

Redação selecionada e publicada pela Olimpíada de Química SP-2017

Autor: Gabriele de Andrade Barbi

Série: primeira (2016) do Ensino Médio

Profs: Alexandre A. Vicente, Daniela C. Barsotti

Colégio: Puríssimo Coração de Maria

Cidade: Rio Claro

O lado bom e o lado ruim da química nas olimpíadas

Todo atleta olímpico sonha um dia em chegar ao lugar mais alto do pódio. Ganhar a medalha de ouro não significa apenas ter superado seus adversários em uma disputa. Com certeza, vencer, é muito mais do que isso! É ter superado inúmeras adversidades físicas, psicológicas, financeiras, enfim, ter superado os limites que separam o humano do sobre-humano, ou em muitos casos, do humano do mito. O atleta que melhor exemplifica essa situação é o tricampeão mundial nos 100 e 200 metros rasos, o jamaicano Usain Bolt. Depois de uma decepcionante participação nos jogos em Atenas, 2004, na Grécia, o velocista jamaicano voltaria nos jogos de Pequim, 2008, Londres, 2012, e agora no Rio de Janeiro, 2016, a se consagrar o maior corredor de todos os tempos^{1,2,3}.

Só dedicação, treinamento, alimentação adequada e uma anatomia perfeita não bastam para se tornar um mito. Usain Bolt com mais absoluta certeza será lembrado daqui a muitas décadas não só por suas façanhas nas pistas de atletismo como também pelo seu carisma, fruto de suas poses de raio, sorrisos em plena corrida, *self* e peripécias com a torcida, mas principalmente, devido ao fato de ser um tricampeão olímpico “limpo”, isto é, de nunca ter sido flagrado em um exame antidoping.

O primeiro caso de dopagem que temos conhecimento ocorreu já nos jogos da Grécia antiga, com o uso da estricnina, substância encontrada em plantas do gênero *Strychnos* e de cogumelos alucinógenos, utilizados como agente estimulante e para reforçar o estado psicológico dos competidores⁴.

Em 1886, dez anos antes do início dos Jogos Olímpicos da Era moderna, o ciclista Arthur Linton morreu devido a uma “overdose” de estricnina em uma competição de ciclismo na França⁵.

No entanto, contrariando os ideais do Barão Pierre de Coubertin, idealizador da 1ª Olimpíada moderna na Grécia, em 1886, que valorizava mais a competição do que a vitória, as substâncias dopantes ganharam cada vez mais espaço entre os competidores após a 2ª Guerra Mundial⁵. Isso se deve principalmente ao estabelecimento da Guerra Fria liderada por Estados Unidos e a antiga União Soviética (URSS) que buscavam na vitória uma forma de expressar a superioridade de um sistema político-econômico sobre o outro^{5,6}.

Dessa forma, o uso de substâncias como as anfetaminas e os esteroides anabolizantes inicialmente destinados para a recuperação de ex-combatentes do exército da URSS, se espalharam entre seus desportistas, resultando em muitas mortes, mas, um “sucesso” nos jogos Olímpicos de Verão, em 1952, em Helsinque, Finlândia^{5,6}.

Nessa mesma competição, John Ziegler, preparador físico da equipe americana de levantamento, assombrado com o rendimento dos atletas soviéticos na prova de levantamento de peso, descobriu que os mesmos administravam injeções de testosterona (hormônio sexual masculino - um esteroide natural) para aumentar a massa e sua força muscular. A partir daí, Ziegler junto com a companhia farmacêutica CIBA, sintetizam uma série de substâncias anabolizantes e passam a aplicá-las em seus atletas^{5,6}.

Assim, com a disseminação dessas substâncias para os atletas de todas as modalidades, o movimento olímpico começou a exigir a criação de uma comissão médica pelo Comitê Olímpico Internacional (COI). Em 1962, tal comissão é criada e assim se inicia oficialmente a luta contra o *doping*. No entanto, é somente em 1967, que tal prática é formalizada pelo COI⁵.

Dessa forma, nas olimpíadas de 1968, na Cidade do México, os atletas das diferentes modalidades foram submetidos pela primeira vez ao controle de dopagem que além de anfetaminas e esteroides anabolizantes, naturais ou sintéticos, procuravam encontrar diuréticos, beta-bloqueadores e corticosteroides. Destacamos aqui o emprego dos conhecimentos da Química, além de outras ciências, para garantir uma competição mais justa a todos os atletas⁵.

Por outro lado, com novos avanços da própria Química e das demais ciências como a biotecnologia e a genética, novas substâncias são sintetizadas e passam a ser utilizadas pelos atletas com a aprovação e incentivo, muitas vezes, de seus próprios dirigentes e técnicos. O recente caso de doping envolvendo atletas russos exemplifica isso, isto é, além de estimular seus atletas ao uso de substâncias proibidas, a própria Federação Russa de Atletismo criou uma rede de corrupção envolvendo seus laboratórios nacionais para esconder o doping^{7, 8}. Dentre essas novas substâncias podemos incluir os esteroides anabólicos sintéticos, hormônios peptídeos, narcóticos, diuréticos, agentes mascarantes, entre outros. Na realidade, a lista de substâncias proibidas pela Agência Internacional Antidoping (AMA ou WADA, sigla em inglês) é enorme, além de incluir procedimentos ou métodos, tais como: transfusão de sangue (doping sanguíneo), o uso de células ou genes (doping genético), a manipulação química e física da urina, que de alguma forma poderia melhorar o desempenho de um atleta ou de esconder um possível caso de doping^{7,8}.

Então, como é feito um exame antidoping? Como é feita a análise para detecção dessas substâncias? O que é a contraprova? Como essas drogas funcionam no organismo?

Basicamente, um exame antidoping envolve várias etapas que vão desde a coleta da urina, a sua análise e a confirmação do doping ou não (resultado). Para as amostras com resultado positivo, o doping é confirmado em seguida por meio da contraprova, isto é, da análise da amostra reserva de urina devidamente guardada pelos laboratórios credenciados do COI⁹.

De todos os materiais utilizados para a detecção do doping, a urina é considerada o melhor deles devido ao fato de ser facilmente coletada e principalmente por ser tratar de uma via de eliminação de todos os fármacos. A urina é um excelente fluido corporal, que contém moléculas representativas de todas as substâncias presentes no organismo, sejam elas de natureza endógena (aquelas que o corpo produz naturalmente, caso, por exemplo, da testosterona) ou exógena (substâncias que o corpo não é capaz de produzir naturalmente, ou seja, produzido em laboratório)^{5,8}.

Dentre as substâncias proibidas mais utilizadas pelos atletas estão os esteroides anabólicos e os diuréticos.

Os esteroides anabólicos andrógenos (EAA) podem ser naturais ou artificiais, objetivando imitar a ação da testosterona (Figura 1a) no organismo. Basicamente, o uso de tais substâncias visa aumentar a força e a potência muscular do atleta que podem ser administradas via oral, intramuscular, nasal ou pela boca mesmo⁵.

Um dos casos de maior repercussão na mídia internacional envolvendo os EAA foi o do corredor canadense Ben Johnson, pego em 1988, em Seul, na Coreia do Sul. Depois de vencer a prova dos 100 metros rasos, a análise de sua urina detectou a presença do estanozolol, um anabolizante sintético (exógeno) derivado da testosterona, de fórmula $C_{21}H_{32}N_2O$ (Figura 1b). A perda da medalha e sua suspensão por dois anos das competições foi um divisor de águas na luta contra o doping, pois foi o primeiro grande ídolo do esporte a ser pego e punido numa olimpíada¹⁰.

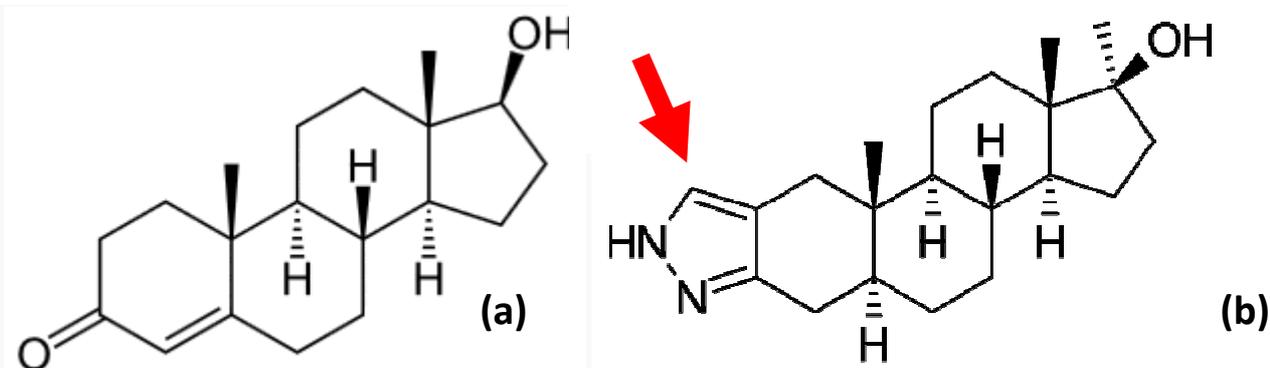


Figura 1. Fórmula estrutural da testosterona (anabolizante natural) e do estanozolol (sintético)^{5,11}. A principal diferença entre ambos está na inclusão de um anel lateral na cadeia carbônica do estanozolol (seta em destaque).

A análise dessas drogas é feita através da urina e podem ser detectadas por si mesmas ou através de seus metabólitos (substâncias produzidas em decorrência dos EAA), presentes em baixíssimas concentrações que variam de 2 a 10 ng/mL⁵. No caso específico do estanozolol sua detecção se dá por meio de seus metabólitos, isto é, compostos provenientes de seu metabolismo que ocorre no sistema porta-hepático. As principais substâncias resultantes desse processo são o 3-hidroxi-estanozolol, 4-beta-hidroxi-estanozolol e o 16-beta-hidroxi-estanozolol¹².

Sua detecção é realizada por sofisticadas técnicas de análise química denominadas de Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)^{5,12}.

Resumidamente, a cromatografia gasosa permite a separação dos diferentes compostos presentes na amostra (urina) da seguinte forma:

1º) a urina é injetada no equipamento e ao ser aquecida passa para o estado de vapor.

2º) uma corrente de gás (fase móvel, isto é, que se movimenta) transporta os componentes vaporizados até uma coluna que possui um material sólido (fase estacionária ou fixa), formada geralmente de sílica, a qual está recoberta com um solvente que pode ser polar ou apolar.

3º) os compostos encontrados na urina irão interagir de acordo com a sua polaridade de forma diferente com os componentes da coluna. Por exemplo, no caso da coluna ser formada por um solvente polar esse irá interagir mais fortemente com os compostos polares da urina, por meio de forças intermoleculares, que podem ser do tipo: ponte de hidrogênio, dipolo-dipolo ou íon-dipolo. Dessa forma, tais compostos polares ficarão retidos por mais tempo na coluna. Já os compostos apolares que não possuem atração pela coluna sairão rapidamente junto com o gás da coluna. A figura 2 ilustra isso que descrevemos¹³.

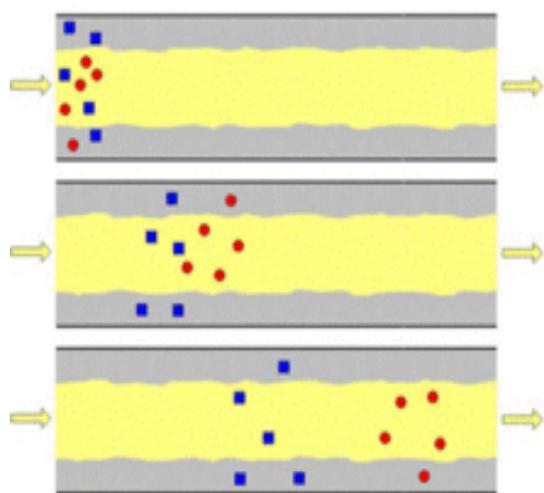


Figura 2. Esquema de separação das substâncias em um cromatógrafo¹³.

Os componentes da urina seriam as esferas vermelhas e os quadrados azuis. A fase móvel seria o gás representado pelo fluxo em amarelo e a fase estacionária, o material em cinza. Como o componente representado pelos quadrados azuis possui maior afinidade pela fase estacionária, esse ficará retido na coluna por um tempo maior (tempo de retenção). Já o componente representado pelas esferas em vermelho que não apresenta afinidade pela fase estacionária irá sair rapidamente da coluna¹³. É por meio desse tempo de retenção que podemos identificar tais substâncias. Depois de saírem do cromatógrafo, as moléculas vão para o espectrômetro de massas, equipamento de altíssima complexidade, que permite a identificação de cada uma das substâncias por meio da determinação de suas massas molares (M)¹⁴. Além disso, como é muito comum na química orgânica de substâncias

diferentes apresentarem a mesma massa molar, o espectro de massa obtido também nos fornece importantes informações sobre as características estruturais das substâncias permitindo assim a diferenciação e a identificação até mesmo dos compostos que são isômeros^{14,12,5}.

Já os diuréticos são substâncias que objetivam o mascaramento de outros agentes dopantes, isto é, aumentam o volume da urina para que tais substâncias apareçam de forma mais diluída, o que claramente dificulta sua detecção. Foram banidos do esporte em 1988, quando atletas se utilizaram desses para remover água do organismo causando uma rápida redução da massa corpórea. Tal procedimento favorece os atletas que são classificados por categoria de peso, como no judô, onde a disparidade de pesos causa grande diferença⁵.

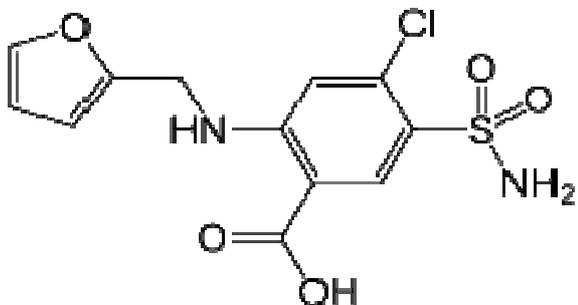


Figura 3. Fórmula estrutural da furosemida¹⁵.

Um exemplo desses compostos é a furosemida (Figura 3) que se encontra na categoria dos diuréticos da Alça de Henle, isto é, que atuam no rim, aumentando a quantidade de urina liberada e de sódio e assim, promovendo a liberação de mais água e favorecendo a perda de peso. Os efeitos colaterais relacionados ao abuso de diuréticos são ainda indefinidos, embora a perda de sais e líquidos possa estar relacionada

à técnica GC-MS. A Química, da mesma forma que pode ser utilizada para produzir substâncias ilícitas para atletas mal intencionados fraudar as competições olímpicas, pode também ser empregada para detectar essas mesmas substâncias por meio de complicados, mas confiáveis métodos de análise que, dessa forma, visa garantir uma competição mais justa para todos. Como já mencionado anteriormente, sabemos que é possível chegar ao lugar mais alto do pódio sem a utilização de drogas, mas muitos atletas não acreditam nisso e ainda utilizam-se do doping que além de prejudicar sua carreira pode prejudicar e muito sua saúde. Dessa forma, cabe a Química sempre ir aperfeiçoando suas técnicas de análise para desmascarar tais fraudes tornando assim os jogos olímpicos o mais justo possível.

Referência Bibliográfica

1. https://pt.wikipedia.org/wiki/Usain_Bolt
2. <http://esportefinal.lance.com.br/usain-bolt-atenas-2004/>
3. <http://olimpiadas.uol.com.br/noticias/redacao/2016/08/14/100-metros-rasos-final.htm>
4. <https://efeitoplacebo.com/2016/05/04/a-quimica-e-a-dopagem-no-esporte/>
5. http://www.quimica.seed.pr.gov.br/arquivos/File/AIQ_2011/quimica_esporte.pdf. **A Química e o controle de dopagem no esporte**. Coleção Química no Cotidiano. Volume 3. Pereira, H.M.G; Padilha, M.C. e Aquino Neto, F. R. São Paulo. Sociedade Brasileira de Química. 2010.
6. http://bdm.unb.br/bitstream/10483/4379/1/2012_AndreFelipeCamaraAmaral.pdf. **Dois lados da Química nos esportes**. Amaral, A.F.C. Trabalho de conclusão do curso de licenciatura. Universidade de Brasília. Instituto de Química. 2012.
7. <http://istoe.com.br/cronologia-do-escandalo-de-doping-na-russia/>
8. <http://www.fpb.com.br/downloads/publicacoes/MedicamentosNoEsporte.pdf>
9. <http://esportes.estadao.com.br/noticias/geral,entenda-como-e-o-procedimento-do-exame-antidoping-dos-atletas,10000020673>
10. <http://esportes.estadao.com.br/noticias/geral,ha-25-anos-ben-johnson-quebrava-records-e-chocava-o-mundo,1078193>
11. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Testosterona#/media/File:Testosteron.svg>
12. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9141/tde-09082006-131541/pt-br.php>. **Detecção de esteróides androgênicos anabólicos por GC/MS em urina de esportistas e alterações séricas bioquímicas e hormonais**. Campos, D.R. Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. USP. 2004.

13. <https://sites.google.com/site/estudodavolatilidade/introducao/cromatografia>
14. https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrometria_de_massa
15. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Furosemida>