DO SUL

Sua digestibilidade, *in vitro*, comparada aos demais óleos alimentícios

Pôrto Alegre — 1941

RUBEM GREEN RIBEIRO DANTAS
FARMACÊUTICO-QUÍMICO
Ex-assistente da Cadeira de Química Toxicológica e Bromatológica da Faculdade de Medicina de Pôrto Alegre

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO ÓLEO DE GIRASSOL DO RIO GRANDE DO SUL

Sua digestibilidade, in vitro, comparada aos demais óleos alimentícios

Tese de concurso à livre docência da Cadeira de Química Toxicológica e Bromatológica, do curso de Farmácia da Faculdade de Medicina da Universidade do Rio Grande do Sul

Pôrto Alegre — 1941

Oficinas gráficas do Instituto Técnico Profissional do Rio Grande do Sul

Bib.Fac.Med.UFRGS
T-0260
Contribuicao ao estudo do oleo

Êste trabalho é dedicado

a meus pais

à minha noiva

a meus irmãos.

PREFÁCIO

Tivemos dois objetivos ao executar êste trabalho.

O primeiro, foi o de satisfazer uma exigência regulamentar da Faculdade de Medicina de Pôrto Alegre.

O outro, o contribuir de alguma maneira para o desenvolvimento de uma indústria que pode favorecer bastante a economia nacional, e a curiosidade de comparar os nossos produtos, sempre depreciados, com o que vem do estrangeiro.

Em princípio, estamos satisfeitos de ter feito algo. Entretanto, a falta de bibliografia especializada e atualizada nos entravou, de algum modo, o desenvolvimento do assunto escolhido.

Êste motivo, acrescido da exiguidade de tempo para um trabalho completo, obrigou-nos a excluir certos detalhes e ensaios comuns em análises de óleos vegetais.

Assim, apresentamos somente o que julgamos essencial, incumbindo-nos desta tarefa em trabalho futuro.

Enfim, queremos deixar aquí expressa, da maneira mais sincera, a nossa gratidão a todos que, de qualquer modo, nos ajudaram a pôr têrmo a êste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

ASSOCIATION OF AGRICULTURAL CHEMISTS (A. O. A. C.) — Methods of Analysis. 5.ª Edição. (1940).

ARTHUS, (M.) — Compêndio de Química Fisiológica. 2.ª Edição Espanhola. (1927). Salvat Editores, S. A. Barcelona.

ASTRADA, (I.) — Apuntes de Farmacognosia. Vol. 2.º. (1924). Etchegoyen S. Monti. B. Ayres.

BERTINO, (J.) — A indústria de óleos vegetais e seus problemas. Instituto de Óleos. Diretoria de Estatística da Produção. Secção de Publicidade. (1936).

CALVET, (E.) — Química General. Vol. 2.º. Química Orgânica, compostos acíclicos. (1930). Salvat Editores, S. A. Barcelona.

CAMERON, (A. T.) — Manual de Bioquímica. Tradução da 2.ª edição Inglesa. (1932). Manuel Marín. Barcelona.

CASTRO, (J.) — O problema da alimentação no Brasil. Coleção Brasiliana, série V, vol. 29. Companhia Editora Nacional. (1934).

ENGLER-GILG. — Syllabus der Planzenfamilien. (1924). Berlin.

GLEY, (E.) — Traité Elementaire de Physiologie. Tomo 1.º. 7.ª Edição. (1928). J.-B. Baillière et Fils. Paris.

HEDON, (E.) — Precis de Physiologie. 10.ª Edição. (1929). Octave Doin. Paris.

KLING, (A.) — Méthodes actuelles d'expertises employées au Laboratoire Municipal de Paris. (1923). Dunot. Paris.

LEWKOWITSCH, (J.) — Technologie et analyse chimiques des Huiles, Graisses et Cires. Tomo 2.º. Tradução francesa. (1909). H. Dunot et E. Pinat. Paris.

MOLINARI, (H.) — Química General y Aplicada a la Industria. Tomo 1.º. Química Orgânica. 2.ª Edição Espanhola. (1922). Gustavo Gili. Barcelona.

RETOVSKY, (R.) — Bulletin de la Societè de Chimie Bilogique de France. Tomo 17, pág. 1614. (1935).

REVISTA AGRONÔMICA — Órgão do Sindicato Agronômico do Rio Grande do Sul. Ano III, Setembro, n.º 33. (1939).

ROGER, (G. H.) e BINET, (L.) — Traité de Physiologie Normale et Pathologique. Tomo II — Alimentation et Digestion. (1931). Masson & Cie. Paris.

RONDONI, (P.) — Compêndio de Bioquímica. 3.ª Edição Espanhola, tradução da 2.ª Edição Italiana. (1932). Labor, S. A. Barcelona.

TAVARES, (T.) — Química Bromatológica. (1939). F. Briguiet & Cia. Rio de Janeiro.

ULLMANN, (F.) — Enciclopédia de Química Industrial. Vol. 5.º. (1932). Gustavo Gili. Barcelona.

VILLAVECCHIA, (V.) — Tratado de Química Analítica Aplicada. Tradução Espanhola. (1935). Gustavo Gili. Barcelona.

VILLIERS, (A.), COLLIN, (E.) e FAYOLLE, (M.) — Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires. Vol. IV — Aliments gras. 2.ª Edição. (1911). Octave Doin et Fils. Paris.

WATTIEZ, (N.) e STERNON, (F.) — Eléments de Chimie Végétale. (1935). Masson & Cie. Paris.

WINTON, (A.) — Structure and Composition of Foods. Vol. I — Cereals, Nuts and Oil Seeds. John Wiley & Sons, Inc. New York.

SUMÁRIO

Capítulo I

PÁG.

Generalidades sôbre as matérias graxas. 11
Os óleos graxos na alimentação. — Alimentos. — Digestão.
Valor alimentício. 19

Capítulo II

O girassol. — Posição sistemática. — Origem. — Aproveitamento. 23
O óleo de girassol. Estudo comparado. 27
Constantes físicas e químicas: 33
Pêso específico, índice refratométrico. Índice de saponificação e índice de iodo. 43

Capítulo III

Prova de digestibilidade, in vitro, comparada. 45
Valor calorimétrico do óleo de girassol. 52

Conclusões 55

Capítulo I

GENERALIDADES SÔBRE AS MATÉRIAS GRAXAS

As matérias graxas são substâncias untuosas ao tato, com cheiro e gôsto característicos segundo a origem, e inodoras e insípidas quando puras; dão uma mancha indelével e transparente no papel.

Sob o ponto de vista químico, as graxas naturais são misturas de glicerídios, simples ou mistos, de reação neutra, que tomam o aspecto sólido, líquido ou pastoso, conforme a quantidade de Trioleína, Tripalmitina e Triestearina, sendo que a mescla das duas últimas é chamada — Margarina.

Os glicerídios que formam as gorduras, tanto animais como vegetais resultam da esterificação ou substituição dos oxidrilos ou radicais alcoólicos — O H — com eliminação de uma molécula de H^2O da glicerina por radicais de ácidos graxos monobásicos, de pêso molecular elevado, saturados ou não.

Na natureza existem somente Triglicerídios, isto é, glicerídios, nos quais estão esterificados os três oxidrilos, da glicerina como seriam:

TRIOLEÍNA ——————

$$\begin{array}{l} CH^2 - C^{18}H^{33}O^2 \\ CH - C^{18}H^{33}O^2 \\ CH^2 - C^{18}H^{33}O^2 \end{array}$$

TRIPALMITINA ——————

$$\begin{array}{l} CH^2 - C^{16}H^{31}O^2 \\ CH - C^{16}H^{31}O^2 \\ CH^2 - C^{16}H^{31}O^2 \end{array}$$

que nos dão idéia do que seja um glicerídio simples, isto é, formado com uma única espécie de ácido graxo.

Os glicerídios mistos possuem em sua molécula radicais ácidos graxos diferentes, como a:

PALMITO-DIESTEARINA —— $C\,H^2 - C^{16}\,H^{31}\,O^2$
$C\,H - C^{18}\,H^{35}\,O^2$
$C\,H^2 - C^{18}\,H^{35}\,O^2$

Foi por algum tempo, admitido, conforme os trabalhos de Rimer e Will, que existisse um diglicerídio natural — a Dierucina — no óleo de colza.

Trabalhos ulteriores provaram que esta não existia no óleo purificado, pois, devia tratar-se de uma alteração.

No presente trabalho nos interessam, particularmente, as matérias graxas chamadas óleos ou azeites, substâncias estas que contêm maior porcentagem de Trioleina, tendo por isso consistência líquida.

Os azeites são de origem animal ou vegetal. Procuraremos ocupar-nos somente dos últimos.

Êstes, além de possuirem como tôda a gordura, esteres da glicerina, têm ainda no insaponificável substâncias odoríferas, esterinas e vitaminas, entre as quais predomina o caroteno beta reconhecido como provitamina A, assim como outras espécies de carotenoides, os quais, em presença de ácidos graxos não saturados, estabelecem um sistema de óxido-redução, funcionando como receptores do H, provindo da deshidrogenação natural daqueles ácidos, segundo Fodor e Schoenfeld.

Em absoluto estado de pureza, os óleos vegetais não possuem côr, e o seu aspecto e consistência dependem da temperatura em que são examinados.

São substâncias menos densas do que a água, indo seu pêso específico de 0,900 a 0,980.

Citamos entre êstes limites a graxa humana, que possue densidade de 0,9030 e é tida como uma das mais

leves; e entre as mais densas, o óleo de palma e o de sésamo, cujas densidades chegam até 0,9760.

Uma das características dos óleos vegetais é o seu endurecimento pela baixa temperatura, fato êste mais acentuado nos óleos ricos em Triestearina.

Segundo o espectro que apresentam, dividem-se os óleos em 4 categorias, fenômeno êste comprovado por Dumer e Thibaut.

Em primeiro lugar citaram êstes autores os óleos que dão o espectro da clorofila: manchas de absorção no vermelho, azul e violeta — óleos de oliva, cânhamo.

Em segundo lugar, os que não possuem espectro — óleos de amêndoas.

Em terceiro lugar — óleos que apresentam bandas de absorção em tôdas as côres do espectro — óleos de colza, mustarda.

Em quarto lugar, acham-se os azeites, que absorvem tôdas as radiações do espectro, deixando, entretanto, que se percebam as faixas da clorofila — óleo de amendoim.

Possuem ainda os óleos poder refringente variável, podendo mesmo, com esta característica, verificar-se o estado de pureza, motivo por que está incluida entre as constantes físicas dos óleos.

Nestes caracteres físicos incluimos a sua solubilidade em quasi todos os dissolventes neutros, com exceção da água e do alcool a frio; e o seu poder de dissolução para com os alcaloides, e pequenas quantidades de P e S.

Entre os caracteres químicos, podemos citar como os mais importantes aqueles que caracterizam as constantes químicas, como sejam:

— acidez — que é nula para os óleos puros e varia segundo o método de fabricação e conservação.

Favorece a acidez dos óleos a rancificação, que, segundo Villon, é produzida pelo Oleorum Miclodus com fixação de oxigênio do ar.

O poder de saturação, que varia segundo os ácidos graxos que formam os glicerídios.

Esta propriedade é verificada pelos halogênios — Cloro-Bromo-Iodo — cuja absorção é maior para os triglicerídios de ácidos não saturados.

Nesta ação há formação de glicerídios halogenados, conservando a consistência líquida.

Os ácidos graxos não saturados fixam também o oxigênio do ar, ou sofrem a ação do Ozônio, solidificando-se pelo rompimento das ligações duplas que possuem, ação esta semelhante à dos halogênios.

Êste fenômeno é, talvez, a mais importante característica para as matérias graxas, quer pelo valor energético da graxa na economia animal, quer no reino vegetal, pois os ácidos graxos não saturados formam um verdadeiro sistema de respiração (redox) com os carotenoides, fato êste observado por R. Retovsky no óleo de girassol, e em geral estudado por vários autores, devendo, entretanto, ser minuciosamente explicado.

Além disso, dá aos óleos as mais diversas aplicações e os divide em óleos não sicativos — aqueles que possuem somente glicerídios de ácidos saturados;
semi-sicativos — os que possuem ácidos graxos não saturados em pequena quantidade; e
sicativos — aqueles que possuem glicerídios com radicais de ácidos não saturados em quantidade elevada.

As propriedades dêstes óleos se devem aos ácidos graxos que seus glicerídios encerram.

Damos a seguir uma tábua dos principais ácidos gordurosos das matérias graxas naturais, apresentada em 1935, por U. Wattiez e F. Sternom, no seu Compêndio de Química vegetal:

I — ÁCIDOS GRAXOS MONOBÁSICOS $C^n H^{2n} O^2$

Acético (n = 2) $C^2 H^4 O^2$
Propiônico (n = 3) $C^3 H^6 O^2$
Butírico (n = 4) $C^4 H^8 O^2$

Isovaleriânico (n = 5) $C^5 H^{10} O^2$
Capróico (n = 6) $C^6 H^{12} O^2$
Caprílico (n = 8) $C^8 H^{16} O^2$
Cáprico (n = 10) $C^{10} H^{20} O^2$
Láurico (n = 12) $C^{12} H^{24} O^2$
Mirístico (n = 14) $C^{14} H^{28} O^2$
Palmítico (n = 16) $C^{16} H^{32} O^2$
Esteárico (n = 18) $C^{18} H^{36} O^2$
Araquídico (n = 20) $C^{20} H^{40} O^2$
Lignocérico (n = 24) $C^{24} H^{48} O^2$
Cerótico (n = 25) $C^{25} H^{50} O^2$
Melíssico (n = 31) $C^{31} H^{62} O^2$
Laceróico (n = 32) $C^{32} H^{64} O^2$

II — ÁCIDOS NÃO SATURADOS

1. Monoetênicos: com uma ligação dupla: $C^n H^{2n-2} O^2$

Crotônico (n = 4) $C^4 H^6 O^2$
Tíglico (n = 5) $C^5 H^8 O^2$
Nonilênico (n = 9) $C^9 H^{16} O^2$
Moríngico (n = 14) $C^{14} H^{26} O^2$
Hipogéico (n = 16) $C^{16} H^{30} O^2$
Oléico (n = 18) $C^{18} H^{34} O^2$
Gadoléico (n = 20) $C^{20} H^{38} O^2$
Erúcico (n = 22) $C^{22} H^{42} O^2$

2. Dietênicos: com duas ligações duplas: $C^n H^{2n-4} O^2$

Linoléico ou linólico (n = 18) $C^{18} H^{32} O^2$

3. Trietênicos: com três ligações duplas: $C^n H^{2n-8} O^2$

Linolênico (n = 18) $C^{18} H^{30} O^2$

4. Tetraetênicos: com quatro ligação duplas: $C^n H^{2n-8} O^2$

Terápico (n = 16) $C^{16} H^{24} O^2$
Araquidônico (n = 20) $C^{20} H^{32} O^2$

III — HIDROXIÁCIDOS NÃO SATURADOS:
$C^n H^{2n-2} O^3$

Ricinoléico (n = 18) $C^{18} H^{34} O^3$

IV — ÁCIDOS CICLOPENTÊNICOS

Hidnocárpico $C^{16} H^{28} O^2$
Chaulmoogrico $C^{18} H^{32} O^2$

V — ÁCIDOS SATURADOS BIBÁSICOS:
$C^n H^{2n-2} O^4$

Japânico (n = 22) $C^{22} H^{42} O^4$
Tápsico (n = 16) $C^{18} H^{36} O^4$

Estas séries podem ser caracterizadas pelos principais índices físicos e químicos dos lipídios.

Assim, para substâncias que contenham os primeiros ácidos da série saturada, terá grande valor o índice de Reichert - Meissl - Polenske, por serem voláteis; o índice de Koettstorfer, ou saponificação, será alto para êstes ácidos, por terem número pequeno de átomos de carbono.

O índice de refração será menor, por não conterem êstes ácidos, em suas cadeias de carbono, laços etilênicos.

Os últimos ácidos desta série formam glicerídios dos óleos não sicativos.

Na segunda série, começa a ter valor o índice de iodo, o índice de refração e diminuem sensivelmente o índice de saponificação e de R. M. Polenske.

O pêso específico também é maior nas últimas séries, porque aumenta na fórmula o número de átomos de carbono.

Para as séries seguintes, observa-se o mesmo critério.

E' portanto, de grande valor no estudo dos óleos a análise por meio de índices físicos e químicos.

Podem citar-se vários outros índices cujo valor, porém, é secundário, segundo Lewkowitsch. Entre êstes, está o índice de acetílio, o número de acidez e a porcentagem do insaponificável, além do índice de Maumené que caiu no desuso.

Os índices não só têm importância na classificação química das substâncias gordurosas, como também um conjunto dêles caracteriza cada uma em particular. Kling diz que, a-pesar-de das pequenas oscilações que possam sofrer, êles podem ser considerados como constantes físicas e químicas, permitindo até a identificação de falsificações.

Outra maneira de reconhecer-se um determinado óleo consiste no ensaio por meio de reações cromáticas, que êle pode fornecer em presença de vários reativos, como ácidos, álcalis e sais diversos. Umas caracterizam determinados grupos de óleos, outras são específicas para cada um.

Entre as reações de grupo podem ser citadas como principais: a de Heydenreich, Hauchecorne, Bellier, Massie e Behrens.

Entre as reações específicas, figura em primeiro lugar por sua sensibilidade, a de Halphen, para o óleo de algodão; segue-se a de Blarez, para o óleo de amendoim e a de Villavecchia para o óleo de sésamo.

OS ÓLEOS GRAXOS NA ALIMENTAÇÃO

Tanto os óleos graxos, como tôdas as graxas em geral, são substâncias necessárias à nutrição, quer, pelo número de calorias que fornecem ao organismo, quer, como substractum de lipídios fosforados e vitaminas.

Os estudos do poder energético dos alimentos datam das experiências de Lavoisier e Laplace e se firmaram com a síntese da uréia, fora do organismo vivo, feita por Woehler. Acresce-se a estas experiências a lei da conservação de energia de Mayer e Helmholtz, que Rubner, aplicando ao ser vivo, demonstrou ser, matematicamente, verdadeira.

Foram assim os fenômenos vitais incluidos no grupo dos fenômenos naturais, que, em linhas gerais, se resumem em transformações sucessivas de energia e matéria. Ficou então estabelecido que os alimentos, ou são construtivos e plásticos, ou valem pelo seu poder bionergético, dando origem aos dois fenômenos principais da vida — Catabolismo e Anabolismo —; num a desintegração da matéria química e libertação de energia — noutro a síntese com absorção e armazenamento de energia.

As substâncias alimentares foram nesta época divididas em três grandes grupos:

Proteínas, hidratos de carbono e gorduras.

Os observadores não tardaram a convencer-se da existência de um "indeterminado alimentar", pois as misturas artificiais dos três alimentos principais, embora em proporções ótimas para conservar a vida, provocavam no ser vivo determinados estados patológicos,

fato êste que não era observado com alimentos naturais. Os estudos se sucederam neste sentido até a descoberta de fatores até então desconhecidos que, agindo em doses mínimas, se tornam indispensáveis a determinados atos da vida celular, — aos quais Funk chamou Vitaminas.

Os alimentos, então, diferenciaram-se, em seu valor fisiológico, sob três aspectos principais — valor energético, plástico e regulador da nutrição, aos quais Mac Lester e Schermam juntaram mais os seguintes fatores secundários: valor de saciedade, valor volumétrico, digestibilidade, condição econômica individual e custo do alimento.

Quanto à constituição química, os alimentos dividem-se em dois grandes grupos: — orgânicos — albuminas, hidratos de carbono, matérias graxas, vitaminas; e inorgânicos — água e sais minerais.

Vemos, então, o grande grupo das matérias graxas colocado entre as três principais fontes de energia e reconstrução do organismo.

Êste grupo nos interessa, sobremaneira, pois a êle pertencem os óleos vegetais, um dos quais é objeto de nosso estudo — o óleo de Girassol.

Cabe, porém, à Fisiologia fixar qual o valor nutritivo e quais as proporções ótimas, em que êles devem entrar na ração alimentar habitual.

Fazemos, entretanto, algumas considerações gerais, pois que, êste assunto está intimamente ligado à química-bromatológica ressalvando, contudo, nossa condição de curiosos no assunto.

Em primeiro lugar, passaremos em revista o trajeto percorrido pelas substâncias graxas no tubo digestivo, falando depois sôbre o seu destino no organismo.

O suco salivar não tem ação nenhuma sôbre elas.

O suco gástrico, não age sinão pela lípase intestinal que reflue do intestino. Êste ataque, porém, é mí-