



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA EM REDE NACIONAL
(PROFQUI)

JULIA ESTÉFANE MARTINS DE ABREU

A QUÍMICA DAS ESPECIARIAS E SUAS CORRELAÇÕES

Campo Grande - MS

2021

JULIA ESTÉFANE MARTINS DE ABREU

A QUÍMICA DAS ESPECIARIAS E SUAS CORRELAÇÕES

Dissertação de mestrado apresentada como parte das atividades para a obtenção do título de Mestrado em Química do Instituto de Química, pelo Programa de Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional.

Orientador: Prof. Dr. Walmir Silva Garcez

Campo Grande - MS

2021

JULIA ESTÉFANE MARTINS DE ABREU

A QUÍMICA DAS ESPECIARIAS E SUAS CORRELAÇÕES

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional (PROFQUI), Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Campo Grande, 29 de dezembro de 2021.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Walmir Silva Garcez
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Alex Fonseca de Souza
Instituto Federal de Mato Grosso do Sul

Prof. Dr. Aloízio de Oliveira Soares
Colégio Militar de Campo Grande

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por zelar e estar presente na minha vida, me dando forças para superar os obstáculos que surgem.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio, paciência e amor incondicional que sempre tiveram para comigo.

Agradeço aos meus irmãos e sobrinhos, em especial, à minha irmã Maria Angélica, que além de irmã é minha amiga, por me incentivar e sempre estar disponível para uma conversa ou ajuda.

Agradeço ao meu orientador, professor Walmir Silva Garcez, pela amizade, auxílio, palavras de incentivo e empenho em me ajudar. E que, com toda a certeza foi a peça fundamental para o desenvolvimento do meu trabalho.

Agradeço aos professores do programa PROFQUI, que sempre foram acolhedores e compartilharam os seus conhecimentos comigo.

Agradeço à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) por proporcionar o acesso ao conhecimento.

Agradeço aos meus amigos, em especial, Priscila, Ana Cláudia, Ana Caroline e Juliano, que sempre foram meus incentivadores na vida pessoal e acadêmica.

Agradeço aos meus colegas de turma que estiveram ao meu lado no decorrer do curso, e tornaram o ambiente de estudo agradável e descontraído.

RESUMO

Especiarias é um tema que imediatamente remete ao período das Grandes Navegações e à importância destes produtos para fomentar o comércio e a busca de riquezas. Disto decorreu a descoberta de rotas marítimas, de novas terras e uma visão integrada do planeta. “As Especiarias e suas Correlações com a Química Orgânica” é um produto educacional voltado para alunos do Ensino Médio que tem como ponto de partida as Especiarias e que se propõe a situar o leitor frente aos responsáveis pelas propriedades das Especiarias e outras plantas, de acordo com as substâncias químicas nelas presentes. Estas são designadas como metabólitos secundários e organizadas em classes, como alcaloides, terpenos, flavonoides, etc... Cada classe é produzida por uma rota metabólica própria, a partir de precursores, sendo o processo de produção designado como biossíntese. Numa planta as substâncias ocorrem em misturas complexas e para sua caracterização é necessário que ela seja purificada. A cromatografia, em suas diversas variáveis, é a técnica principal empregada na purificação destas substâncias. Uma vez purificada, a caracterização de sua estrutura química requer o uso de métodos físicos de análise, entre os quais se destaca a espectroscopia de ressonância magnética nuclear. São estes os temas abordados neste produto educacional, de uma maneira leve, numa forma mais gráfica que textual, tornando esse conjunto de informações, mediado pelo professor, acessível a um aluno do Ensino Médio.

ABSTRACT

Spices is a topic that immediately refers to the period of the Great Navigations and the importance of these products to promote commerce and the search for riches. This led to the discovery of sea routes, new lands and an integrated vision of the planet. "The Spices and their Correlations with Organic Chemistry" is an educational product aimed at high school students whose starting point is Spices and which aims to place the reader in front of those responsible for the properties of Spices and other plants, the chemical substances present in them. These are designated as secondary metabolites and organized into classes, such as alkaloids, terpenes, flavonoids, etc... Each class is produced by its own metabolic route, from precursors, and the production process is called biosynthesis. In a plant, substances occur in complex mixtures and for their characterization it is necessary that it be purified. Chromatography, in its several variables, is the main technique used in the purification of these substances. Once purified, the characterization of its chemical structure requires the use of physical methods of analysis, among which nuclear magnetic resonance spectroscopy stands out. These are the topics covered in this Educational Product, in a light way, in a more graphic than textual form, making this set of information accessible to a high school student and through the mediation of a teacher.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 Considerações iniciais.....	8
1.2 Contextualização	10
1.3 Contextualização no ensino de química	11
1.4 Referencial Teórico	12
1.5 As Especiarias e o Mundo Atual	14
1.6 Considerações sobre o Produto Educacional	17
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo geral	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 METODOLOGIA	19
4 BIOSÍNTESE E CLASSES DE PRODUTOS NATURAIS	21
4.1 Vias Metabólicas	21
4.2 Terpenos	22
4.3 Fenilpropanoides	25
4.4 Flavonoides	27
4.5 Alcaloides	28
5 CONCLUSÃO	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

O modelo da tendência tradicional, segundo Libâneo (2003), ainda está arraigado no ensino de nossas escolas que se encontra pautado na transmissão de conteúdos, sem relacioná-los com o cotidiano dos estudantes, tornando o estudo mecanizado e sem sentido na visão do estudante.

Conseguimos perceber esse tipo de abordagem presente no ensino médio, no ensino de química orgânica. O conteúdo é abordado através da necessidade da memorização de várias regras, na maioria das vezes sem a vinculação de tais assuntos com a vivência dos alunos, distanciando-os do interesse do estudo desta área da química. Essa questão já havia sido levantada nos Parâmetros Curriculares Nacionais (BRASIL, 2000, p. 22): “[...] o distanciamento entre os conteúdos programáticos e a experiência dos alunos certamente responde pelo desinteresse e até mesmo pela deserção que constatamos em nossas escolas.”

O documento oficial indica que o ensino sem contemplar sentido para os estudantes é motivo de uma das piores consequências para a sociedade, a evasão escolar, minando a possibilidade do estudante se desenvolver, quanto estudante e futuro cidadão participativo.

Consciente desta problemática será desenvolvido um produto educacional contextualizando a química orgânica através da temática especiarias, que marcam presença no dia a dia dos discentes, almejando que o aluno possa realizar uma construção do conhecimento efetiva sobre esse assunto e compreenda a importância do estudo de química.

No entanto, devemos ser cuidadosos, pois a contextualização, de acordo com os PCN's (2000, p. 22), não deve conceber que o conteúdo trabalhado permaneça “[...] no nível de conhecimento que é dado pelo contexto mais imediato, nem muito menos pelo senso comum, mas visa a gerar a capacidade de compreender e intervir na realidade, numa perspectiva autônoma e desalienante”.

Ramos (2002) descreve que a relevância das especiarias é percebida desde o final do séc. XV quando se iniciou o chamado “Ciclo das Especiarias”. Elas, em especial, a canela, o cravo, o gengibre, a noz moscada e a pimenta do reino representaram nessa época um fator importante para a economia de Portugal e outros países da Europa. Todavia, mesmo após o declínio do poder econômico que representavam, as especiarias em geral, continuam exercendo importância, no setor alimentício, por suas propriedades flavorizantes ou por suas propriedades medicinais.

Em suas constituições químicas, as especiarias apresentam compostos orgânicos estudados pela química dos produtos naturais, um ramo importante da química orgânica, responsável por isolar e caracterizar substâncias naturais nelas presentes.

O produto educacional será destinado para a leitura, contemplará a química de produtos naturais sob o tema especiarias, que envolva aspectos históricos, e possa introduzir nos educandos o conhecimento e o interesse pela constituição daquilo que nos cerca.

A não prática da leitura pelos estudantes pode ser considerada como um dos fatores prejudiciais à educação, segundo Francisco Junior (2010, p.220), há cinco fatores preocupantes em relação à leitura:

(i) a baixa compreensão de leitura dos estudantes; (ii) a pouca valorização da atividade de leitura no ensino de Ciências; (iii) os obstáculos de domínio de tarefas metacognitivas relacionadas com a leitura; (iv) a desmotivação dos alunos; e (v) as dificuldades por eles sentidas quando leem textos científicos.

Em relação ao quarto fator, a desmotivação dos alunos, acredito que a forma de como os textos estão dispostos pode colaborar no aumento do interesse dos estudantes pela leitura. Com esta visão, o desenvolvimento do produto envolverá dispor o conteúdo, quase em sua maioria através de SmartArt. SmartArt é uma ferramenta do processador de texto Microsoft Word que busca comunicar uma mensagem de forma eficaz através de representações visuais de informações.

1.2 Contextualização

A necessidade da contextualização na educação básica tornou-se explícita a partir do momento em que foi estabelecida nas Diretrizes Curriculares Nacionais para o Ensino Médio (DCNEM), como um dos princípios pedagógicos estruturadores do currículo do ensino médio (BRASIL, 1998).

A Lei das Diretrizes e Bases da Educação Nacional (LDB) corrobora para a importância deste princípio, de acordo com o artigo 26:

Os currículos da educação infantil, do ensino fundamental e do ensino médio devem ter base nacional comum, a ser complementada, em cada sistema de ensino e em cada estabelecimento escolar, por uma parte diversificada, exigida pelas características regionais e locais da sociedade, da cultura, da economia e dos educandos (BRASIL, 1996).

A contextualização permite uma relação de sujeito e objeto, envolvendo o aluno com o conteúdo abordado, possibilitando desta forma, uma aprendizagem significativa (BRASIL, 2000).

Os Parâmetros Curriculares do Ensino Médio afirmam que: “O tratamento contextualizado do conhecimento é o recurso que a escola tem para retirar o aluno da condição de espectador passivo” (2000, p. 78).

A aproximação do aluno com o conteúdo abordado é um fator que gera significação dos conceitos para a vida do educando, permitindo a apropriação e construção do conhecimento. Assegurando ao estudante a aptidão para o exercício da cidadania, assim como, fazer melhores escolhas para a sua vida.

Apesar das contribuições da prática da contextualização, os PCN+ nos coloca a par da realidade da educação brasileira, ainda há “[...] difíceis obstáculos, como a tradição estritamente disciplinar do ensino médio, de transmissão de informações desprovidas de contexto [...]” (BRASIL, 2002, pg.10). O documento ainda reforça que “[...] somadas a um ensino descontextualizado, resultam em desinteresse e baixo desempenho.” (BRASIL, 2002, pg.11).

Sendo assim, de acordo com os PCN+ podemos atrelar a prática da não contextualização à evasão e a reprovação dos estudantes, gerando assim um desafio a ser superado pela escola e sociedade brasileira, considerando que muitos cidadãos não desenvolverão suas competências e habilidades para o pleno exercício da cidadania.

1.3 Contextualização no ensino de química

No ensino de química, muitas vezes, a compreensão do conteúdo abordado é prejudicada devido a abordagem microscópica desta ciência. Esta abordagem é realmente necessária para o conhecimento ser contemplado, no entanto, a relação dos conceitos e fundamentos microscópicos com a visão macroscópica pode auxiliar o educando na aprendizagem, adicionada à contextualização, contemplará uma significação para o estudo da química.

Para Wartha, Silva e Bejarano (2013, p. 90):

[...] a contextualização é visivelmente o princípio norteador para o ensino de ciências, o que significa um entendimento mais complexo do que a simples exemplificação do cotidiano ou mera apresentação superficial de contextos sem uma problematização que de fato provoque a busca de entendimentos sobre os temas de estudo.

Essa colocação esclarece que a contextualização no ensino de química não tem apenas o papel de elucidar o que cerca o estudante no seu dia-a-dia, mas sim de proporcionar um conhecimento que o permita desenvolver um perfil crítico, para que ele possa colaborar na sociedade, em situações que necessitam desta ciência.

1.4 Referencial Teórico

Lev Semenovitch Vygotsky, psicólogo, nasceu no dia 17 de novembro de 1896 em Orsha, uma pequena cidade provinciana, na Bielo-Rússia. Estudou Direito e Literatura na Universidade de Moscou, também se dedicou ao estudo de filosofia, história, sociologia, medicina, línguas estrangeiras. Faleceu em Moscou, em 11 de junho de 1934, vítima de tuberculose.

Vygotsky desenvolveu uma teoria histórico-cultural que era baseada na influência da cultura e da história do ambiente social no funcionamento e desenvolvimento do comportamento psicológico humano. Ele se dedicou ao estudo das funções psicológicas superiores que são aquelas que caracterizam os seres humanos, por exemplo, a criatividade, o planejamento, a imaginação de um fato, portanto, são mais complexas e que se originam a partir das relações entre indivíduos humanos. Enquanto que as funções psicológicas elementares são aquelas próprias de animais e crianças pequenas, são ações reflexivas e de origem biológica, relacionadas à sobrevivência. Segundo ele, as funções psicológicas superiores são desenvolvidas ao decorrer do tempo de acordo com as relações que o ser humano tem em seu ambiente sociocultural, desta forma, a sua teoria considera a abordagem sociointeracionista, e deduz que cada ser humano apresentará o seu comportamento psicológico de acordo com o grupo em que está inserido.

Um aspecto muito importante de sua teoria é a mediação, para ele o ser humano apresenta uma relação com o mundo de forma indireta, sendo sempre mediada por algum meio, sendo um instrumento ou um signo. Segundo Rego (2014, p.50), “o instrumento, que tem a função de regular as ações sobre os objetos e o signo, que regula as ações sobre o psiquismo das pessoas”. Os instrumentos realizam uma modificação na natureza, no campo material, por exemplo, na pesca, a utilização da vara de pesca para alcançar um animal natural de outro ambiente. E os signos atuam como instrumentos do campo psicológico.

De acordo com Rego (2014, p.52):

Com o auxílio dos signos, o homem pode controlar voluntariamente sua atividade psicológica e ampliar sua capacidade de atenção, memória e acúmulo de informações, como, por exemplo, pode se utilizar de um sorteio para tomar uma decisão, amarrar um barbante no dedo para não esquecer um encontro, anotar um comportamento na agenda,

escrever um diário para não esquecer detalhes vividos, consultar um atlas para localizar um país etc.

Vygotsky destaca que a linguagem é imprescindível para a humanidade, pois ela organiza os signos em estruturas complexas, permitindo ao ser humano várias possibilidades. Entre elas, a comunicação entre os homens, que é essencial, pois além de possibilitar a relação entre indivíduos, permite que obtenhamos informações e experiências de nossos antepassados.

Embora Vygotsky relacione grande parte do desenvolvimento do ser humano com a linguagem falada, ele também atribui notoriedade à linguagem escrita neste aspecto. De acordo com Rego (2014, p.68) para Vygotsky:

O domínio desse sistema complexo de signos fornece novo instrumento de pensamento (na medida em que aumenta a capacidade de memória, registro de informações etc.), propicia diferentes formas de organizar a ação e permite um outro tipo de acesso ao patrimônio da cultura humana (que se encontra registrado nos livros e outros portadores de textos). Enfim, promove modos diferentes e ainda mais abstratos de pensar, de se relacionar com as pessoas e com o conhecimento.

Cientes da importância, tanto da linguagem falada quanto da linguagem escrita, buscou-se elaborar um produto educacional com uma linguagem escrita diferenciada visto o desinteresse por parte dos adolescentes em relação à leitura de longos textos, e que propiciasse a aprendizagem.

O aprendizado é indispensável para o desenvolvimento das funções psicológicas superiores. O ser humano obtém aprendizado do grupo social em que está inserido, essa dependência reflete a importância da relação social promulgada pela linguagem. Para Vygotsky há dois níveis de desenvolvimento relacionados com o aprendizado, um é o nível de desenvolvimento real (aquilo que uma pessoa consegue realizar), e o outro é o nível de desenvolvimento potencial (capacidade de realizar algo sob orientação). A distância entre esses dois desenvolvimentos compõe a zona de desenvolvimento potencial ou proximal, que é gerada a partir do aprendizado conforme a interação com outros indivíduos.

1.5 As Especiarias e o Mundo Atual

Será que alguém, ao saborear uma refeição deliciosa temperada com pimenta-do-reino ou até mesmo ao ver as suas embalagens na prateleira de um supermercado, pensou na importância que essa especiaria teve para a “formação” do mundo como ele é hoje?

No século XV, as especiarias como a canela, a noz-moscada, o cravo-da-Índia e em especial a pimenta-do-reino, eram relevantes na gastronomia. Naquela época, não existiam meios de refrigeração para a conservação dos alimentos. Sendo assim, essas especiarias, em especial a pimenta-do-reino, eram utilizadas como conservantes, e para mascarar o cheiro e sabor de decomposição em que alguns alimentos já se encontravam (LE COUTEUR; BURRESON, 2006).

Dalby (2010), por outro lado, afirma que as especiarias não tinham a função de atenuar o sabor e o cheiro de alimentos estragados, uma vez que os preços delas eram altíssimos. Sendo assim, os únicos que poderiam adquiri-las eram pessoas de posses, que teriam condições de comprar mantimentos em perfeitas condições. Para esse autor, a ideia de disfarçar as características dos alimentos deteriorados teria sido repassada erroneamente, sem provas, por antigos historiadores.

A pimenta-do-reino não era encontrada facilmente, porque a planta que produz esses frutos é nativa da Índia e não se adapta em qualquer clima. Essa especiaria era distribuída aos países europeus pelos mercadores italianos de Veneza e Gênova, mas antes das especiarias chegarem nestas cidades italianas elas atravessavam um longo trajeto desde a Índia. Neste percurso, elas eram negociadas várias vezes, e a cada transação o preço da pimenta-do-reino aumentava, resultando no enriquecimento de muitos homens.

O monopólio comercial das especiarias pertencia aos italianos e, devido à dificuldade para obtê-las, os preços eram exorbitantes. Cientes do lucro obtido com as especiarias, os lusos decidem encontrar um caminho até a fonte das especiarias, a Índia. Esse caminho deveria ser marítimo. Assim começavam as aventuras marítimas do povo português.

O explorador português Diogo Cão, navegando pela costa ocidental da África, conseguiu alcançar a foz do rio Congo em 1482, um fato notável, sendo

reconhecido pelo rei D. João II. Cada viagem bem-sucedida resultava em um conhecimento maior da costa africana, indicando um progresso para alcançar o objetivo português. Dando continuidade à busca de um caminho marítimo para a Índia Oriental, em 1488, o português Bartolomeu Dias, mesmo com condições marítimas e climáticas desfavoráveis, conseguiu ultrapassar o Cabo das Tormentas após várias tentativas fracassadas. O Cabo das Tormentas foi rebatizado pelo rei de Portugal como Cabo da Boa Esperança, pois o rei acreditou que esse avanço era um bom presságio para seu anseio de estabelecer uma rota marítima até a Índia pela costa africana.

Em 1497, Vasco da Gama parte de Portugal com o intuito de alcançar a Índia. Os navegadores foram bem-vindos em muitos lugares da África e os nativos ofertavam presentes aos portugueses, pois os consideravam deuses. Até atracarem em Moçambique, onde encontraram resistência por parte do sultão. No entanto, sob o poder de fogo dos portugueses, conseguiram fazer um acordo e assim aconteceu nos outros locais africanos onde os navegadores encontraram oposição. Os portugueses através da violência e crueldade conseguiram modificar a primeira imagem que os nativos africanos tiveram (RAMOS, 2002).

Finalmente, Vasco da Gama conseguiu chegar em Calicute. Analisando o cenário da cidade, percebeu que não venceria se entrasse em confronto com os nativos, então, optou por uma relação diplomática. Os portugueses não tinham ouro e prata a oferecer ao Samorim em troca das especiarias, estabelecendo uma relação melindrosa entre eles. Mesmo assim, o soberano de Calicute permitiu que os portugueses negociassem com os mercadores em troca das especiarias. A tripulação portuguesa decidiu terminar de abastecer suas embarcações com especiarias em outras cidades que estavam dispostas a ter uma relação mais cordial.

A viagem até a Índia contou com muitos dissabores, Vasco da Gama e sua tripulação enfrentaram calmaria, conflitos com os nativos, racionamento de comida, e até doenças como o escorbuto. Mas em 1499, retornaram a Portugal com os navios repletos de especiarias, entre elas a pimenta-do-reino, obtendo um lucro altíssimo com a mercadoria adquirida. Estava assim estabelecida a rota marítima até a Índia.

O genovês Cristóvão Colombo, um navegador a serviço da Espanha, em 1492, buscava encontrar outra rota marítima até a Índia viajando rumo ao oeste, pois ele acreditava que este seria um caminho mais curto. Contudo, ele não contava com o continente americano no meio de sua trajetória. E assim foi “descoberta” a América, que foi chamada de Índias Ocidentais (LE COUTEUR; BURRESON, 2006). Podemos dizer que a busca das especiarias contribuiu com o conhecimento da geografia mundial que temos hoje.

1.6 Considerações sobre o Produto Educacional

Desta forma, o presente trabalho se insere neste contexto. Pretende-se elaborar um Produto Educacional que tem como mote central as especiarias, um tema que tem forte apelo com os estudantes. De uma maneira ou de outra, eles têm uma referência às especiarias, principalmente em conexão com as Grandes Navegações, um marco na evolução da humanidade.

As propriedades das especiarias se devem aos componentes químicos dessas plantas. Portanto, temos uma conexão.

A proposta do Produto Educacional é explorar as conexões dos componentes químicos das especiarias com uma área da química orgânica, conhecida como Química de Produtos Naturais. Por meio dessas conexões pode-se explorar a natureza dos componentes químicos, as classes e rotas biossintéticas e algumas técnicas utilizadas na sua pesquisa. Todos estes pontos tem conexão com aspectos que o aluno tem acesso na sua vida, através dos meios de comunicação. Assim, o aluno tem acesso a informações sobre a natureza química das drogas mais citadas, à cromatografia, uma técnica utilizada em exames antidoping, por exemplo, e à ressonância magnética nuclear, largamente mencionada na vida moderna.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Elaborar Produto Educacional voltado para os alunos e professores do Ensino Médio.

2.2 Objetivos específicos

- Elaborar um Produto Educacional explorando a temática Especiarias;
- Registrar a correlação propriedades das especiarias x composição química;
- Apresentar as principais rotas biossintéticas;
- Discutir as principais técnicas de purificação e caracterização dos componentes das especiarias.

3 METODOLOGIA

O Produto Educacional proposto foi elaborado a partir dos conhecimentos sobre Química de Produtos Naturais.

Foram consultadas obras específicas sobre especiarias, destacando-se a obra de Andrew Dalby (Sabores Perigosos: a História das Especiarias, 2010). Vale mencionar também o livro de Jay Burreson and Penny Le Couteur, Os Botões de Napoleão - As 17 moléculas que mudaram a história, que explora alguns princípios ativos de plantas.

Porém, a concepção do material teve como ponto de partida a importância histórica das especiarias para as Grandes Navegações e, portanto, para este período fantástico das grandes descobertas sobre as fronteiras físicas e culturais de nosso planeta.

As especiarias são, principalmente, plantas. E as propriedades das plantas se devem aos componentes químicos nelas presentes, o que nos faz os seguintes questionamentos:

- Quais componentes químicos são esses?
- Qual a sua natureza química?
- Como eles são produzidos?
- Como esses produtos são caracterizados?
- Como eles são purificados?
- Com são determinadas suas estruturas químicas?

Como se vê, a partir do tema básico as conexões vão se estabelecendo e, portanto, temos “As Especiarias e suas Correlações com a Química Orgânica”.

O CNPq classifica Química de Produtos Naturais como uma das Especialidades, inserida na subárea de Química Orgânica. Trata-se de um campo bem explorado no Brasil, conhecido como Fitoquímica. Está inserido em Programas de Pós-Graduação na Universidades e Instituições de Pesquisa, produzindo muito conhecimento, registrado em dissertações, teses e publicações em periódicos.

O Brasil, com a sua rica biodiversidade, participa do desenvolvimento deste campo da Ciência com destaque.

Assim, o conhecimento sobre Química de Produtos Naturais está alicerçado na formação acadêmica brasileira. Esse conhecimento serviu como base para o desenvolvimento do presente Produto Educacional.

Assim, para elaborar este material planejou-se a seguinte estrutura:

- Situar as Especiarias na História;
- Fazer a conexão das especiarias com a química;
- Explorar princípios de biossíntese e classes de produtos naturais;
- Explorar algumas classes de produtos naturais;
- Relacionar produtos naturais com métodos de purificação ou separação de compostos orgânicos;
- Ilustrar os métodos de determinação de estrutura de compostos orgânicos.

O princípio geral foi tornar acessível a alunos do Ensino Médio um conjunto de informações, partindo das especiarias e trazendo uma abordagem química, que descortine a Ciência que há associada a essas plantas e, conseqüentemente a todas as outras plantas, sejam elas medicinais, aromáticas, drogas, etc...

Para isso, optou-se por não trazer textos longos e buscou-se utilizar uma linguagem simples e uma diagramação que facilite e torne atrativa a leitura.

Para a elaboração da diagramação foram utilizados os elementos gráficos SmartArt do processador de texto Microsoft Word e as representações das estruturas foram elaboradas utilizando o Programa Chem Draw.

Com isso, pretendemos lançar uma luz sobre esse tema, exemplificar como a Ciência é fundamental para se conhecer a natureza e que a investigação científica tem métodos especializados para realizar seus estudos.

4 BIOSÍNTESE E CLASSES DE PRODUTOS NATURAIS

4.1 Vias Metabólicas

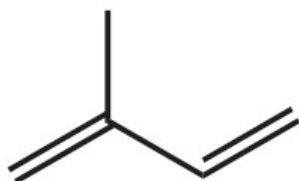
Os carboidratos, as proteínas, os lipídios e os ácidos nucleicos são moléculas essenciais para os seres vivos sobreviverem, crescerem e se reproduzirem. Para isso, eles necessitam transformar e interconverter muitos compostos orgânicos, o que ocorre devido às vias metabólicas. As vias metabólicas permitem a degradação de substâncias e a síntese de biomoléculas, por meio da atuação de enzimas e reações químicas. É interessante observar que apesar da variedade de organismos vivos existentes, as vias metabólicas utilizadas para transformar e sintetizar as moléculas essenciais para a vida são poucas, e praticamente as mesmas. Os compostos destas vias metabólicas são denominados metabólitos primários. De modo oposto, existe vias metabólicas que produzem substâncias específicas, os metabólitos secundários, que possuem diversas funções, como a defesa contra predadores, atração de outros seres vivos para a reprodução ou sobrevivência. O metabolismo secundário compreende a maioria dos produtos naturais farmacologicamente ativo (DEWIC, 2009).

A conexão entre o metabolismo primário e secundário é de extrema importância, pois é o metabolismo primário que produz os blocos construtores dos metabólitos secundários. Esses blocos construtores são derivados dos precursores acetil coenzima A (acetil-CoA), ácido chiquímico, ácido mevalônico e metileritritol fosfato, e a partir deles é possível produzir uma variedade de produtos naturais.

4.2 Terpenos

Os terpenos constituem uma ampla classe de produtos naturais. Eles são derivados da ligação cabeça-a-cauda de unidades de isopreno (formados por cinco carbonos – C₅) e acreditou-se por um período que o isopreno era o precursor dos terpenos (figura 1). No entanto, os precursores desta classe de produtos naturais são o dimetilalil pirofosfato (DMAPP) e o isopentenil pirofosfato (IPP) (DEWICK, 2009).

Figura 1. Representação estrutural do isopreno

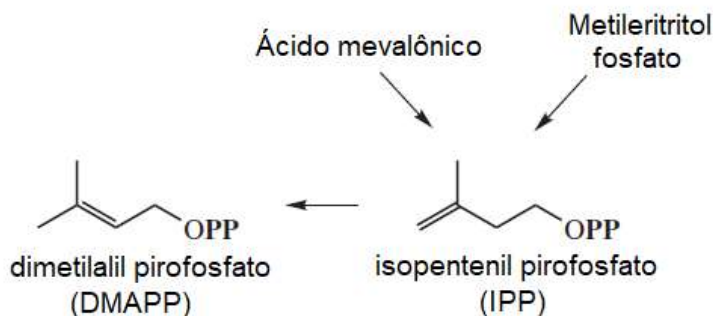


Fonte: Dewick, 2009.

A classificação dos terpenos é realizada de acordo com a quantidade de unidades de isopreno (C₅) presentes na molécula, sendo classificados como hemiterpenos (C₅), monoterpenos (C₁₀), sesquiterpenos (C₁₅), diterpenos (C₂₀), sesterterpenos (C₂₅), triterpenos (C₃₀) e tetraterpenos (C₄₀) (DEWICK, 2009).

Os precursores dos terpenos, dimetilalil pirofosfato (DMAPP) e o isopentenil pirofosfato (IPP), podem ser derivados por meio do ácido mevalônico (MVA) ou do metileritritol fosfato (MEP) (figura 2). A molécula de acetil coenzima A é de vital importância para a produção dos precursores dos terpenos, pois a partir de três moléculas desta substância é obtido o ácido mevalônico (DEWICK, 2009).

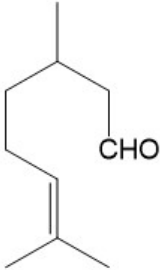
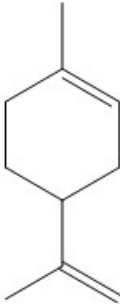
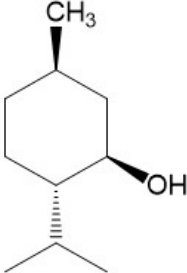
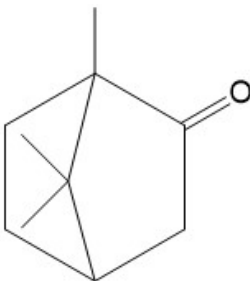
Figura 2. Precursores dos terpenos: DMAPP e IPP.

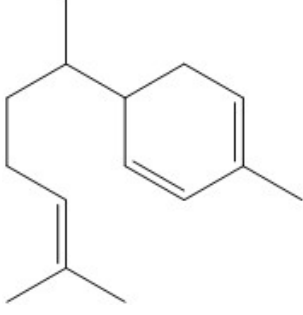
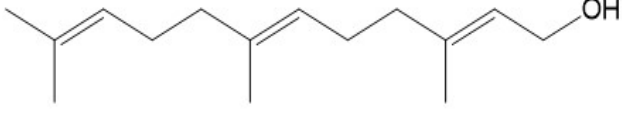
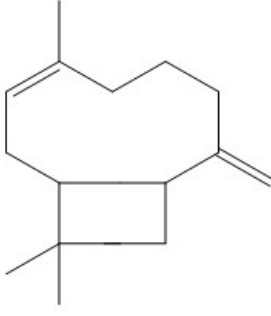


Fonte: Adaptado de Dewick, 2009

Nos óleos essenciais, que são empregados em cosméticos, perfumaria, na indústria alimentícia e na medicina popular (quadro 1), a presença dos terpenos por ser majoritária, demonstra a importância desta classe de produtos naturais (FELIPE; BICAS, 2017).

Quadro 1. Terpenos constituintes de óleos essenciais.

Terpeno	Representação estrutural	Presença
Citronelal (monoterpeno – 10 carbonos)		Óleo de citronela
Limoneno (monoterpeno – 10 carbonos)		Frutas cítricas
Mentol (monoterpeno – 10 carbonos)		Hortelã
Cânfora (monoterpeno – 10 carbonos)		Cânfora

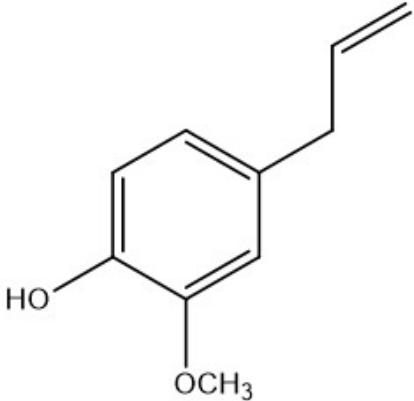
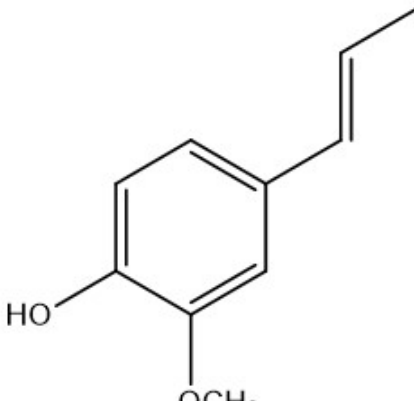
<p>α – Zingibereno (sesquiterpeno – 15 carbonos)</p>		<p>Óleo de gengibre</p>
<p>Farnesol (sesquiterpeno – 15 carbonos)</p>		<p>Usado em desodorantes.</p>
<p>Cariofileno (sesquiterpeno – 15 carbonos)</p>		<p>Óleo de cravo.</p>

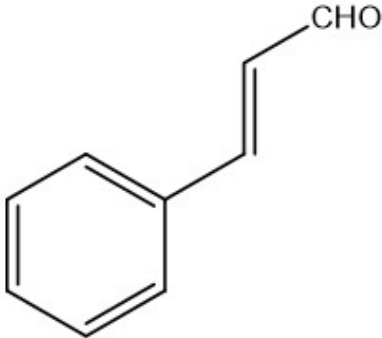
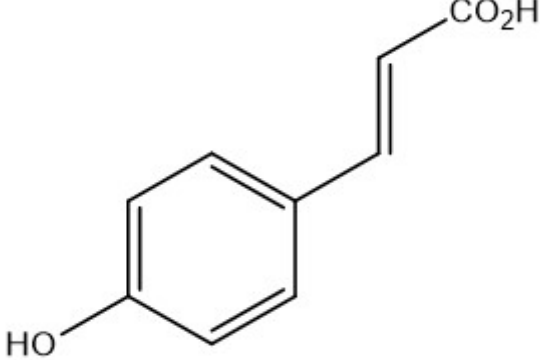
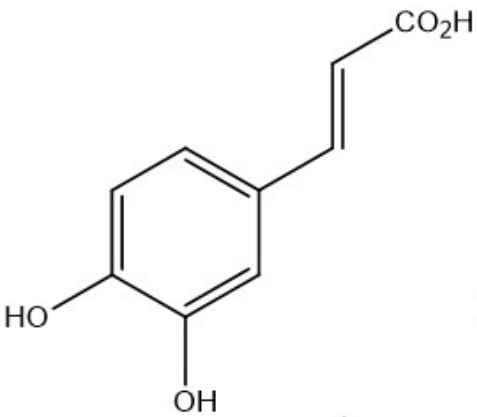
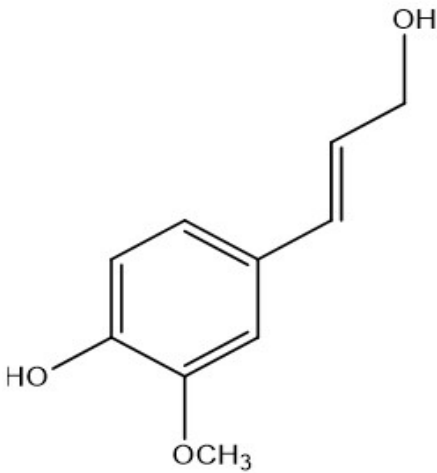
Fonte: Adaptado de Dewick, 2009

4.3 Fenilpropanoides

Os fenilpropanoides são compostos aromáticos com uma cadeia lateral composta por três átomos de carbono ligadas ao anel aromático (C6 – C3), podendo apresentar substituintes no anel benzênico, ou ainda se combinarem e formarem substâncias fenólicas mais complexas como ligninas e cumarinas. A maioria destes metabólitos secundários são ácidos ou seus derivados. Eles formam compostos importantes, presentes em óleos voláteis (quadro 2), e o precursor desta classe é o ácido cinâmico (SANTOS, 2007).

Quadro 2. Fenilpropanoides constituintes de óleos essenciais.

Substância	Representação estrutural	Presença
Eugenol		Óleo essencial de cravo.
Isoeugenol		Óleo essencial de ylang ylang.

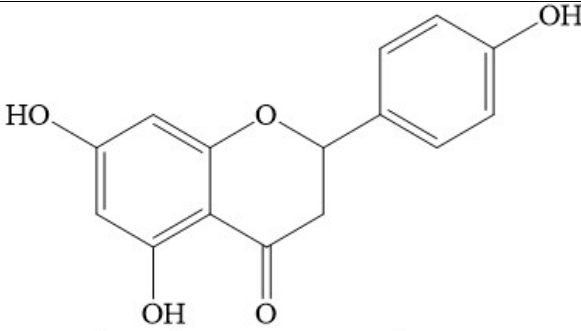
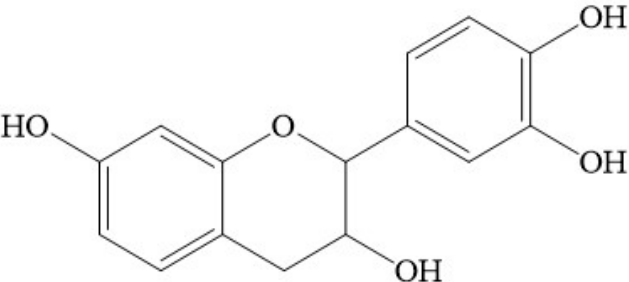
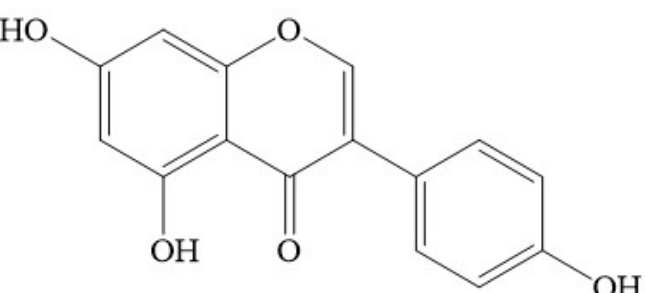
Cinamaldeído		Canela.
Ácido cumárico		Presente em plantas como manjerição e alho.
Ácido cafeico.		Presente em plantas-poderoso antioxidante e bioprotetor.
Álcool coniferílico		Precursor da lignina.

Fonte: Adaptado de Dewick, 2009

4.4 Flavonoides

Os flavonoides são compostos do tipo polifenóis, ou seja, possuem um ou mais anéis benzênicos contendo substituintes hidroxilados e/ou seus derivados funcionais. A maior parte destes metabólitos são constituídos por quinze átomos de carbono, dispostos em duas fenilas ligadas por uma cadeia de três átomos de carbono entre elas. Há um grande interesse econômico nesta classe de produtos naturais, devido às suas propriedades, tais como, alguns metabólitos serem utilizados no processo de tanagem do couro e apresentarem cor, sendo utilizados em pigmentos. Também se destacam por apresentarem importância farmacológica, como antioxidante, anti-inflamatória e antiviral (ZUANAZZI; MONTANHA, 2007).

Quadro 3. Flavonoides presentes em plantas.

Substância	Representação estrutural	Presença
Naringenina		Presente em frutas cítricas (limão, laranja). Apresenta múltiplas ações da saúde humana.
Catequinas		Precursos de taninos (curtimento de couro). Presentes no chá verde.
Genisteína (Isoflavona presente na soja)		Largamente comercializada como fitoestrogênios e protetores contra câncer.

Fonte: Adaptado de Dewick, 2009

4.5 Alcaloides

Os alcaloides são compostos nitrogenados de baixo peso molecular. A palavra alcaloide é derivada de “álcali” que significa base. De fato, esses metabólitos apresentam caráter básico devido aos átomos de nitrogênios das aminas primária, secundária ou terciária presentes na molécula. Essa característica facilita o isolamento e a purificação, se tratados com ácidos minerais, pois formam sais solúveis em água. No entanto, a basicidade dos alcaloides varia muito, dependendo da estrutura da molécula e da presença e localização de outros grupos funcionais (DEWICK, 2009).

Os precursores dos alcaloides são aminoácidos, sendo esses a fonte dos átomos de nitrogênio. Grupos de alcaloides são classificados conforme o aminoácido precursor. Poucos precursores aminoácidos estão envolvidos na biossíntese dos alcaloides, os principais são a ornitina, lisina, ácido nicotínico, tirosina triptofano, ácido antranílico e histidina (DEWICK, 2009).

Os metabólitos secundários que compõem a classe de produtos naturais alcaloides apresentam muitas funções, como, por exemplo, defesa contra predadores, síntese de feromônios necessários ao acasalamento, e também estão ligados às atividades biológicas, atuando como anticolinérgicos, antitumorais, antitussígenos, hipnoanalgésicos, estimulantes do sistema nervoso central, antiviral, entre outros (SIMÕES, 2007).

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho trata da elaboração de um Produto Educacional que tem como tema gerador as Especiarias. A partir deste tema são feitas conexões com sua importância histórica na evolução da humanidade e com a Química de Produtos Naturais e suas áreas correlatas. Essa área da química trata do estudo químico dos metabólitos secundários presentes em plantas, que são os princípios ativos. Estes são os responsáveis pelas atividades medicinais e farmacológicas sobre os organismos, bem como pelas propriedades apresentadas pelas plantas, como aromáticas, inseticidas, conservantes, etc...

A Ciência é responsável pelo conhecimento destes constituintes químicos, pelas suas estruturas químicas e suas importâncias. A Ciência Química tem seus métodos e o presente Produto Educacional traz informações sobre essas metodologias que permitem isolar e caracterizar estruturalmente estas substâncias. É importante perceber que as estruturas químicas destes metabólitos não são aleatórias, mas sim advindas de rotas metabólicas. Estas rotas levam às classes metabólitos secundários (terpenos, alcaloides, flavonoides, etc...) e ao conhecimento das substâncias precursoras.

Estes tópicos são abordados de uma maneira leve, numa forma mais gráfica que textual, tornando esse conjunto de informações acessível a um aluno do Ensino Médio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Lei no 9.394, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 dez. 1996.

BRASIL. Ministério da Educação. Conselho Nacional de Educação. Resolução CEB nº 3, de 26 de junho de 1998. Institui as Diretrizes Curriculares Nacionais para o Ensino Médio. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 5 ago. 1998. Disponível em: http://portal.mec.gov.br/cne/arquivos/pdf/rceb03_98.pdf. Acesso em: 16 nov. 2021.

BRASIL. Ministério da Educação. Parâmetros Curriculares Nacionais do Ensino Médio. **Bases Legais**. Brasília: MEC, 2000. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/blegais.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2021.

BRASIL. Ministério da Educação. Orientações Educacionais Complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN+). **Ciências da Natureza e Matemática e suas Tecnologias**. Brasília: MEC, 2002. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/CienciasNatureza.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2021.

DALBY, A. **Sabores perigosos: a história das especiarias**. São Paulo: Editora Senac, 2010.

DEWICK, P. M. **Medicinal Natural Products: a biosynthetic approach**. 3. ed. United Kingdom: John Wiley e Sons Ltda, 2009.

FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 39, n.2, p. 120-130, maio 2017.

FRANCISCO JUNIOR, W. E. Estratégias de Leitura e Educação Química: Que relações? **Química Nova na Escola**, São Paulo, vol. 32, n. 4, p. 220-226, nov. 2010.

HENRIQUES, A. T. et. al. Alcalóides: generalidades e aspectos básicos. *In*: SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS; Florianópolis: Editora da UFSC, 2007, p. 765-791.

LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. **Os Botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história**. Tradução de Maria Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro: Zahar, 2006.

LIBÂNEO, José Carlos. **Democratização da escola pública: a pedagogia crítico-social dos conteúdos**. 19ª. ed. São Paulo: Loyola, 2003.

RAMOS, F. P. **O Apogeu e declínio do ciclo das especiarias: uma análise comparativa das navegações portuguesas da Carreira da Índia e da Carreira do**

Brasil. 2002. Tese (Doutorado em História Social) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

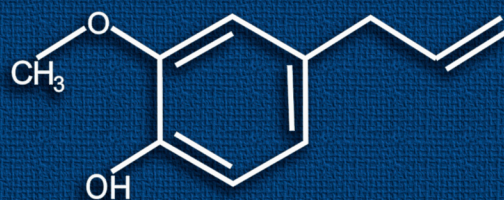
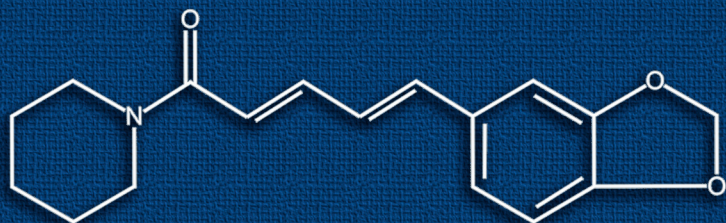
REGO, T. C. **Vygotsky**: uma perspectiva histórico-cultural da educação. 25. ed. Petrópolis: Editora Vozes, 2014.

SANTOS, R. I. Metabolismo básico e origem dos metabólitos secundários. *In*: SIMÕES, C. M. O et al. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS; Florianópolis: Editora da UFSC, 2007, p. 403-434.

WARTHA, E. J; SILVA, E. L; BEJARANO; N. R. R. Cotidiano e Contextualização no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, São Paulo, vol. 35, n.2, p. 84-91, mai. 2013.

ZUANAZZI, J. A. S; MONTANHA, J. A. Flavonóides. *In*: SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS; Florianópolis: Editora da UFSC, 2007, p. 577-614.

AS ESPECIARIAS E SUAS CORRELAÇÕES COM A QUÍMICA ORGÂNICA



JULIA ESTÉFANE MARTINS DE ABREU
WALMIR SILVA GARCEZ

PREFÁCIO

Este material elaborado pelos professores Julia Estéfane Martins de Abreu e Walmir Silva Garcez é produto da dissertação de mestrado “Especiarias e suas Correlações”. Com escrita diferenciada, é destinado aos professores e estudantes do ensino médio que tenham interesse em conhecer e aprender um pouco mais de química de produtos naturais.

Abordamos desde a importância das especiarias, como a necessidade de purificação e isolamento de compostos químicos, e algumas classes de produtos naturais.

Esperamos que a partir deste material, o interesse pela química e ciência possa ser despertado nos estudantes do ensino médio.

SUMÁRIO

1 ESPECIARIAS	4
2 QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS	6
3 PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	7
4 CROMATOGRAFIA	12
4. 1 Cromatografia Gasosa.....	13
5 DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	15
6 BIOSÍNTESE E CLASSES DE PRODUTOS NATURAIS	27
6. 1 Vias Metabólicas	29
7 TERPENOS.....	31
8 FENILPROPANOIDES.....	37
9 FLAVONOIDES	41
10 ALCALOIDES	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1 ESPECIARIAS

As especiarias são produtos naturais aromáticos, geralmente plantas, que são utilizadas na alimentação, perfumaria e medicina.

O fascínio pelas especiarias foi uma das motivações pelas quais os navegadores se lançaram aos perigos do mar nos séculos XVI e XVII.

Eles buscavam novas rotas para conseguirem canela, cravo-da-índia e noz-moscada.

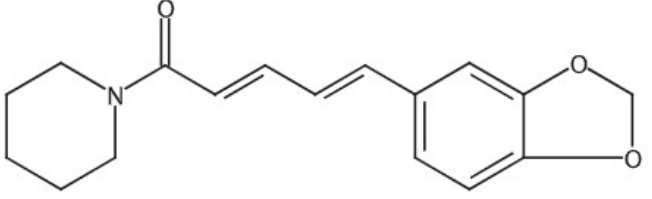
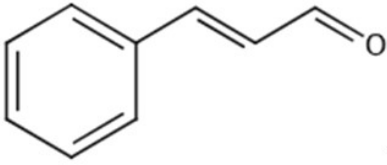
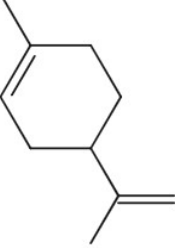
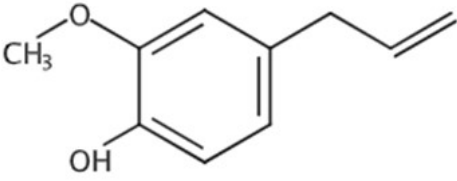
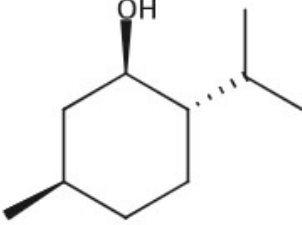
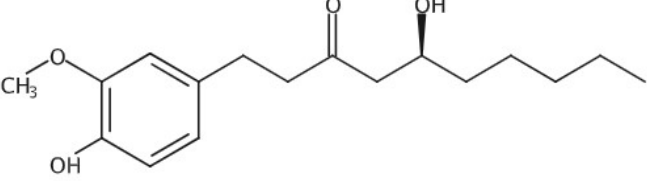
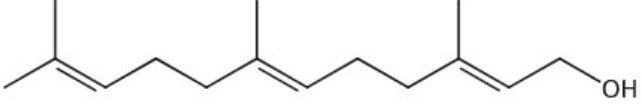
Essas especiarias eram muito apreciadas por suas propriedades gastronômicas, aromáticas e medicinais.

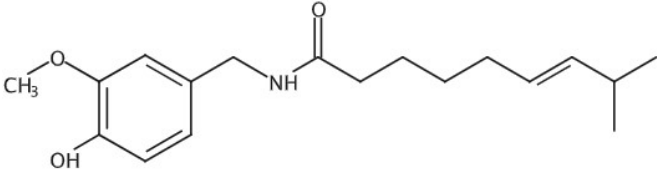
O nosso imaginário devido à história, relaciona a palavra especiaria àquele tempo.

De difícil obtenção naquela época, alcançavam preços exorbitantes.

As propriedades tão apreciadas das especiarias se devem aos constituintes químicos presentes nas plantas.

Vejam os alguns deles:

Especiaria	Representação estrutural	Constituinte químico
Pimenta-do-reino		Piperina
Canela		Cinamaldeído
Frutas Cítricas		Limoneno
Cravo		Eugenol
Hortelã		Mentol
Gengibre		Gingerol
Anis-estrelado		Farnesol

Pimentas		Capsaicina
----------	--	------------

2 QUÍMICA DE PRODUTOS NATURAIS

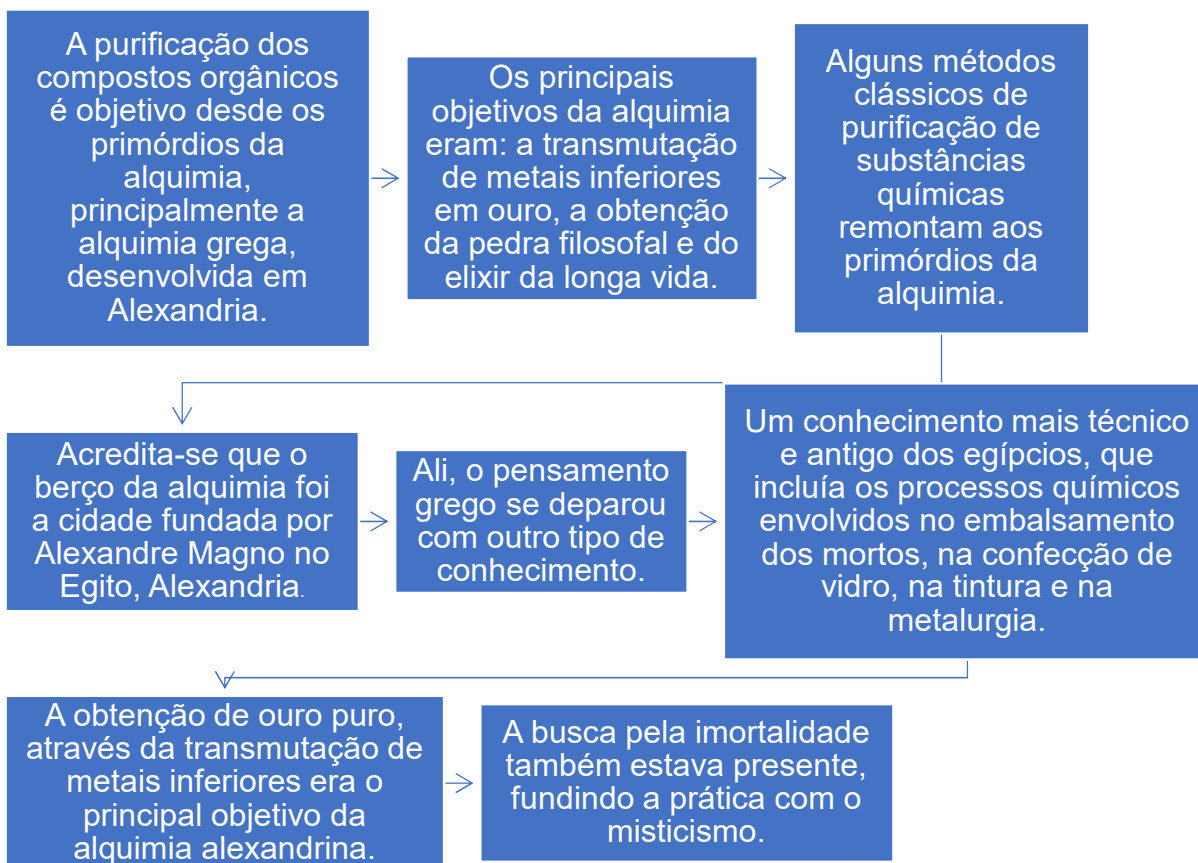
Os constituintes químicos das plantas são estudados por uma área da química chamada Química de Produtos Naturais (QPN).

A Química de Produtos Naturais contempla diversos segmentos:	
Purificação de compostos orgânicos	Numa planta as substâncias orgânicas existem em misturas complexas. É necessário isolá-las para poderem ter suas estruturas e propriedades caracterizadas.
Determinação da estrutura dos compostos	A determinação da estrutura de um composto orgânico nem sempre é uma tarefa fácil. É um trabalho muito especializado.
Biossíntese	As estruturas dos produtos naturais não são aleatórias. Elas são produzidas dentro de rotas metabólicas. A biossíntese estuda essas rotas metabólicas.
Ecologia química	As interações entre os organismos vivos e o meio ambiente são mediadas por substâncias químicas. A ecologia química é uma área que estuda as substâncias envolvidas nessas interações.
Metabolômica	Estuda a composição e o comportamento de todas as pequenas

	moléculas presentes em um organismo vivo.
Quimiosistemática e evolução	As substâncias presentes num organismo vivo podem fornecer informações sobre sua posição sistemática e, conseqüentemente, seu estágio evolutivo. Dentro do Produtos Naturais, a quimiosistemática é a área que estuda essa correlação.

3 PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A obtenção de compostos orgânicos puros das plantas é fundamental para o estudo de suas propriedades.



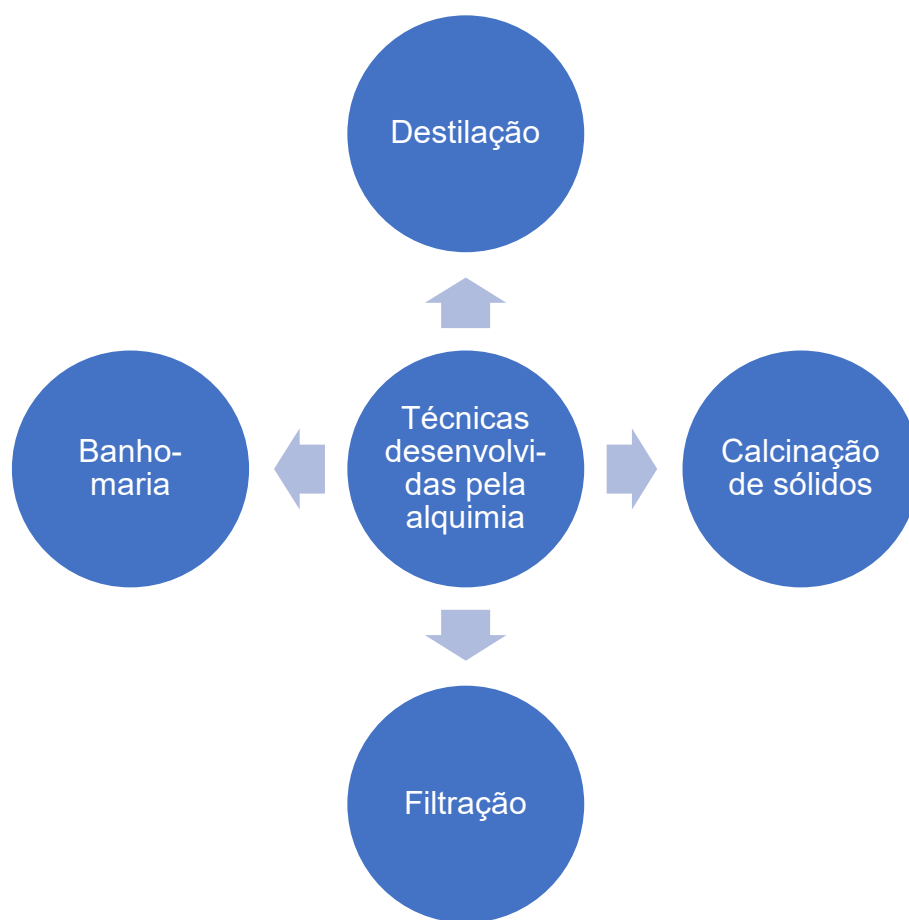


Figura 1. Quadro “*An Alchemist’s Laboratory* (1650) de David Teniers the Younger: retrata um laboratório da época da alquimia.

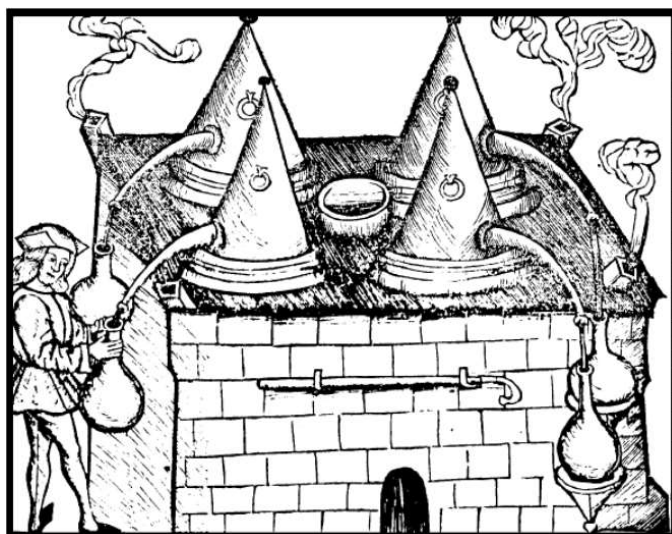


Figura 2: Uma das ilustrações do livro de destilação de Hieronymus Brunschwig, *Das Buch zu Distillieren die zusammen gethonen ding: Composita genant: durch die einzigen ding, vn das buch Thesaurus pauperum genant...* Strassburg: B. Grüninger, 1532.

As metodologias alquímicas foram sendo melhoradas e no final do século XVIII houve um grande salto, com o desenvolvimento de métodos quantitativos (balanças) e metodologias para o estudo dos gases.

Os métodos quantitativos e a química pneumática (estudo dos gases) foram as bases para a evolução da Química.

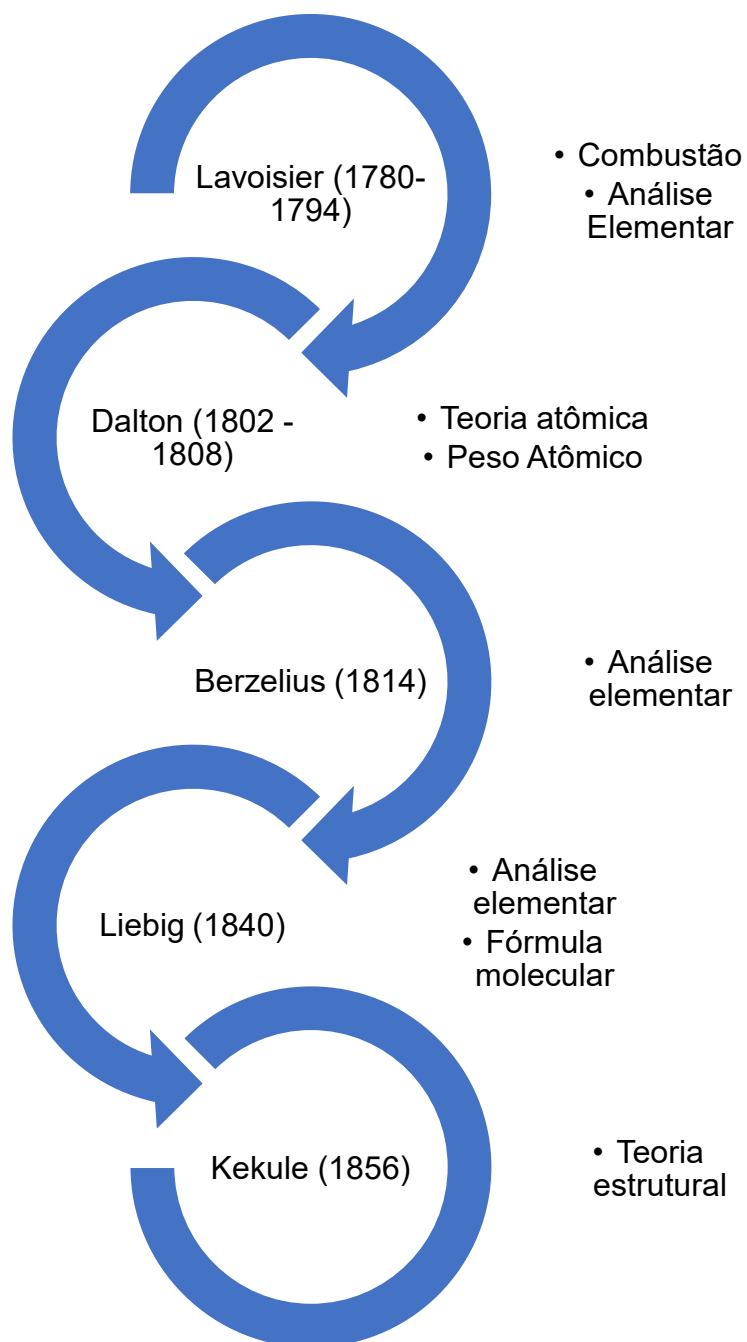


Figura 3. Antoine Laurent Lavoisier e sua esposa Marie Anne. Lavoisier dedicou-se e contribuiu para o desenvolvimento da metodologia quantitativa.



Figura 4. Balança de Lavoisier / Fonte: Musée des arts et métiers.

Sequência cronológica dos autores com contribuições que levaram ao conhecimento das estruturas químicas.



É importante lembrar: um composto para ter suas estrutura química e propriedades caracterizadas precisa estar puro. Por isso, a importância de métodos de separação de misturas.

4 CROMATOGRAFIA

A CROMATOGRAFIA É A PRINCIPAL TÉCNICA DE PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.

O surgimento da CROMATOGRAFIA (1906) representou o início de uma nova era na purificação de compostos.

CROMATOGRAFIA SIGNIFICA ESCREVER COM CORES.

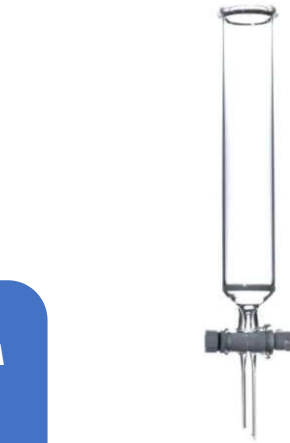


FIGURA 5. Coluna Cromatográfica.

O termo cromatografia está relacionado ao fato de que os primeiros experimentos foram realizados com pigmentos, cuja separação numa coluna de vidro gerou uma sequência de pigmentos de cores diferentes.

Numa cromatografia temos duas fases operando: estacionária (sólida) e móvel (líquida).

A fase móvel se desloca no sistema e as substâncias a acompanham.

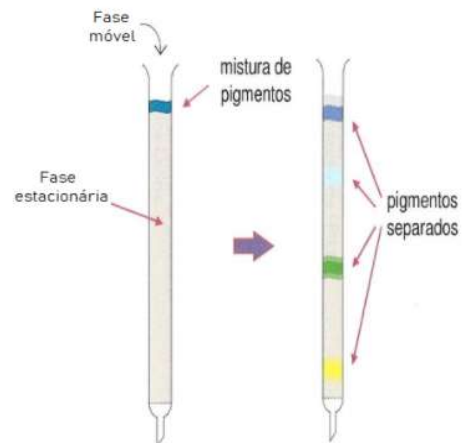


FIGURA 6. Representação da eluição de uma mistura de pigmentos em uma coluna cromatográfica.

Mas cada substância migra com velocidade diferente.
POR ISSO A SEPARAÇÃO.

4. 1 Cromatografia Gasosa

Na década de 1950 se iniciou a usar fase **móvel gasosa** e fase **estacionária oleosa** caracterizando a cromatografia gasosa. ATUALMENTE É UMA TÉCNICA ANALÍTICA PODEROSA.



Fonte: <https://bit.ly/3mmuey4>



Fonte: <https://agropos.com.br/pesticida/>



Fonte: <https://bit.ly/3svghID>

Cromatografia a gás tem larga aplicação: em análises clínicas, na análise de pesticidas, em exames antidoping, na indústria farmacêutica, entre outras.

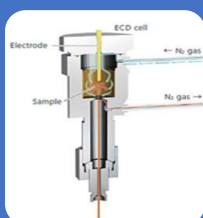
A CROMATOGRÁFIA GASOSA É ASSOCIADA A DIVERSAS TÉCNICAS DE DETECÇÃO (ionização em chama, espectrometria de massas, entre outras). Vejamos algumas delas:



Detetores de Ionização em Chama: a detecção é realizada a partir da corrente elétrica produzida pelos íons e elétrons oriundos das substâncias analisadas quando em contato com uma chama de ar/hidrogênio.



Detetores de Condutividade Térmica: utilizam as diferenças de condutividades térmicas apresentadas pelo gás da fase móvel (hélio/hidrogênio) e as substâncias da amostra analisada, em um filamento de tungstênio, ouro ou platina.



Detetores de Captura de Elétrons: neste detector uma fonte radiativa (níquel-63) ao interagir com o gás da fase móvel, produz uma corrente a partir da ionização do gás e elétrons, estes últimos são “capturados” pelos grupos eletronegativos presentes em substâncias orgânicas analisadas, resultando em uma variação da corrente.



Espectrometria de Massas: no espectrômetro de massas, as moléculas das amostras são ionizadas por uma fonte de ionização, produzindo fragmentos ionizados, chamados íons moleculares, que são detectados de acordo com o sinal gerado pela razão massa/carga (m/z).

A cromatografia é intimamente associada à química de produtos naturais como um método de purificação de substâncias.

Vamos lembrar que a purificação dos compostos orgânicos é fundamental.

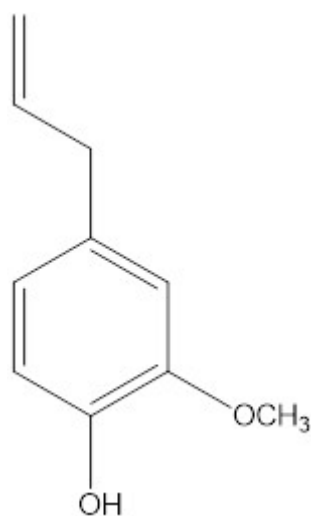
5 DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Existem mais de 20 MILHÕES de compostos orgânicos conhecidos.

A determinação da estrutura química dos compostos é fundamental para a sua caracterização.

MAS COMO SE DETERMINA AS ESTRUTURAS DESSES COMPOSTOS ORGÂNICOS?

Essa é a representação da estrutura química do eugenol, um constituinte do cravo-da-índia.



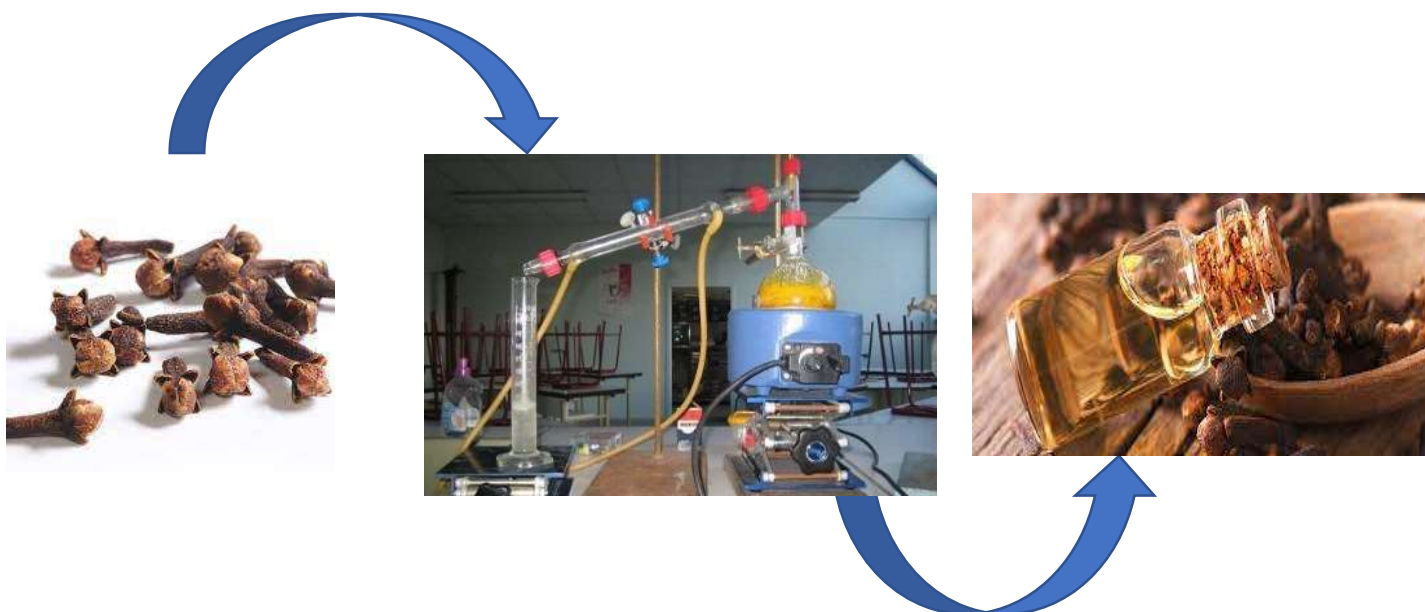
Mas como se determina essa estrutura?

É bom lembrar que não se vê uma estrutura química. Não se vê uma molécula.

O que se vê é o material na forma líquida, sólida ou gasosa, se o gás for colorido.

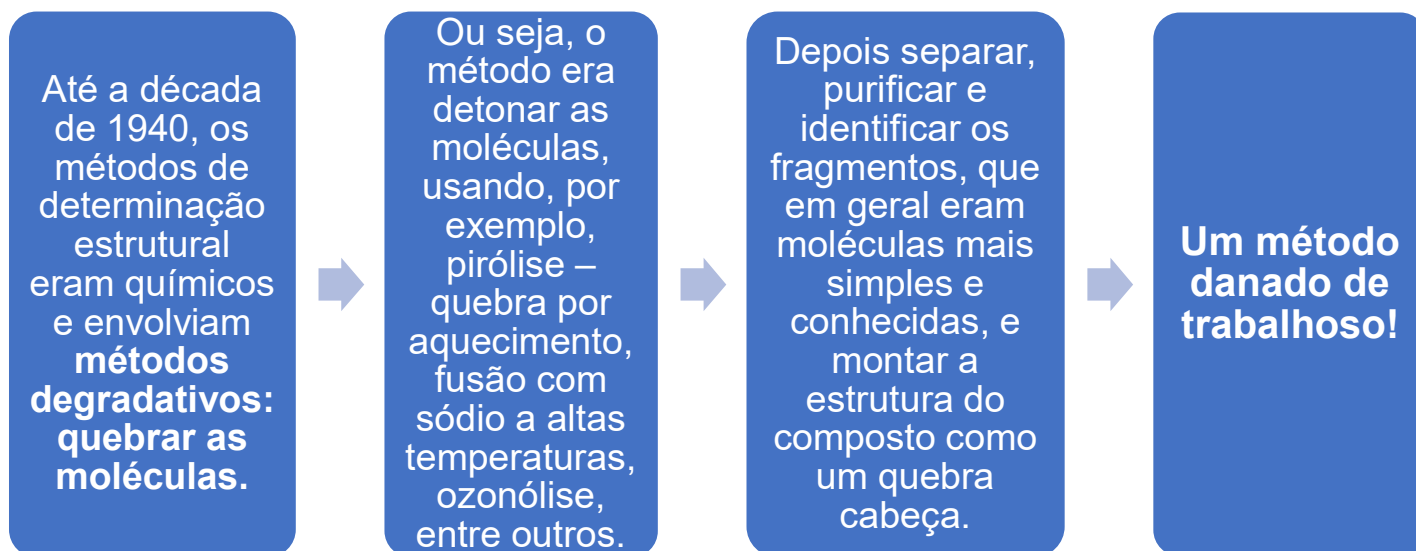
A estrutura química é deduzida a partir de dados experimentais.

No caso da especiaria cravo-da-índia, pode-se extrair um óleo.



A partir do óleo pode-se purificar os constituintes principais.

A determinação da estrutura química do composto deve ser feita com ele purificado.



A partir da década de 1940 surgiram os métodos físicos de análise, os quais se desenvolveram de forma extraordinária.

Os métodos físicos de análise são:

- Espectroscopia de ultravioleta, de infravermelho e de ressonância magnética nuclear.

VAMOS EXPLORAR A TÉCNICA ESPECTROSCÓPICA MAIS PODEROSA: A ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.

Na visão popular, ressonância magnética nuclear está associada a exames médicos através de imagens.



Fonte: <https://diagrad.com.br/>

Mas essa é uma aplicação recente da ressonância magnética nuclear.

Ressonância magnética nuclear surgiu na década de 1950 como uma técnica aplicada no campo da química e atualmente é a técnica mais poderosa na determinação estrutural de substâncias.

Em que se baseia a ressonância magnética nuclear? Qual é o fundamento físico?

Você já estudou o número quântico de spin de elétrons, não é?

Algo associado ao sentido do giro do elétron. Spin $+ \frac{1}{2}$ ou $- \frac{1}{2}$.

Ou seja: elétrons têm spin; spin eletrônico.

E núcleos podem ter spin???
A resposta é sim. É o spin nuclear.

Spin nuclear?
Sim. Alguns núcleos de átomos possuem spin,
como os elétrons.

O spin nuclear é quantizado, ou seja pode
assumir apenas alguns valores.
Os valores de spin nuclear possíveis dependem
do número de prótons e nêutrons do átomo.

Apenas núcleos com valores de spin $\frac{1}{2}$ são
apropriados para ressonância magnética nuclear.

**A ressonância magnética
nuclear se baseia no spin
nuclear.**

Os equipamentos de
ressonância
magnética nuclear
usam esse princípio,
o spin nuclear, para
obter suas imagens
e espectros.

Especificamente, se
usa o spin nuclear
dos isótopos ^1H ou
 ^{13}C .

Esses equipamentos
requerem um campo
magnético elevado e
essa é uma
limitação que os
torna tão caros.

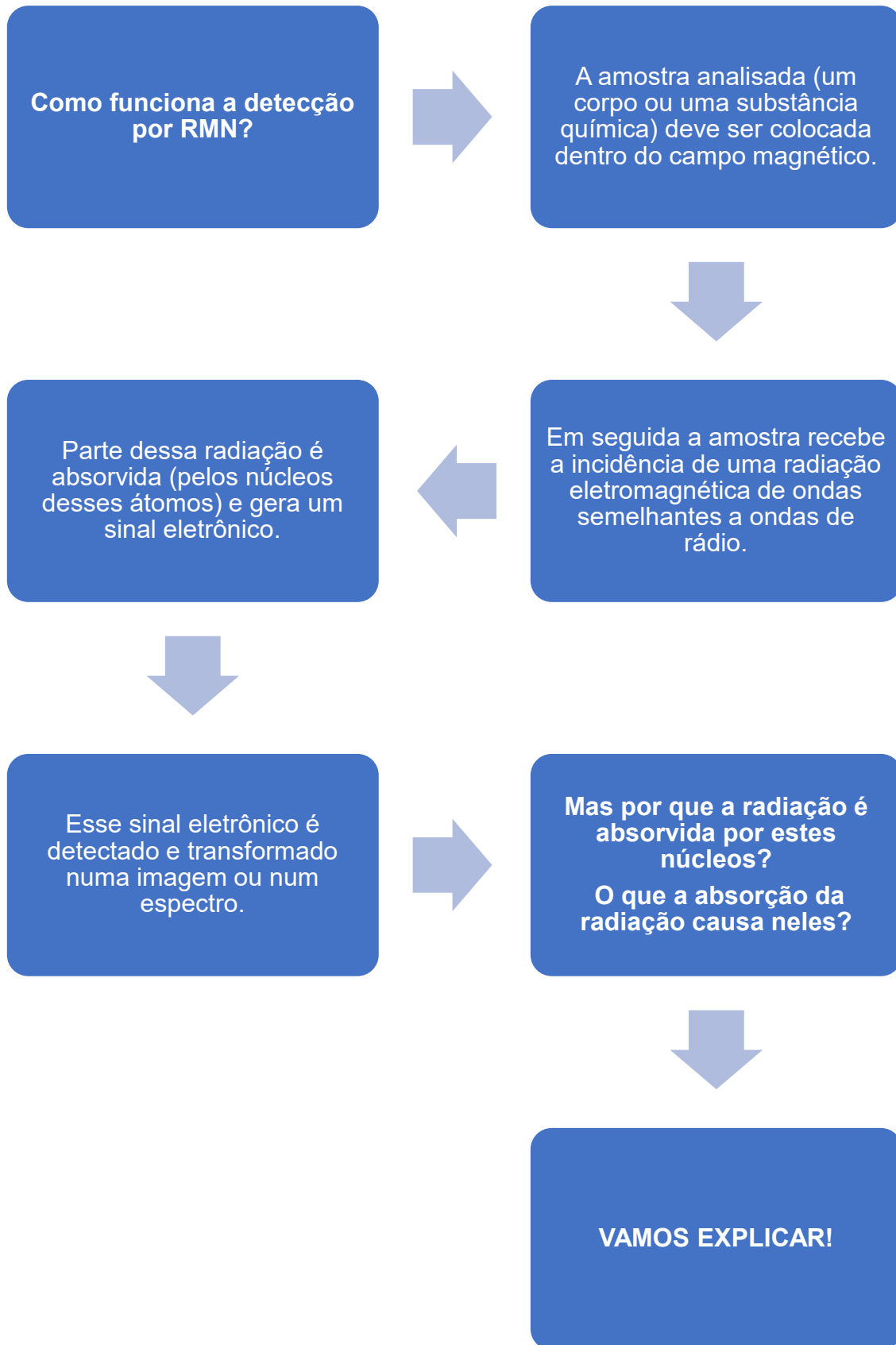
Quando o paciente entra naquele tubo, está entrando dentro do campo magnético gerado por um eletroímã.

Para gerar campos magnéticos elevados usa-se uma bobina de metal supercondutor refrigerada por hélio líquido.

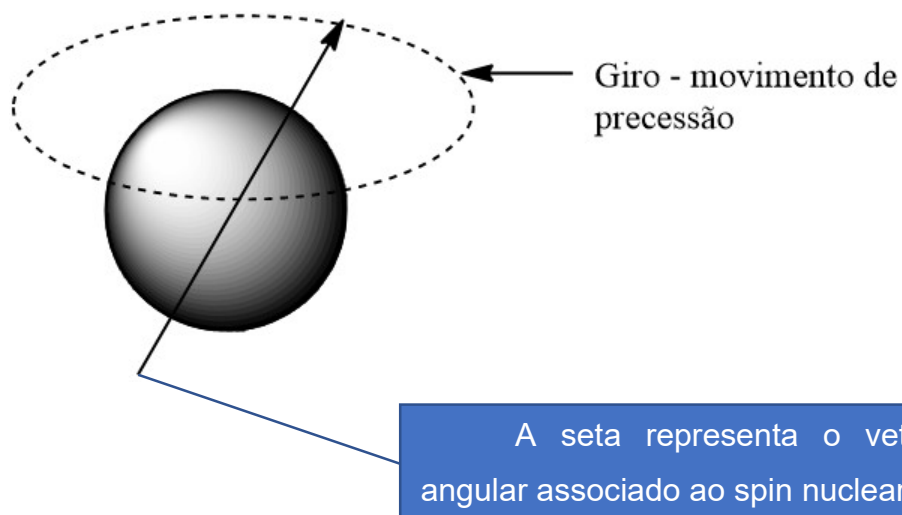
Hélio é um gás muito raro e por isso é muito caro. No estado líquido atinge uma temperatura próxima ao zero absoluto.

Os isótopos ^1H e ^{13}C possuem spin nuclear $\frac{1}{2}$.

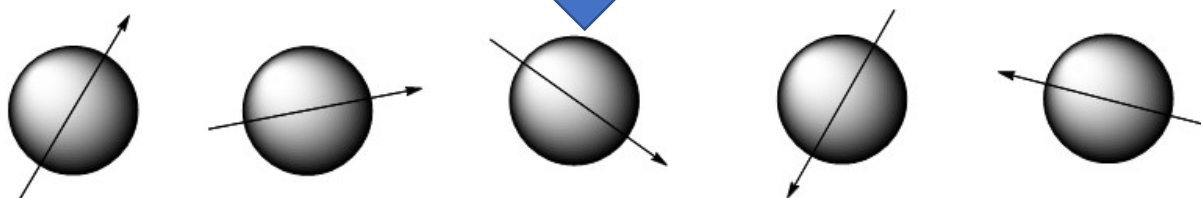
O isótopo ^{12}C é o mais abundante (~ 99 %), mas ele tem spin nuclear zero e não pode ser detectado por RMN.	Os átomos mais usados em ressonância magnética nuclear são hidrogênio (^1H) e o isótopo ^{13}C (carbono 13).	Como esses elementos existem nos compostos orgânicos, estes são os mais estudados por esse método.	Assim, temos a ressonância magnética de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono 13 (RMN ^{13}C)	Há uma enorme diversidade de experimentos de RMN diferentes que podem ser utilizados na obtenção de imagens ou na determinação estrutural de substâncias.	Para a obtenção de imagens em geral se usa os hidrogênios (RMN ^1H) da água.
--	--	--	---	---	--



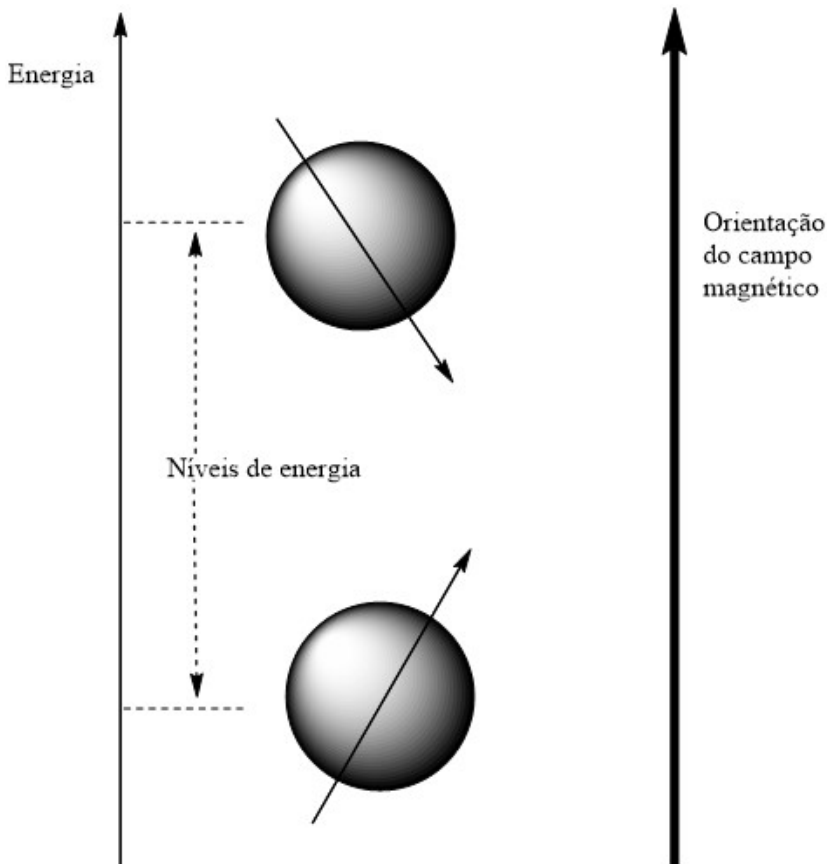
Representação do spin nuclear



Em condições normais a orientação do vetor momento angular é aleatória.



PORÉM, SOB A AÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO O VETOR MOMENTO ANGULAR SE ORIENTA.



Vamos lembrar que “Sob ação de um campo magnético” significa inserir o corpo ou uma amostra dentro do equipamento.

Cada orientação corresponde a um nível de energia.

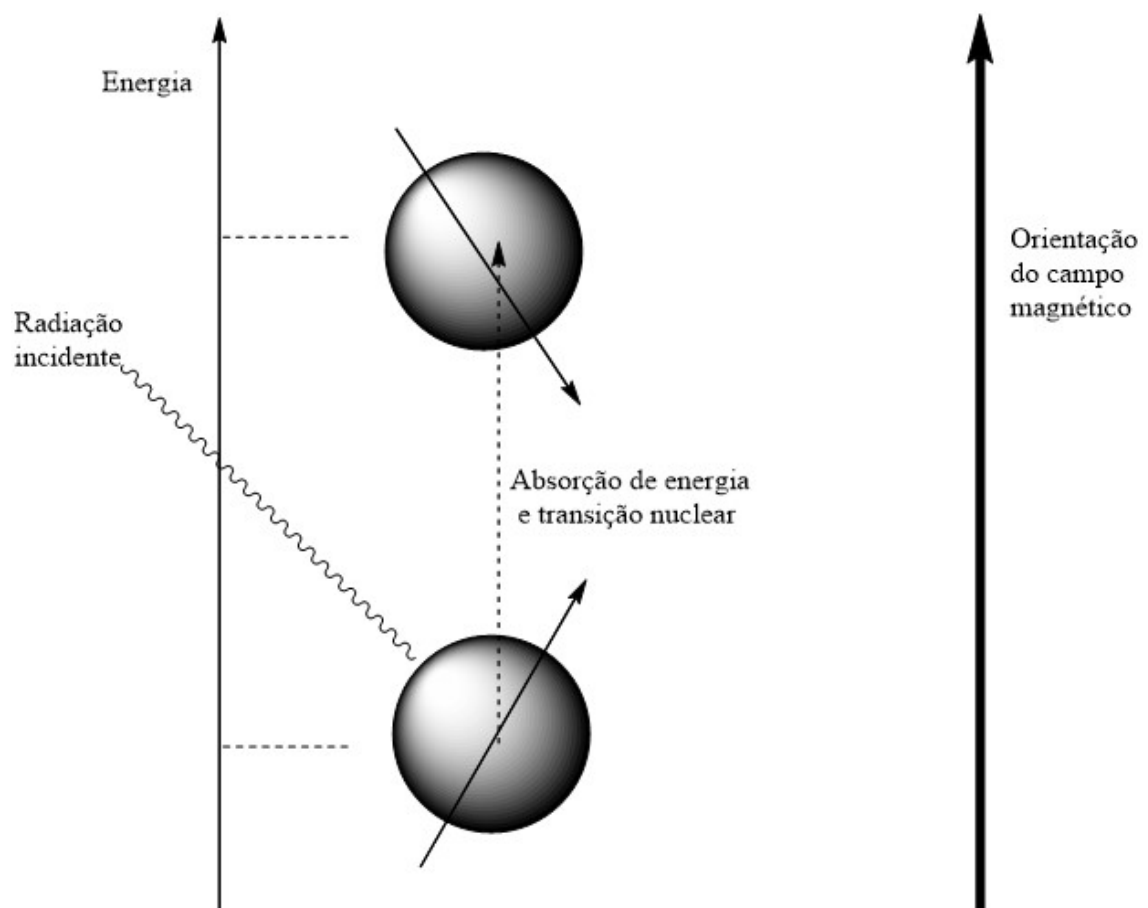
Para um spin nuclear $\frac{1}{2}$, são possíveis duas orientações, que correspondem a dois níveis de energia:

- a) A favor do campo – de menor energia;
- b) Contra o campo – de maior energia.

A distribuição normal é de aproximadamente 50% de cada orientação.

Ao se irradiar a amostra, núcleos de menor energia absorvem a radiação (entram em ressonância com a radiação incidente – por isso o nome ressonância) e sofrem transição para o nível de maior energia.

Transição Nuclear



Ao ocorrer a transição nuclear um sinal é gerado, originando o espectro de ressonância magnética nuclear.



No caso das moléculas, os núcleos se encontram em ambientes químicos diferentes.

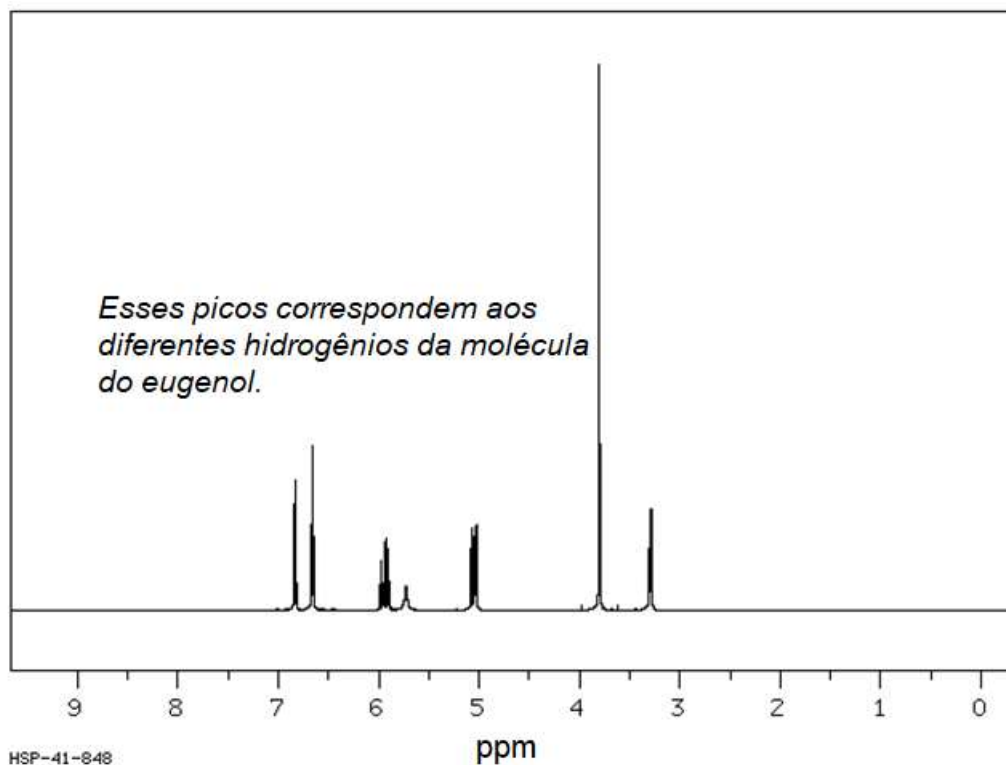


Em cada ambiente químico a diferença de energia entre os níveis é diferente.

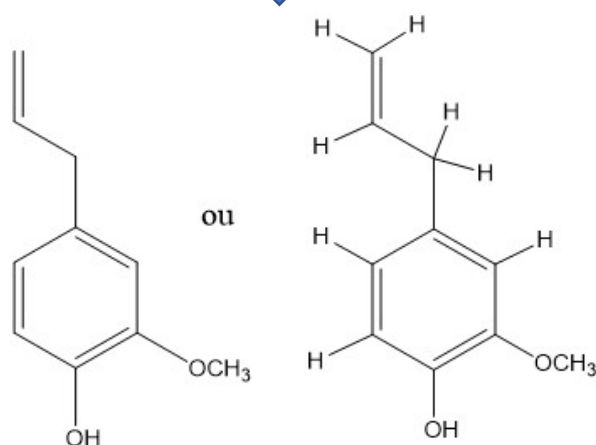


Por isso, radiações com energias diferentes são absorvidas, gerando o chamado espectro de ressonância magnética nuclear ou as imagens usadas na medicina.

Para ilustrar, vamos ver o espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do eugenol .



Os sinais no espectro são relativos aos hidrogênios da molécula – veja os diferentes ambientes químicos onde os átomos de hidrogênios se encontram.

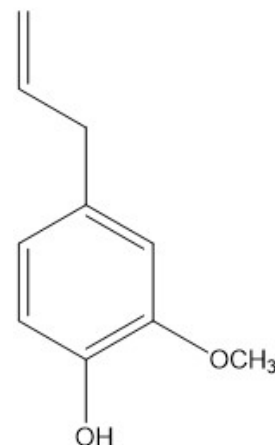
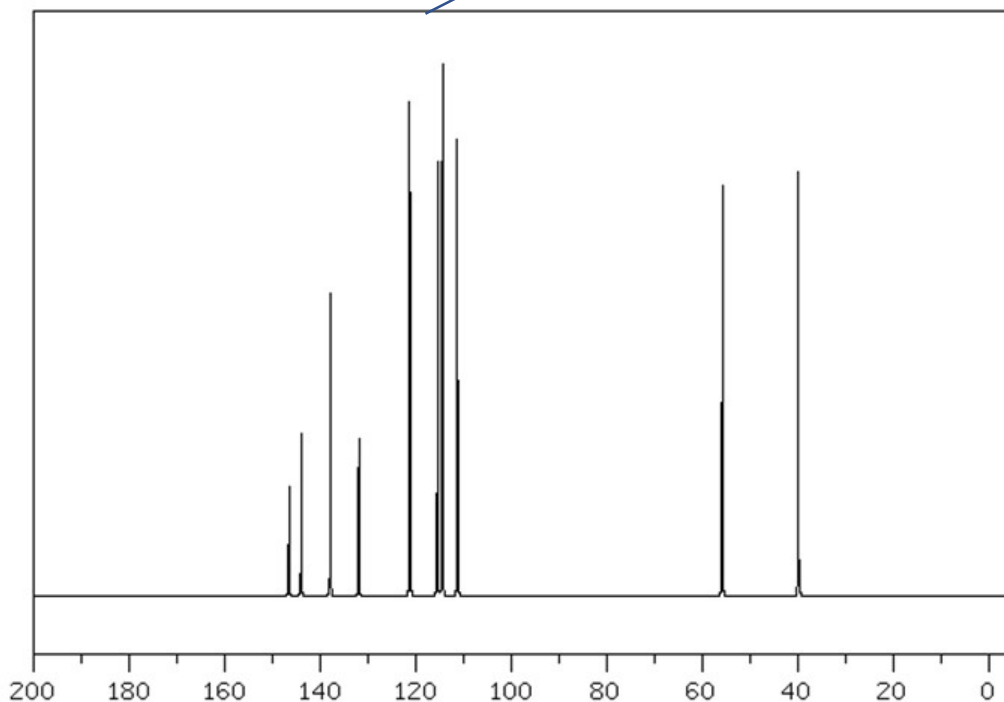


Eugenol – constituinte do cravo-da-índia

Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS

Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do eugenol

Veja que são dez sinais – um para cada carbono.



Eugenol – constituinte do cravo-da-índia.

Fonte: Spectral Database for Organic Compounds SDBS

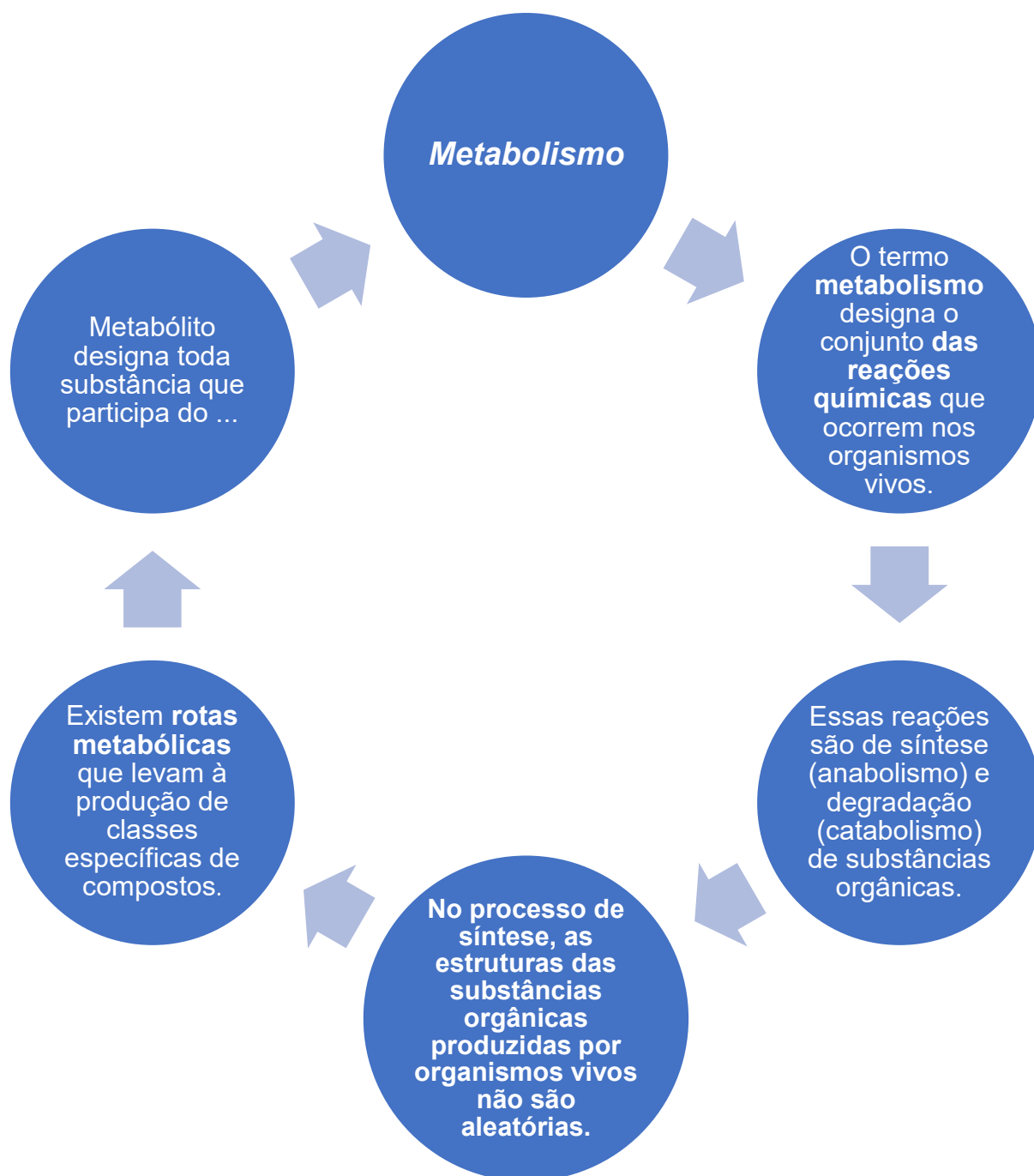
A estrutura dos compostos orgânicos é deduzida a partir da interpretação dos sinais nos espectros de ressonância magnética nuclear.

A interpretação dos dados é bastante especializada e requer treinamento. Na graduação em Química o aluno tem acesso a fundamentos dessas técnicas, porém o aprendizado no nível que permite elucidar estruturas de substâncias mais complexas se faz no mestrado ou doutorado.

As técnicas espectroscópicas de infravermelho e ultravioleta fornecem também informações sobre a estrutura da substância, mas RMN é uma ferramenta muito mais poderosa.

6 BIOSÍNTESE E CLASSES DE PRODUTOS NATURAIS

Você sabe o que é metabolismo primário e metabolismo secundário?



Metabólito Primário

O **metabolismo primário** se refere ao metabolismo inerente à vida.

Corresponde às **proteínas** (em toda sua diversidade), **açúcares**, ácidos nucleicos (**DNA e RNA**), ácidos graxos e **triglicerídeos**, principalmente.

A definição de metabólitos primários surgiu em 1910 e, desde então, vem se ajustando ao longo do tempo.

Atualmente, essa definição é a de que metabólitos primários são as substâncias que participam dos processos de **desenvolvimento e reprodução** de organismos vivos.

Essa definição permite incluir uma série de compostos, como alguns esteroides, hormônios, vitaminas, entre outros.

Metabólito Secundário

O metabolismo **secundário** se refere a um conjunto de metabólitos que podem ocorrer em determinado organismo vivo e não ocorrer em outro.

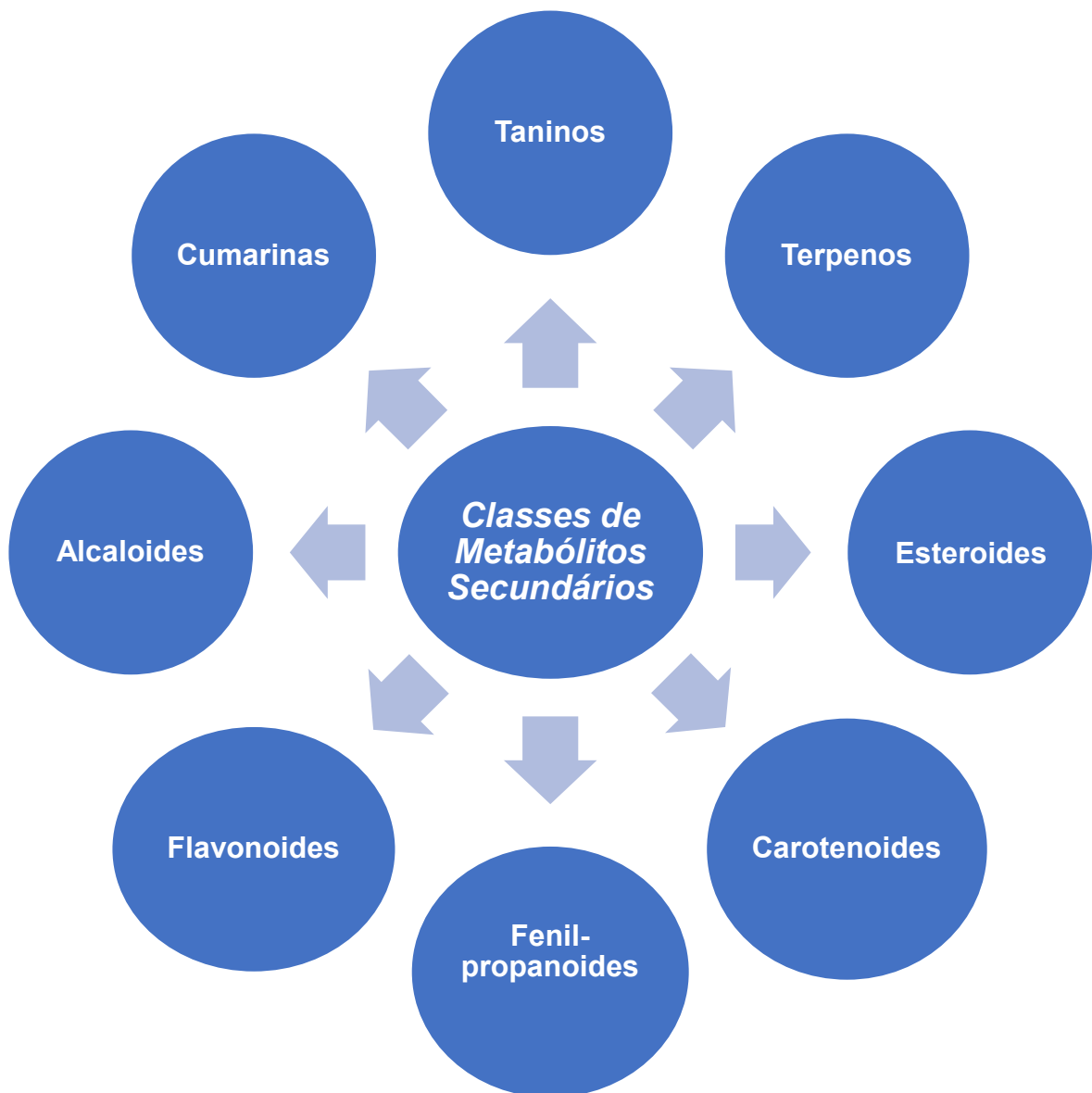
A definição de metabólitos secundários também vem sendo modificada e a tendência é associá-la aos metabólitos que não estão diretamente envolvidos nos processos de desenvolvimento e reprodução.

A função de um metabólito secundário nem sempre é clara. Em geral participam da interação com outros organismos e o ambiente, como defesa química e física, atração sexual, etc...

Como toda classificação, a fronteira que separa metabólitos primários e secundários é meio nebulosa e vem sendo modificada ao longo do tempo.

6. 1 Vias Metabólicas

Os **metabólitos secundários** podem ser agrupados em classes, que correspondem a **vias metabólicas**.



As vias metabólicas que levam aos metabólitos secundários estão relacionadas às do metabolismo primário, principalmente de açúcares.

As vias metabólicas se constituem numa rede intrincada e interligada.

O estudo de como estas redes se articulam nos leva a admirar a beleza da natureza e a valorizar a relação da química com a vida.

É por isso que os campos da Bioquímica e da Química de Produtos Naturais são encantadores.

As reações que ocorrem nos organismos vivos (*in vivo*) são catalisadas por enzimas. Porém, elas seguem os mesmos princípios das reações realizadas em laboratório.

A natureza é muito sábia. A natureza conhece química.

As vias metabólicas são caracterizadas por **PRECURSORES**.

Estes precursores são o ponto de partida para a síntese dos metabólitos secundário.

Cada rota metabólica tem um precursor.

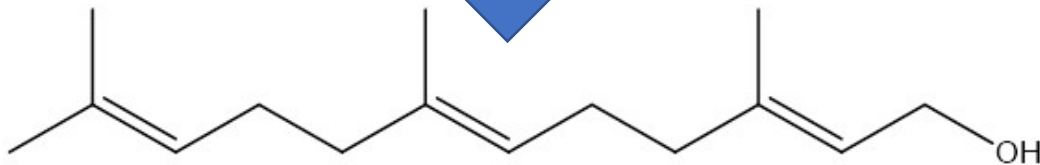
7 TERPENOS

A palavra terpeno se originou do termo alemão "terpentin", que significa terebentina.

A terebentina é constituída principalmente de dois terpenos (monoterpenos): α -pineno e β -pineno.

Terpenos é uma classe muito vasta de compostos. Em geral, eles possuem número de átomos de carbono múltiplos de cinco.

Vamos observar a representação estrutural do terpeno farnesol, que tem 15 carbonos.



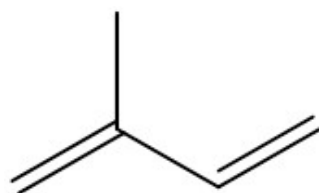
Farnesol - constituinte de desodorantes

Você percebe alguma regularidade na estrutura?



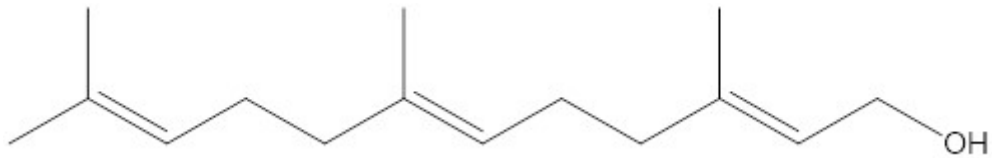
Percebeu a regularidade?

Isoprenoides é um termo que também designou os terpenos. No início, acreditava-se que o isopreno era o precursor dos terpenos.



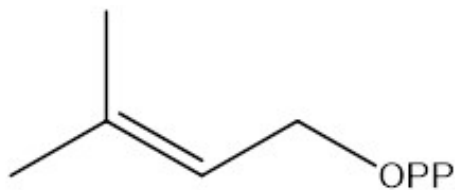
ISOPRENO

Você percebeu que a estrutura do farnesol é constituída de três unidades de cinco carbonos?

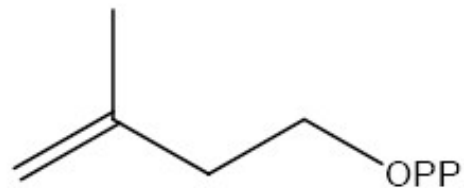


O isopreno é um gás que é produzido por plantas, mas ele não é o precursor dos terpenos.

A evolução dos estudos da biossíntese dos terpenos mostrou que os precursores são dois outros compostos com cinco carbonos.



DMAPP - Dimetilalil pirofosfato



IPP - Isopentenil pirofosfato

PP é uma unidade difosfato.

O DMAPP e o IPP podem vir de duas vias metabólicas, ambas provenientes de açúcares.

Um desses precursores é o ácido mevalônico, formado por três unidades de acetil coenzima A (unidades acetato).

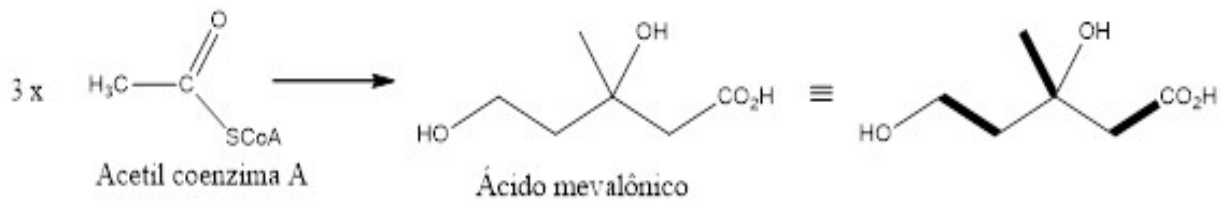


FIGURA 7. O precursor ácido mevalônico é originado de três unidades de acetil coenzima A.

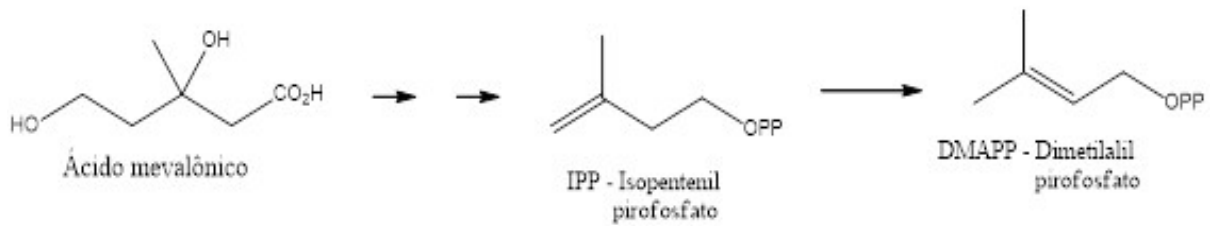
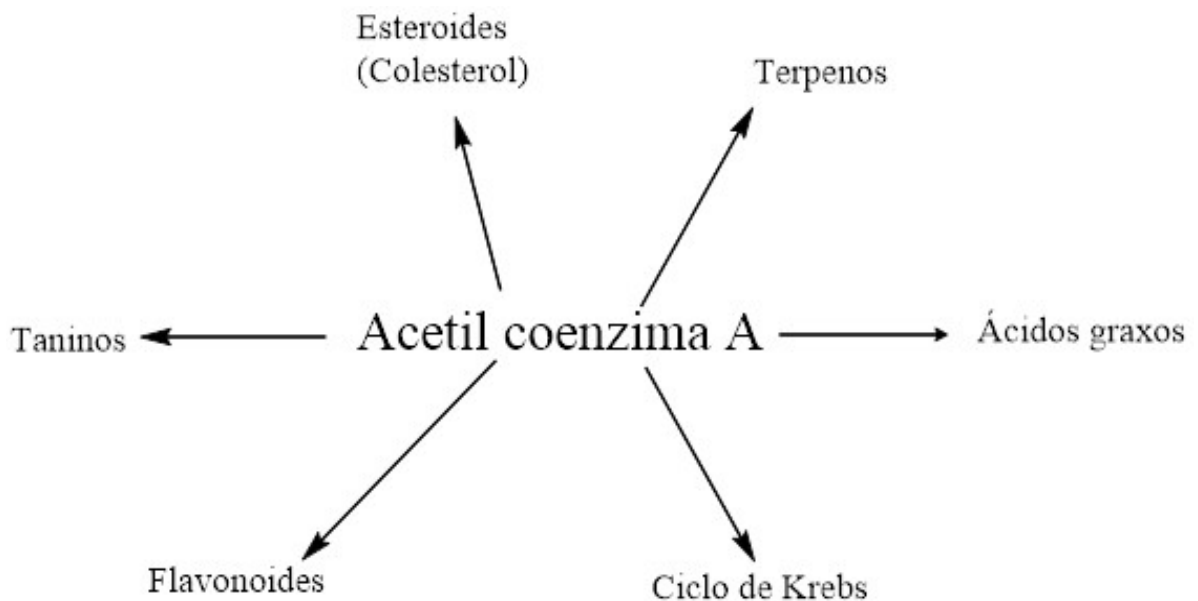
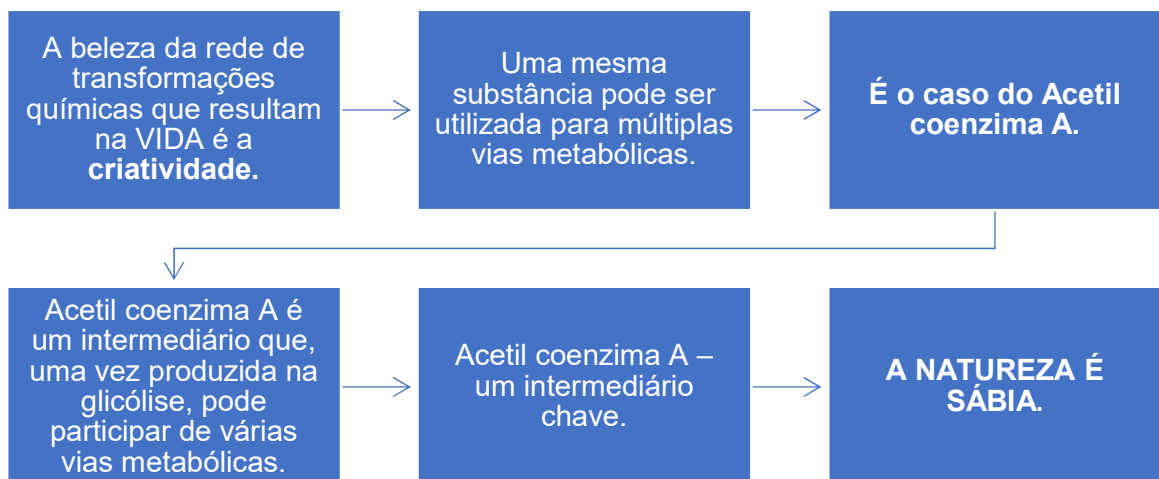
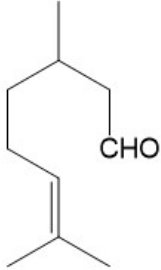
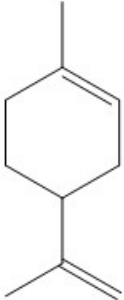
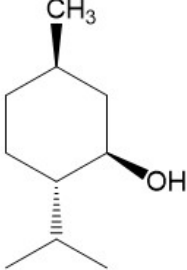
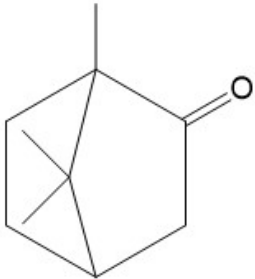
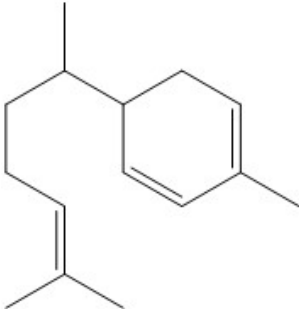
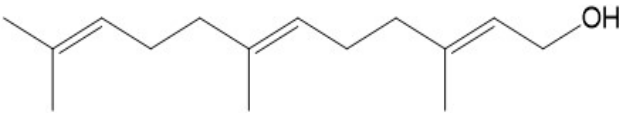
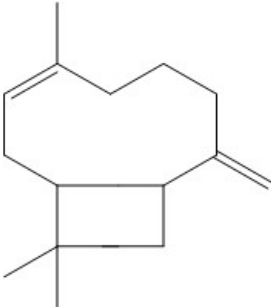


FIGURA 8. O ácido mevalônico produz o IPP e o DMAPP.

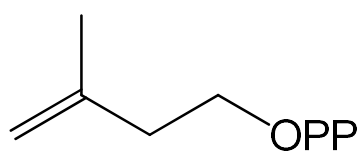


Muitos óleos essenciais, presentes em especiarias, possuem terpenos na sua composição.

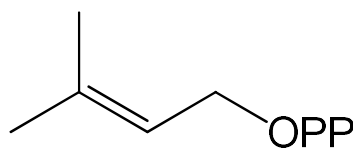
Terpeno	Representação estrutural	Presença
<p>Citronelal (monoterpeno – 10 carbonos)</p>		<p>Óleo de citronela</p>
<p>Limoneno (monoterpeno – 10 carbonos)</p>		<p>Frutas cítricas</p>
<p>Mentol (monoterpeno – 10 carbonos)</p>		<p>Hortelã</p>
<p>Cânfora (monoterpeno – 10 carbonos)</p>		<p>Cânfora</p>

<p>α – Zingibereno (sesquiterpeno – 15 carbonos)</p>		<p>Óleo de gengibre</p>
<p>Farnesol (sesquiterpeno – 15 carbonos)</p>		<p>Usado em desodorantes.</p>
<p>Cariofileno (sesquiterpeno – 15 carbonos)</p>		<p>Óleo de cravo.</p>

Todos esses compostos presentes em óleos essenciais são provenientes de:



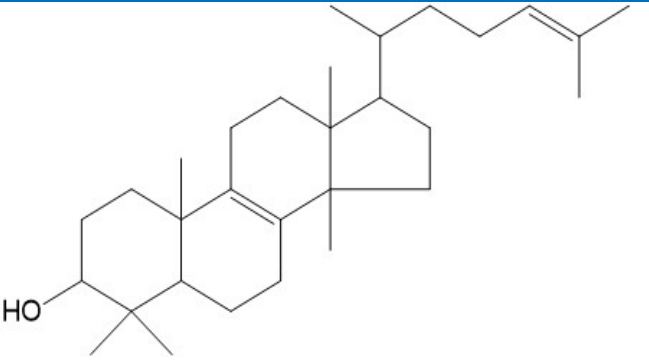
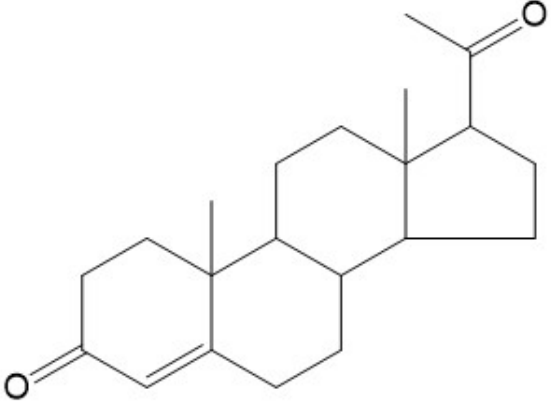
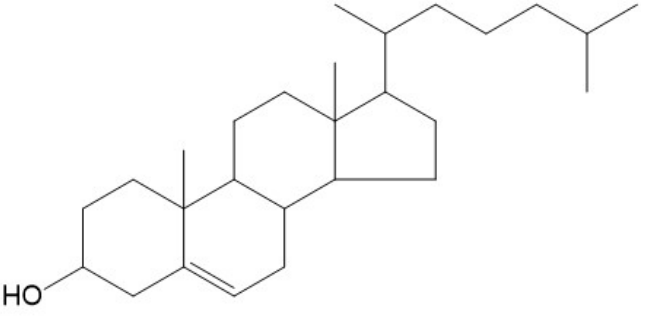
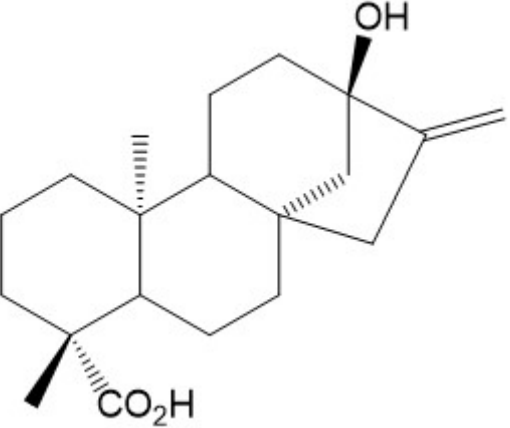
IPP - Isopentenil pirofosfato



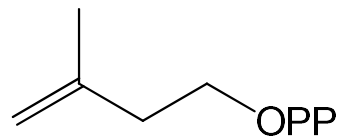
DMAPP - Dimetilalil pirofosfato

Os esteroides vêm da mesma rota dos terpenos (triterpenos).

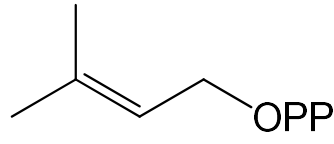
Fórmulas estruturais de alguns esteroides e triterpenos.

Terpeno/ esteroide	Representação estrutural	Presença
Lanosterol (triterpeno - 30 carbonos)		Utilizado em colírios.
Progesterona— um esteroide		Hormônio feminino.
Colesterol (27 carbonos) - um esteroide		Composto presente no metabolismo animal.
Ácido 13- hidróxi- desidro- estévivo Diterpeno (20 carbonos)		Componente do esteviol, o adoçante natural.

*Todos esses compostos presentes em óleos essenciais
são provenientes de:*



IPP - Isopentenil
pirofosfato



DMAPP - Dimetilalil
pirofosfato

8 FENILPROPANOIDES

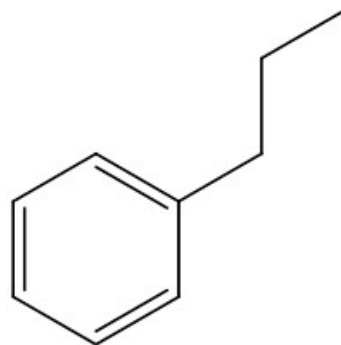
Fenilpropanoides são compostos constituídos de unidades C6-C3, onde C6 corresponde a um anel benzênico.



Muitos fenilpropanoides fazem parte da composição de óleos essenciais e especiarias.

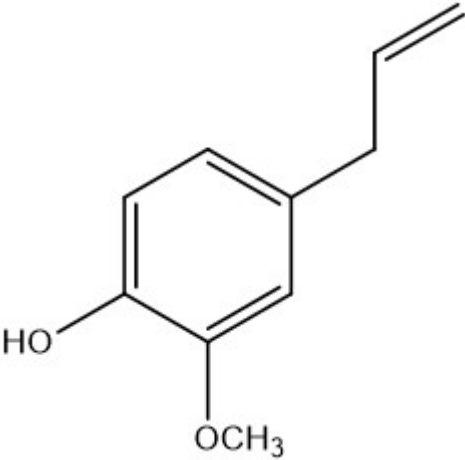
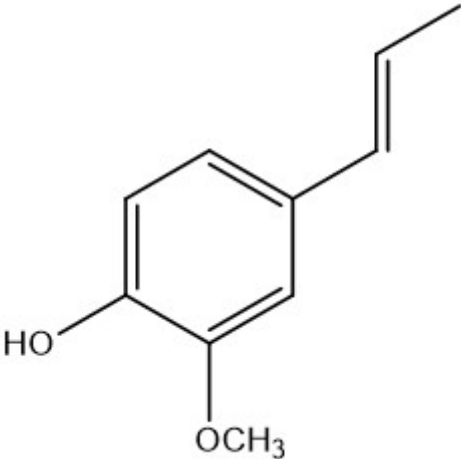
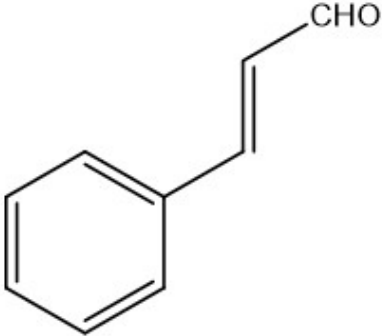


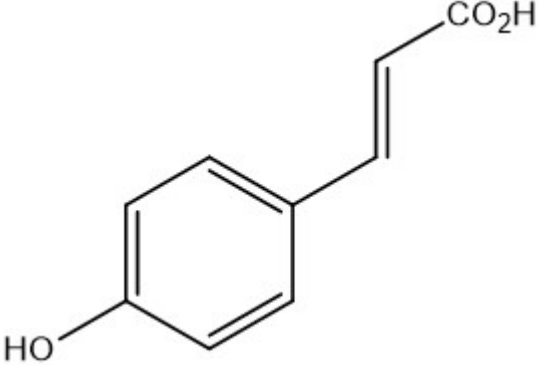
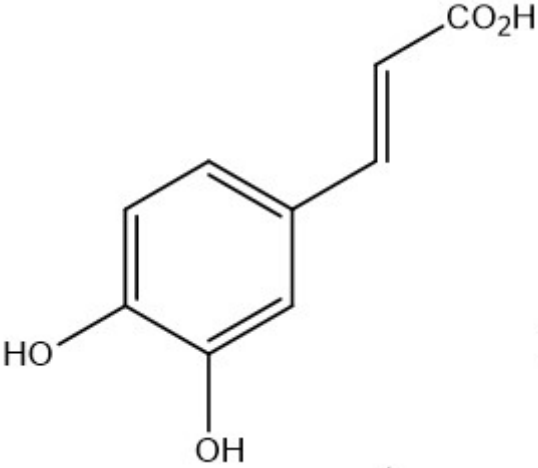
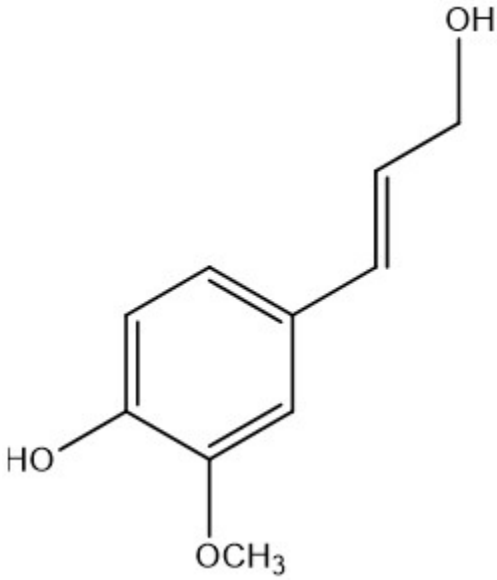
Os fenilpropanoides são compostos importantes e também atuam como precursores de **lignina, cumarinas, flavonoides e compostos C6 - C1.**



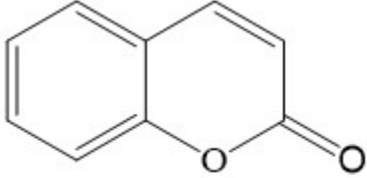
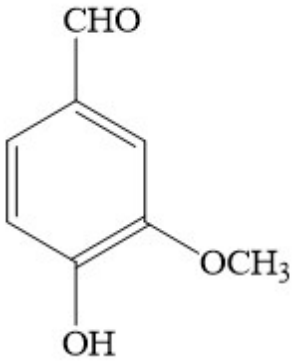
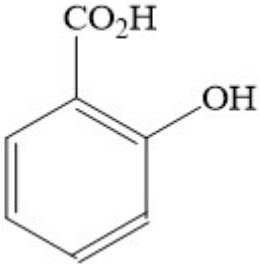
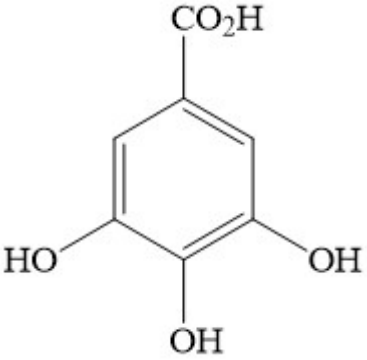
Esqueleto básico dos
fenilpropanoides

Exemplos de fenilpropanoides:

Substância	Representação estrutural	Presença
Eugenol		Óleo essencial de cravo.
Isoeugenol		Óleo essencial de ylang ylang.
Cinamaldeído		Canela.

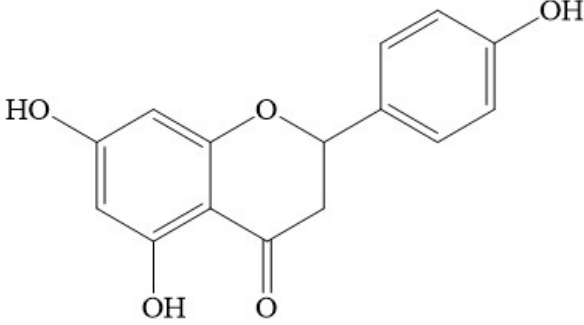
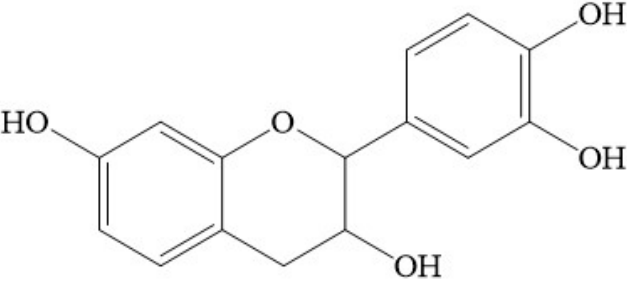
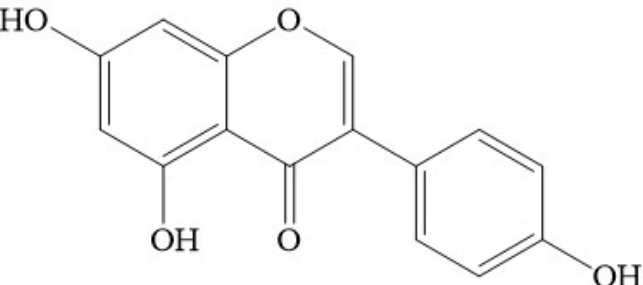
<p>Ácido cumárico</p>		<p>Presente em plantas como manjeriço e alho.</p>
<p>Ácido cafeico.</p>		<p>Presente em plantas- poderoso antioxidante e bioprotetor.</p>
<p>Álcool coniferílico</p>		<p>Precursor da lignina.</p>

Compostos C6 – C1

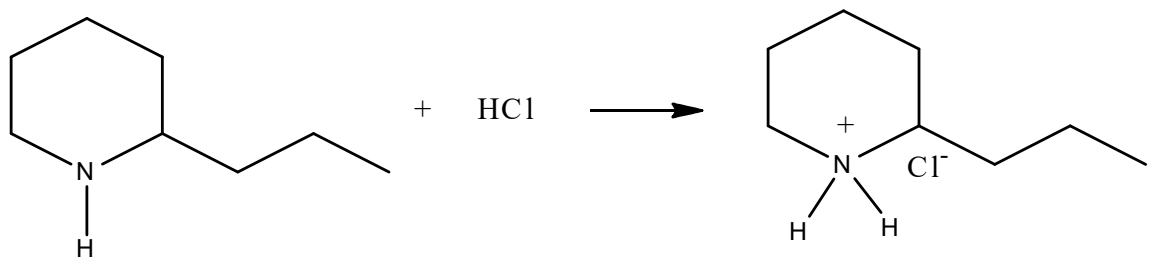
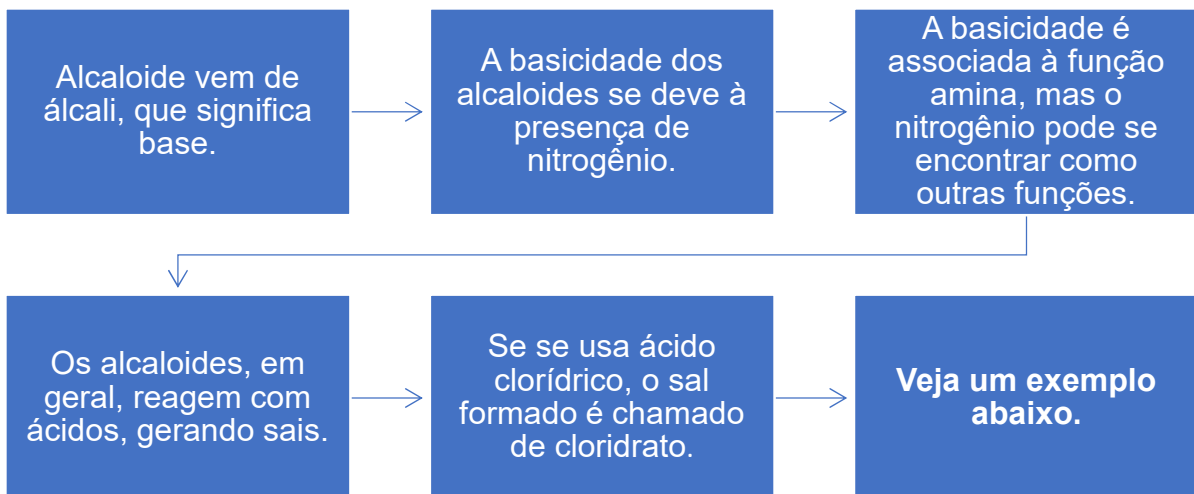
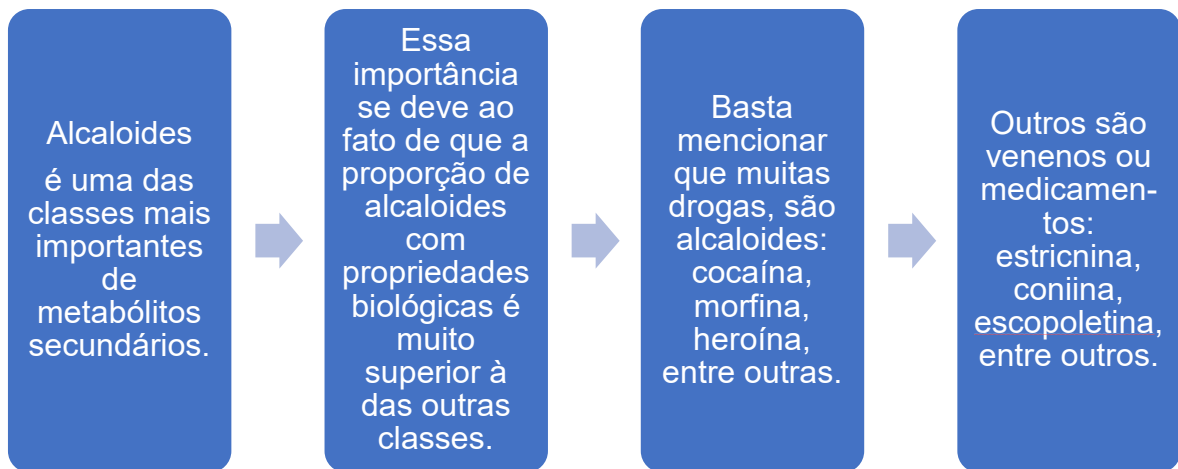
Substância	Representação estrutural	Presença
Cumarina		Presente em sementes de Cumaru.
Vanilina		Principal constituinte da essência de baunilha ou da baunilha artificial.
Ácido Salicílico		Produzido a partir da salicina, glicosídeo presente nas cascas do salgueiro.
Ácido Gálico		É um polifenol ácido. Presente em nozes, folhas de chá e faz parte da estrutura de taninos.

9 FLAVONOIDES

Flavonoides fazem parte dos polifenóis, compostos funcionais com propriedades antioxidantes.

Substância	Representação estrutural	Presença
Naringenina		Presente em frutas cítricas (limão, laranja). Apresenta múltiplas ações da saúde humana.
Catequinas		Precusores de taninos (curtimento de couro). Presentes no chá verde.
Genisteína (Isoflavona presente na soja)		Largamente comercializada como fitoestrogênios e protetores contra câncer.

10 ALCALOIDES



Coniina - alcaloide da cicuta - a planta usada no envenenamento de Sócrates

Cloridrato de coniina

A transformação do alcaloide no respectivo cloridrato, em geral, implica em transformar uma substância solúvel em solventes orgânicos (gasolina, clorofórmio, éter etílico) num composto solúvel em água.



Essa propriedade é utilizada no processo de purificação das drogas (principalmente cocaína), por isso a comercialização de ácidos e solventes orgânicos é controlada pela Polícia Federal.

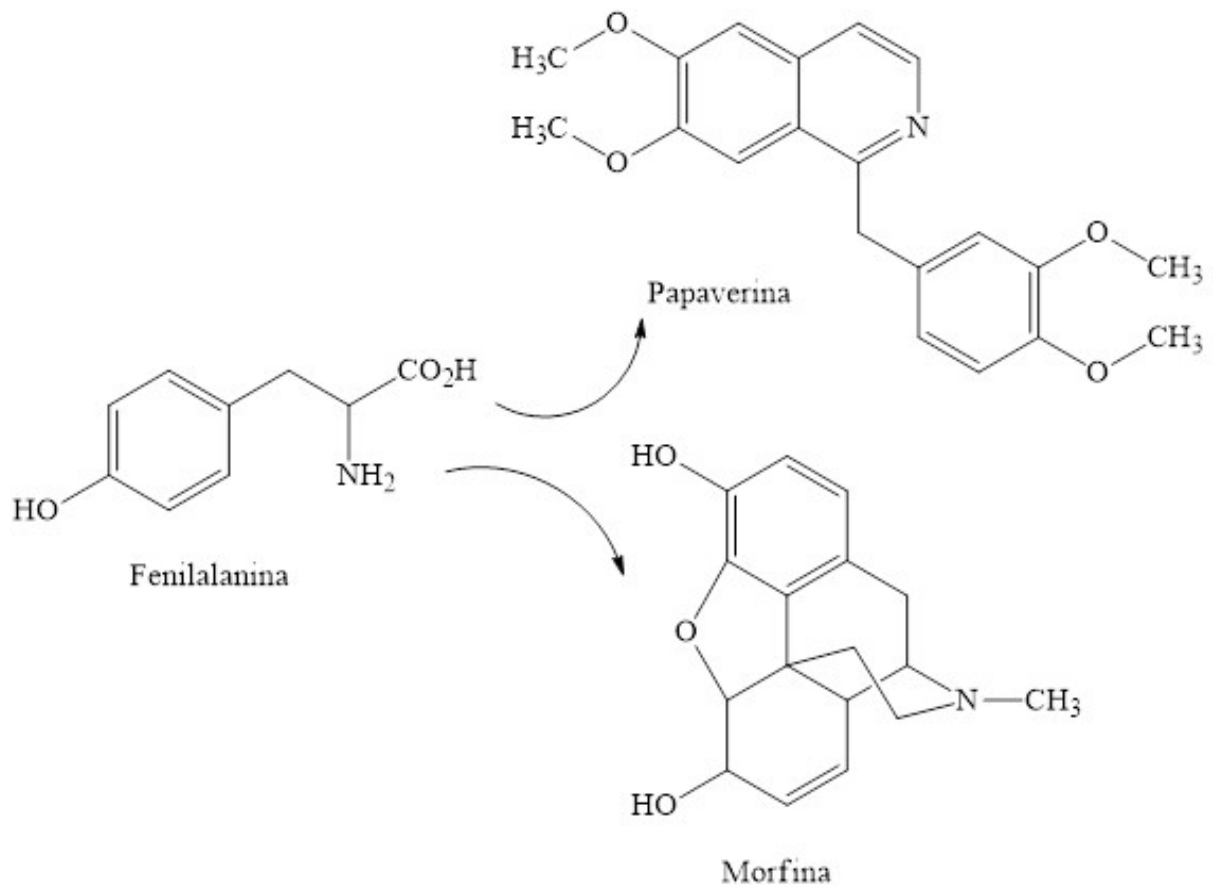
Os precursores dos alcaloides são aminoácidos.



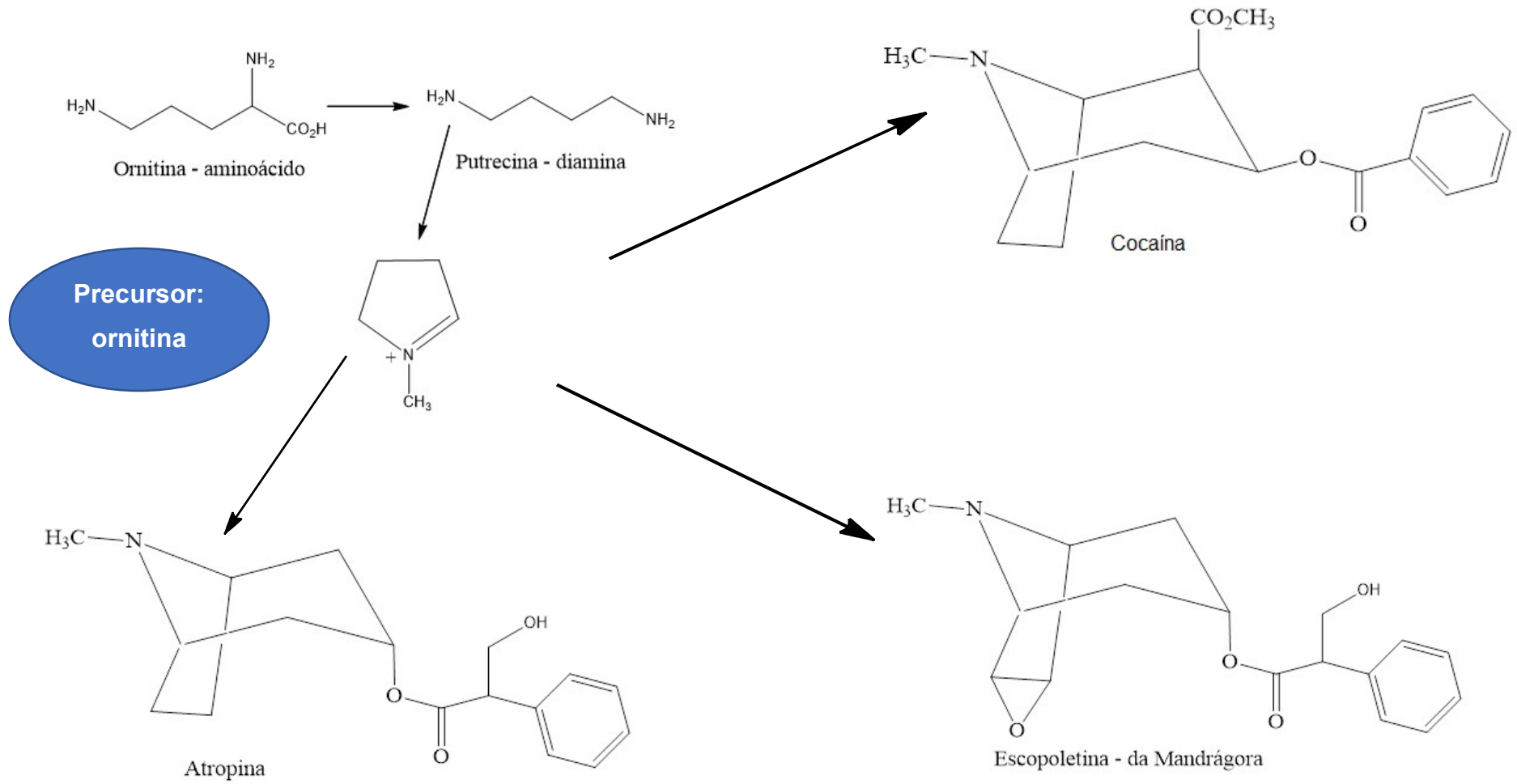
Os aminoácidos importantes como precursores de alcaloides são: **fenilalanina/tirosina**, triptofano, lisina e ornitina.



Veja as fórmulas estruturais dos alcaloides papaverina e morfina (alcaloides do ópio - *Papaver somniferum*) formados a partir do aminoácido precursor fenilalanina.

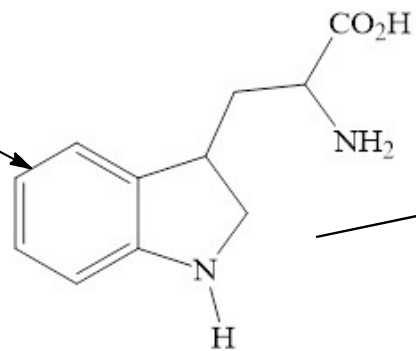


Alcaloides tropânicos

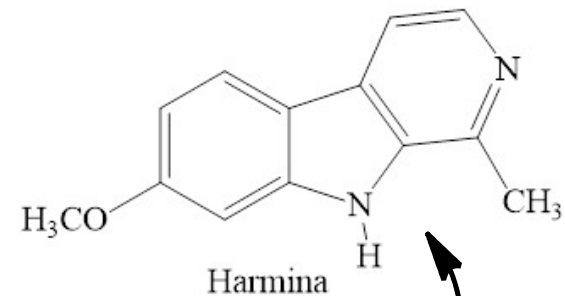


Alcaloides indólicos

Precursor: triptofano

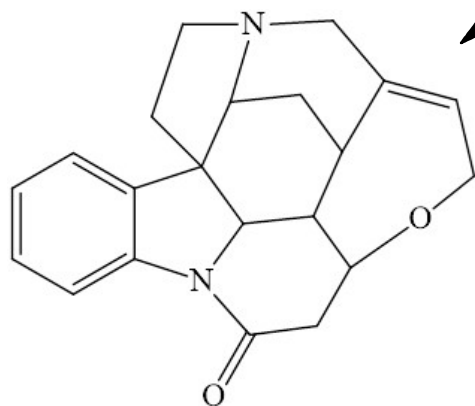


Triptofano - aminoácido

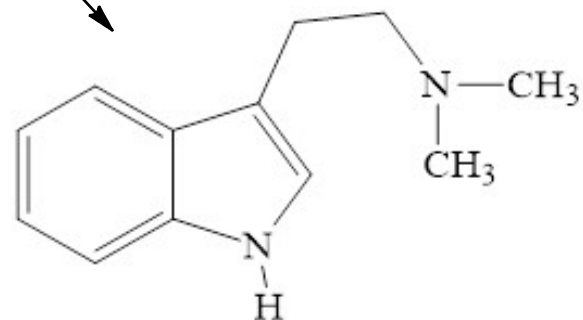


Harmina

**Alcaloides da Ayahuasca
ou Daime**



Estricnina



N,N-Dimetiltriptamina (DMT)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFONSO-GOLDFARB, A M; FERRAZ, M. H. M. As possíveis origens de química moderna. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 63-68, 1993.

DEWICK, P. M. **Medicinal Natural Products: a biosynthetic approach**. 3. Ed. United Kingdom: John Wiley e Sons Ltda, 2009.

LE COUTEUR, P.; BURRESON, J. **Os Botões de Napoleão: as 17 moléculas que mudaram a história**. Tradução de Maria Luiza X. de A. Borges. Rio de Janeiro: Zahar, 2006.

RAMOS, F. P. **O Apogeu e declínio do ciclo das especiarias: uma análise comparativa das navegações portuguesas da Carreira da Índia e da Carreira do Brasil**. 2002. Tese (Doutorado em História Social) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R., **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8. ed. norte-americana. São Paulo: Thomson Learning, 2006.

STRATHERN, Paul. **O Sonho de Mendeleiev: a verdadeira história da química**. Rio de Janeiro: Zahar, 2002.