

Departamento de Química Orgânica e Biológica
Prof. Dr. D. Fonseca Ribeiro

OXIDAÇÃO DE GLICOSE NA SUPERFÍCIE DE ADSORVENTES (*)

POR

D. Fonseca Ribeiro

Com 1 estampa

O estudo dos fenômenos das oxidações intra-orgânicas, capazes de conseguir a combustão das substâncias levadas ao seio dos tecidos, vencendo de forma notável a resistência química apresentada pelos diferentes corpos, aos processos de decomposição, suscitou, como se sabe, o aparecimento de várias teorias como são aquelas da ativação do oxigênio (BACH e CHODAT) com a subespécie criada por WARBURG, e da ativação do hidrogênio emitida por WIELAND e a teoria conciliatória de KEILIN, DIXON e THUNBERG.

OTTO WARBURG, em apóio de sua hipótese, criou um modelo artificial de respiração celular, oriundo de uma observação de FREUNDLICH, em que foi possível reproduzir a combustão de determinados corpos, (ácido oxálico, cistina e alguns outros amino-ácidos), em baixa temperatura e num tipo capaz de ser referido ao processo de combustão intraorgânica.

De fato, a passagem de uma corrente de ar atmosférico livre de CO_2 , em uma suspensão de carvão animal em soluto de ácido oxálico ⁽¹⁾ e a 50°C , determina aparecimento rápido de gaz carbônico revelável por intermédio de barita e que só pode ser atribuído ao desdobramento do COOH-COOH em 2CO_2 e H_2 , este se combinando com o oxigênio do ar para formação de água.

Eis como WARBURG ⁽²⁾ procurou explicar a essência do fenômeno.

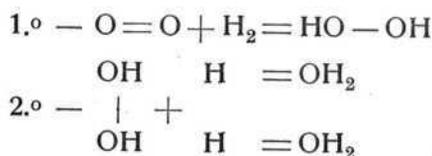
As partículas de carvão, atuando como no organismo agem as células, adsorvem o ácido oxálico oferecendo uma ampla superfície dêste corpo ao agente oxidativo (O_2) potenciado pela ação catalítica do ferro normalmente existente no carvão animal (de preferência carvão de sangue). O ferro atua por um mecanismo de alternada transformação em ferro bivalente, com capacidade de fixação de oxigênio e ferro de valência mais elevada, oxidante, com propriedades de ceder oxigênio atômico ao substrato orgânico e que se pode representar respectivamente por Fe^{++} e Fe^{+++} . Agindo com carvão sem ou quasi sem ferro, (carvão de sacarose) o processo de combustão já di-

(*) Comunicação feita no 3.º congresso Sul-Americano de Química, Rio-S. Paulo 7-15.VII.1937.

minue a semelhança com o processo fisiológico pois torna-se insensível á acção inibidora do ácido cianídrico. Este veneno das oxidações intra-orgánicas, para WARBURG, seria capaz de formar na superfície das células um composto de ferro incapaz de oxiredução com o que esse metal seria afastado da reacção, não mais agindo como transportador de oxigênio no sistema físico-químico que pode ser considerado como um fermento respiratório.

De acôrdo com a teoria da ativação do hidrogênio, outra seria a hipótese a ser formulada, como explica WIELAND:

O agente catalítico no processo seria o proprio carvão animal que, pela adsorção do ácido oxálico liga as suas partículas a moléculas do ácido, por intermédio de valências accessorias, labilizando as ligações inter-atômicas de fórmula a permitir libertação de hidrogênio e consequente formação de água de acôrdo com as equações seguintes:



Segundo a concepção de WIELAND, o poder impiedente do ácido cianídrico, no processo de combustão, deveria ser representado por um efeito anti-catalásico de fórmula a não permitir desdobramento do H_2O_2 , formado, o que encontra apóio no conhecido fato da extraordinária sensibilidade das catálases ante a acção inibidora do HCN. Entretanto, é geralmente admitido que o HCN possa ter também acção impiedente sobre a deshidrogenação do m-dinitrobenzol, onde não existe formação de H_2O_2 ⁽³⁾ e onde portanto sua acção não poderia ser tida como anti-catalásica. E' este um sério argumento á concepção de WIELAND e de nosso lado podemos também observar que a queima do ácido oxálico se realiza mesmo em presença de um excesso de H_2O_2 ainda revelavel pelo text da peroxidase, conforme determinamos, depois de finda a combustão. Longe está, portanto, o fenômeno, de ter uma explicação razoavel, não passivel de crítica.

Estudando o assunto resolvemos, preliminarmente, repetir as provas de WARBURG para a combustão do ácido oxálico. O aparelho que empregamos é o representado na estampa anexa, cuja interpretação é facil: uma bomba de vácuo faz passar pelo sistema uma corrente de ar atmosférico que abandona o CO_2 no tubo em U provido de cal sodada; o recipiente imediato, carregado com água de barita, funciona como testemunho do expurgo do gaz carbônico e a mistura de azoto e oxigênio vae borbulhar no frasco de Kitasato onde está o conjunto

que realiza o tipo de respiração celular; o CO_2 que aí se produz fica retido na última porção do aparelho cujo recipiente contém água de barita. Preliminarmente carrega-se o Kitasato (mantido em B. M. a 50°C .) com suspensão de carvão animal, livre de carbonatos, em água destilada e deixa-se por algum tempo (cêrca de 30 minutos) o aparelho funcionando para expurgo de todo CO_2 contido no sistema e adsorvido no carvão. Substitue-se a barita do frasco coletor de CO_2 e junta-se ao Kitasato, por intermédio do funil separador, uma solução aquosa de ácido oxálico. Dentro de poucos minutos a intensa turvação da barita acusa evidente desprendimento de gaz carbônico e portanto queima do ácido oxálico.

Muito embora a combustão do ácido oxálico e de alguns aminoácidos, conseguida por WARBURG, houvesse permitido um novo rumo ao estudo das oxidações intra-orgânicas, não se conseguira ainda maior analogia com os processos vitais, realizando «in vitro» a queima da glicose, o combustível primordial do ser vivo. De toda a literatura que nos foi dado consultar, nenhuma referência encontramos que permitisse concluir sobre a existência de qualquer experimentação satisfatória nesse sentido. A proposito diz RONDONI (4) que as oxidações «com o carvão tem um valor parcial», pois que «não se realizam com substâncias de importância biológica elevada, ou o fazem por um mecanismo diferente (assúcares), enquanto que sofrem uma boa oxidação as substâncias que ao contrario, o organismo oxida com dificuldade». S. J. THANNHAUSER (5) expressa a mesma opinião quando diz: — «além dos substratos já consignados», etc., «não é possível conseguir por meio do ferro uma catalise oxidativa nem da glicose, nem dos ácidos graxos».

De fato, experimentamos, dentro do mesmo modelo de aparelho descrito, processar a queima da glicose, como era feita para o ácido oxálico: negativo foi o resultado. Outro monossacarídeo, (levulose) não nos proporcionou melhor êxito. Tentamos em seguida os glúcidos mais complexos, de início os dissacarídeos (lactose, sacarose e maltose), e depois o amido e a dextrina não logrando diferente sorte. Ora, em nossas pesquisas, começámos por usar, como é de se prever, os glucídios existentes no laboratório e ocorreu-nos então a idéia da conhecida possibilidade da existência de fórmulas estáveis e instáveis dos sacarídeos.

Em realidade, as recentes investigações de HAWORTH (6) e colaboradores, TOLLENS, BRIDEL (7), IRVINE, HUDSON, etc., demonstraram que em variadas circunstâncias, senão na totalidade dos casos, os monossacarídeos apresentam-se na natureza com uma estrutura molecular cíclica derivada quer do anel do tipo do furano, quer do tipo

do pirano. As formas oriundas destes dois tipos de cadeia apresentam característicos diferentes de estabilidade e talvez apenas as fórmulas furânicas (braquiobióticas ou aloiomorfias) seriam utilizadas pelos tecidos: (4) segundo WINTER (8), a glicose do sangue seria uma glicopirano em forma alfa.

Com orientação baseada nestes conhecimentos tentamos a combustão de um extrato recente de algumas frutas de alto título redutor (uva e laranja) e pudemos verificar sensível desprendimento de CO_2 no aparelho de combustão; outras substâncias tais que ácido cítrico e ácido cevitânico poderiam talvez, sendo presentes nos extratos, ter dado essa combustão, mas as provas repetidas em separado, com estes compostos, mostraram-se negativas. O desprendimento de CO_2 foi evidente já em temperatura próxima de 40°C e positivou-se também substituindo-se o carvão animal por intermédio do kaolin.

Em uma das amostras que se prestou á experiência determinamos na mistura inicial — adsorvente mais caldo de fruta (laranja), o título redutor encontrando um valor equivalente a 23 grs. por mil de açúcar e depois de 4 a 5 horas de funcionamento do aparelho a mesma mistura tinha reduzido seu teor em açúcar redutor para o valor de 20,5 grs. prova crucial da transformação destes açúcares em gás carbônico. Não resta dúvida portanto que se conseguiu assim a combustão de certos açúcares redutores e mais provavelmente da levulose e da glicose e que para essa combustão são sensíveis apenas os carboidratos portadores de particular estrutura química.

Oportunamente encararemos esse assunto de maneira mais detalhada e sob diversos outros aspectos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — LEONOR MICHAELIS — 1925 — *Chimie des Colloïdes*, pg. 148.
- 2 — WARBURG — 1927-1929 — *Biochem. Zeitschr.* **189**, **193**, **202**, **214**.
- 3 — LIPSCHITZ. *Pflüger's Arch.*, **196**.
- 4 — RONDONI, P. — 1935 — *Compendio de Biochimica*. pg. 594. Ed. Labor.
- 5 — THANNHAUSER, S. J. — 1932 — *Tratado de Metabolismo y Enfermedades de la Nutricion — Versão hespanhola* — pg. 79.
- 6 — HAWORTH — 1925-1927 — *Journ. of chem. Soc.*
- 6-a — HAWORTH — 1932 — *Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.* **65**, 43.
- 7 — BRIDEL — 1931 — *Bull. de la Soc. Chimie Biol.* **13** (9), 1015.
- 8 — WINTER — 1930 — *Biochem.* **24**, 851.

