

Artigo

Composição molecular, aspectos quimiotaxonômicos e origem botânica de âmbares brasileiros

Pereira, R.;* Carvalho, I. S.; Fernandes, A. C. S.; Azevedo, D. A.

Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (3), 145-158. Data de publicação na Web: 8 de junho de 2011

<http://www.uff.br/rvq>

Molecular composition, chemotaxonomical aspects and botanical origin of Brazilian amber

Abstract: Amber is a plant fossil resin constituted mainly by diterpenes of several classes, such as abietanes, labdanes, pimaranes and kauranes. The botanical origin of amber is related to angiosperms and gymnosperms, depending on the geological period and where it was produced. The analysis of its chemical composition performed using gas chromatography coupled to mass spectrometry and carbon 13 nuclear magnetic resonance allows the determination of the possible botanical sources, allowing obtaining important information regarding the resinous flora on the geological past of the Earth. Although amber samples are studied primarily by geochemists and paleontologists in the context of paleobotany and paleozoology, the research about its molecular composition is directly related to chemotaxonomy and phytochemistry. The results obtained to Brazilian amber samples until this moment allowed the determination of three possible amber botanical sources in Cretaceous period – Araucariaceae, Podocarpaceae e Cheirolepidiaceae.

Keywords: amber; terpenoids; chemotaxonomy; paleobotany; conifers.

Resumo

O âmbar é uma resina vegetal fossilizada constituída principalmente por diterpenos de diversas classes, tais como abietanos, labdanos, pimaranos e kauranos. Sua origem botânica relaciona-se com angiospermas e gimnospermas, de acordo com o período geológico e local onde foi produzido. A análise da composição química de âmbares por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido permite inferir as possíveis famílias botânicas que o produziram, e, assim, se obter importantes informações referentes à flora resinosa do passado geológico da Terra. Ainda que o âmbar seja estudado essencialmente por geoquímicos e paleontólogos nos contextos da paleobotânica e paleozoologia, a pesquisa sobre sua composição molecular tem relação direta com a quimiotaxonomia e com a fitoquímica. No Brasil, os resultados obtidos até o momento permitiram a determinação de três famílias de coníferas como possíveis produtoras de âmbar no período Cretáceo – Araucariaceae, Podocarpaceae e Cheirolepidiaceae.

Palavras-chave: âmbar; terpenoides; quimiotaxonomia; paleobotânica; coníferas.

* Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ ricardo.geologia@uol.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20110020](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110020)

Composição molecular, aspectos quimiotaxonômicos e origem botânica de âmbares brasileiros

Ricardo Pereira,^{a,*} Ismar S. Carvalho,^b Antonio Carlos S. Fernandes,^c Débora A. Azevedo^a

^aLaboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, 21941-909, Brasil.

^bDepartamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, 21941-909, Brasil.

^cDepartamento de Geologia e Paleontologia, Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Quinta da Boa Vista, Rio de Janeiro-RJ, 20940-040, Brasil.

*ricardo.geologia@uol.com.br

Recebido em 7 de abril de 2011. Aceito para publicação em 8 de junho de 2011

1. Introdução
2. Principais ocorrências de âmbar no Brasil
3. Aspectos quimiotaxonômicos no estudo do âmbar
4. Composição molecular e origem botânica de âmbares brasileiros
5. Conclusões



1. Introdução

Desde o lançamento do filme “Jurassic Park”, dirigido por Steven Spielberg em 1993, o âmbar se tornou um assunto de grande apelo popular. A preservação de uma grande variedade de organismos em seu interior,¹ a possibilidade de recuperação de fragmentos de ácido desoxirribonucleico destes organismos,² bem como a importância do âmbar como gema orgânica, conferem a este material valor científico e econômico.

O estudo de sua composição molecular tem permitido por meio de um enfoque quimiotaxonômico a determinação dos principais grupos botânicos produtores de âmbar ao longo do tempo geológico³ – uma informação de grande importância para a compreensão da distribuição e evolução das plantas resinosas. Até meados do século XVIII, quando os combustíveis fósseis tornaram-se

importantes na sustentação da Revolução Industrial, o âmbar foi o mais importante produto orgânico proveniente da geosfera,³ sendo explorado ainda hoje em larga escala nos grandes depósitos localizados na região do Mar Báltico (Polônia e Rússia por exemplo).

O âmbar é uma resina vegetal fossilizada, sendo proveniente tanto de angiospermas quanto gimnospermas.³ Sua composição química é bastante complexa. A fração solúvel em solventes orgânicos é geralmente composta por terpenos que se encontram ocultos em meio a uma matriz polimerizada, estruturalmente formada por polímeros de diterpênicos labdânicos ácidos.⁴ Outras resinas, sejam fossilizadas ou recentes, podem ser constituídas também por polímeros de hidrocarbonetos sesquiterpênicos, havendo ainda aquelas de natureza não-polimérica.⁴

As resinas labdânicas têm seu processo de fossilização iniciado a partir de reações de polimerização seguidas por processos de maturação,

quando as mesmas são soterradas. A polimerização aparentemente é rápida, ocorrendo por meio de reações via formação de radicais livres que são fotoiniciadas quando a resina recém exudada pela planta endurece ao ser exposta à luz solar e ao ar (Figura 1).^{5,6}

Estudos fotoquímicos de resinas provenientes do tronco de *Hymenaea verrucosa* (Fabaceae – uma importante família de angiospermas) sugerem que radiações ultravioleta com comprimentos de onda próximos de 320 nm possibilitam o início da polimerização de constituintes insaturados (Figura 2A), tais como ácidos labdatriênicos (**1**, ácido comúncico), alcoóis (**2**, comúncol) ou hidrocarbonetos (**3**, biformeno).^{5,6} A polimerização de resinas produzidas pelo gênero *Agathis* (Araucariaceae), por outro lado, parece estar relacionada também com exposição ao ar, além da luz.¹ De qualquer forma, este processo inicial de polimerização é o responsável em parte pelo endurecimento e alta resistência do âmbar às influências ambientais, permitindo que o mesmo resista por milhões de anos. A polimerização inicial de resinas labdânicas começa logo em seguida à sua exudação pela planta, ocorrendo através da cadeia olefínica lateral de uma estrutura labdatriênica (Figura 2).⁷ O processo envolve a abertura da ligação dupla entre os átomos de carbono C-14 e C-15 ($\Delta^{14,15}$), originando um trímero 14,15-polilabdatriênico (**4**). Após a resina sofrer transporte e posterior deposição no interior de uma bacia sedimentar, outras transformações estruturais ocorrem com o passar do tempo. Uma delas envolve a perda de estruturas metilênicas exocíclicas representadas pela ligação dupla entre os carbonos C-8 e C-17 ($\Delta^{8,17}$) mostrada na figura 2A.⁵ Tais ligações são perdidas com o aumento da maturação do material possivelmente por isomerização. Segundo alguns autores, provavelmente, ocorrem ainda reações de ciclização intramolecular e perda de grupos funcionais (Figura

2B), transformando os trímeros 14,15-polilabdatriênicos em estruturas polilabdânicas.⁷ Compostos não-polimerizáveis podem ser aprisionados em meio a estas estruturas, resultando em uma fração de baixo peso molecular solúvel em solventes orgânicos e ocluída na matriz polimerizada.

Os maiores depósitos de âmbar do mundo ocorrem na Europa entre os diversos países que formam a região do mar Báltico, principalmente Rússia e Polônia, e na América Central na República Dominicana. Há ainda registros de ocorrência de âmbar na América do Norte, Ásia e Oceania.³ No Brasil, as principais ocorrências de âmbar são provenientes de bacias sedimentares datadas do Cretáceo Inferior, com idade em torno de 100 milhões de anos.⁸

Diversas técnicas analíticas, tanto cromatográficas quanto espectroscópicas, podem ser utilizadas no estudo do âmbar. As mais comuns são a Espectroscopia no Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13 no estado sólido (RMN-¹³C), Cromatografia em Fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) e Pirólise acoplada à CG-EM (Pi-CG-EM). Reunidas, estas técnicas fornecem informações importantes sobre a natureza das resinas fossilizadas e as suas origens botânicas (Figura 1). A composição química da fração solúvel, por exemplo, pode ser determinada por meio de CG-EM e Pi-CG-EM, permitindo estudos quimiotaxonômicos. Por outro lado, RMN-¹³C e IV complementam a caracterização química do âmbar por possibilitarem a elucidação da sua estrutura polimérica. Além disso, estas técnicas utilizadas em conjunto possibilitam compreender as modificações sofridas pelas resinas ao longo do tempo geológico.^{7,9,10,11}

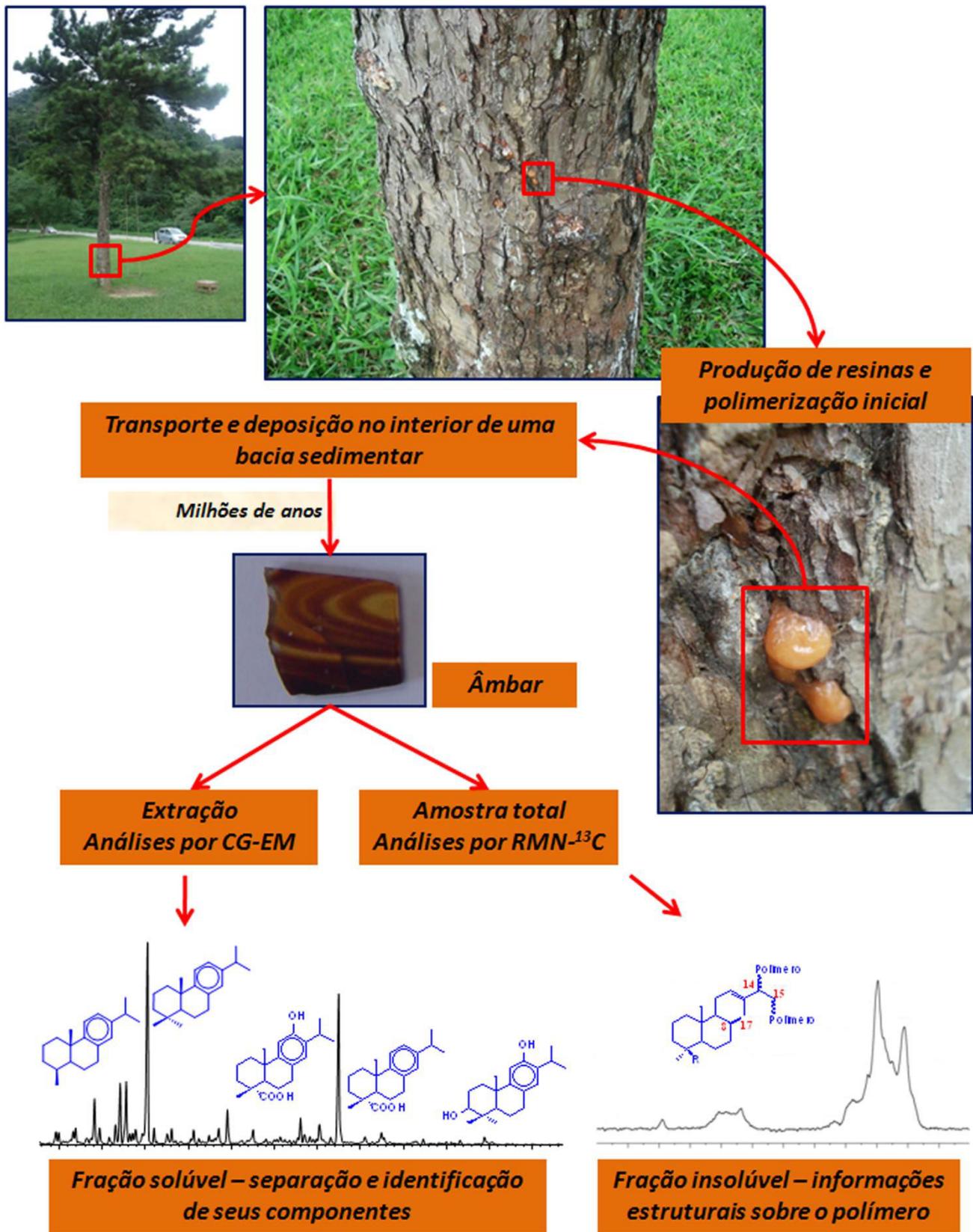


Figura 1. Esquema geral mostrando a produção de resinas por uma conífera atual (exemplificada por uma Pinaceae) e os mecanismos que levam à formação do âmbar. Um tempo de milhares a milhões de anos transcorre desde o momento em que uma conífera produz resinas até estas sofrerem transporte e posterior deposição em bacias sedimentares, originando finalmente o âmbar. Após a coleta da amostra, esta pode ser extraída e analisada por CG-EM, ou a amostra total pode ser analisada por RMN-¹³C. As informações obtidas são reunidas para obtenção da composição molecular e características estruturais da amostra, possibilitando o acesso à sua origem botânica

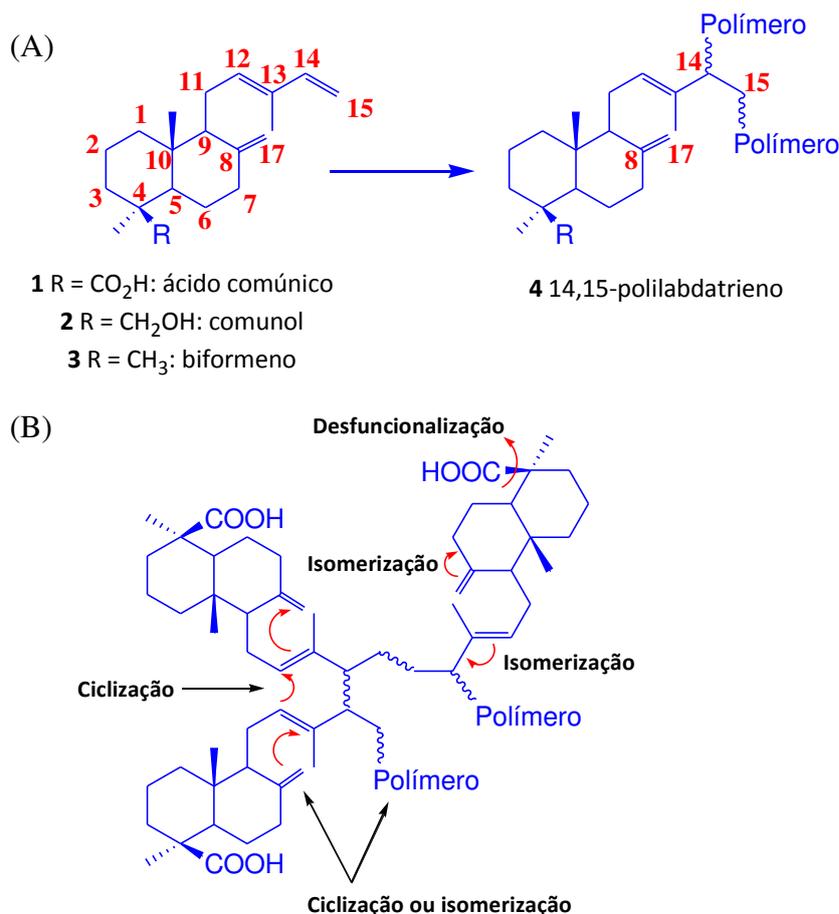


Figura 2. (A) Polimerização inicial de estruturas labdatriênicas e formação de um trímero 14,15-polilabdatriênico. Adaptado de Cunningham e col.⁵ (B) Trímero de ácido comúnic, mostrando as possíveis reações de ciclização, isomerização e desfuncionalização envolvidas em sua formação. Adaptado de Anderson e col. e Cunningham e col.^{4,5}

2. Principais ocorrências de âmbar no Brasil

No Brasil, o registro de ocorrências de âmbar era muito escasso quando comparado, por exemplo, à Europa e Estados Unidos da América. Até a década de 1970 apenas três registros de âmbar são conhecidos.^{12,13,14} Os dados mais antigos na literatura brasileira foram descritos por Fróes de Abreu¹², Langenheim e Beck¹⁴ e Castro e col.,¹³ sendo marcante a preocupação quanto à descrição do contexto geológico das amostras encontradas.^{12,13} Contudo, mesmo com as limitações analíticas existentes para a época, estes autores descreveram tentativas de se determinar algumas características físico-químicas para os âmbares, tais como composição elementar, ponto de fusão, densidade e solubilidade em solventes orgânicos diversos. O trabalho de Fróes de Abreu com amostras de âmbar da Bacia do Recôncavo relata propriedades como

peso específico entre 1,05 e 1,14, baixa solubilidade em etanol, acetona e clorofórmio, e análise elementar levando a uma fórmula bruta representada por C₂₈H₄₄O₃S. Castro e col. reportaram a primeira ocorrência de âmbar na bacia do Araripe, não sendo conhecida sua composição química, ainda que posteriormente análises deste mesmo material por RMN-¹³C tenham sido efetuadas.¹⁵ Basicamente, o interesse destes autores consistiu apenas em assinalar a descoberta e descrever seu contexto geológico. No entanto, para a amostra do Araripe foi sugerida uma possível associação botânica com *Pinus succinifer* (Pinaceae), que consiste em uma das espécies de coníferas apontada como produtora de âmbar na região do mar Báltico. Da mesma forma como todos os outros âmbares encontrados no Brasil posteriormente essas primeiras amostras são, segundo os autores, fragmentadas e diminutas.

Deve-se a Langenheim e Beck¹⁴ a primeira análise por Espectroscopia no Infravermelho para uma amostra de âmbar brasileira. A mesma é de idade

miocênica e proveniente da Formação Pirabas, tendo espectro de infravermelho muito similar ao de resinas produzidas por leguminosas como *Hymenaea courbaril* (Fabaceae).

Posteriormente, a partir da década de 1990, a aplicação de técnicas analíticas como CG-EM, IV e RMN-¹³C possibilitou o início da compreensão quanto à origem botânica e composição química de âmbares brasileiros. O primeiro estudo neste sentido associou terpenos detectados por CG-EM em âmbares do Cretáceo com a família Araucariaceae.¹⁵ Com a continuidade das pesquisas utilizando CG-EM e RMN-¹³C surgiram novas informações quanto à geoquímica e origem botânica de diversas outras amostras, sugerindo a existência de outras famílias que poderiam ter produzido as resinas que originaram o âmbar brasileiro.^{16,17,18,19}

Sabe-se hoje que existem inúmeros registros de âmbar nas bacias sedimentares brasileiras. As ocorrências são de grande abrangência geográfica e temporal (Figura 3), ainda que as amostras, particularmente, sejam de tamanho bastante diminuto (Figura 4). Até o momento, o âmbar foi encontrado no Brasil em cinco estados – Acre, Amazonas, Ceará, Piauí e Bahia – distribuídos por diversas bacias sedimentares – Acre, Amazonas, Araripe, Parnaíba e Recôncavo. Em sua grande maioria, todo o material coletado é proveniente de sedimentos datados do Cretáceo Inferior, havendo duas ocorrências miocênicas (Figura 3).⁸ Destaca-se aqui que o âmbar mais antigo do mundo foi encontrado na Bacia do Parnaíba, no Piauí, sendo datado do Devoniano (Figura 3). A maior parte das amostras de âmbar brasileiras estudadas até o momento encontra-se depositada na Coleção de Paleobotânica do Departamento de Geologia/Instituto de Geociências, na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Algumas das amostras de âmbar brasileiras

apresentam características bastante interessantes, inerentes à sua formação. As amostras do Recôncavo (Figura 4B e 4E), por exemplo, ao serem laminadas exibiram em seu interior um padrão de sucessivos fluxos resinosos que produziram o efeito observado nas fotos. Este padrão tem relação com propriedades físico-químicas da resina original, tal como a viscosidade. A diferenciação entre as camadas claras e escuras observadas nas figuras 4B e 4E é resultado da alternância na produção de fluxos resinosos seguidos de endurecimento.¹ O volume do fluxo é controlado pela viscosidade da resina, que é determinada tanto pela temperatura ambiente quanto pela pressão interna do fluido. Durante o dia, com temperaturas mais altas a resina torna-se mais fluida; à noite, com a diminuição da temperatura, a resina torna-se mais viscosa o que torna mais lenta a sua exudação. Desta forma, as camadas escuras, normalmente mais finas, são o resultado de um endurecimento mais rápido da resina ocasionado pelo contato com a luz do sol e vento.¹ Em âmbares da Bacia do Amazonas, por outro lado, foram encontrados em seu interior microfósseis representados por esporos de fungos do período Cretáceo.¹⁷

O estudo do âmbar no Brasil, tanto do ponto de vista geológico/paleontológico quanto químico/geoquímico, tem sido resultado do trabalho conjunto de pesquisadores com diferentes formações pelo menos desde 1998. O grupo congrega profissionais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, ligados ao Instituto de Química, Instituto de Geociências/Departamento de Geologia e Museu Nacional/Departamento de Geologia e Paleontologia. Considerando o aspecto multidisciplinar do estudo do âmbar, foi necessário um grupo com formação também multidisciplinar para a análise das ocorrências deste material nas bacias sedimentares brasileiras, o que gerou diversas publicações na forma de artigos^{15,17,18,19} e capítulos de livros.⁸

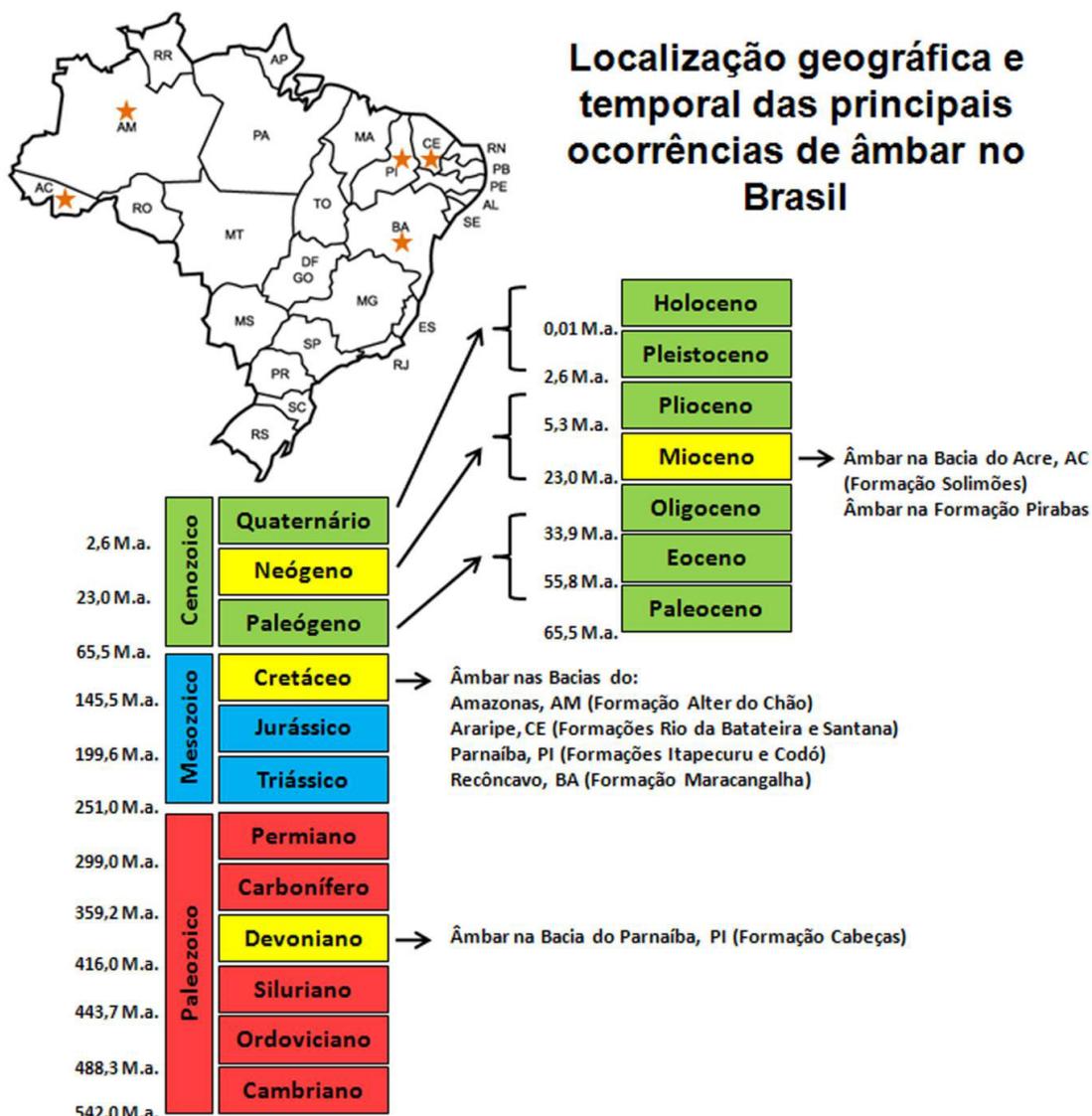


Figura 3. Localização das principais ocorrências de âmbar no Brasil e sua distribuição ao longo do tempo geológico nas respectivas bacias sedimentares brasileiras onde foram coletados (M.a. = tempo em milhões de anos)

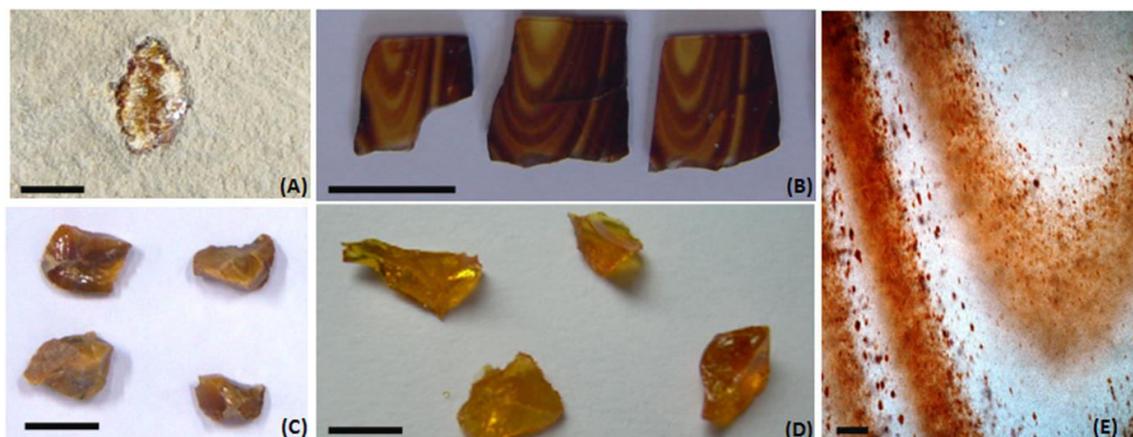


Figura 4. Fotografias de amostras de âmbar encontradas no Brasil: (A) Amostra da Bacia do Araripe, envolvida por calcário da Formação Santana; (B) Amostras da Bacia do Recôncavo, Formação Maracangalha, após laminação; (C) Amostras da Bacia do Amazonas; (D) Amostras da Bacia do Parnaíba; (E) Detalhe de uma das amostras da Bacia do Recôncavo, mostrada em (B), exibindo os sucessivos fluxos de resina que originaram o material. Barras de Escala de (A) até (D): 1 cm; em (E): 1 mm

3. Aspectos quimiotaxonômicos no estudo do âmbar

A quimiotaxonomia, em adição à morfologia e anatomia, é uma importante ferramenta em estudos taxonômicos de plantas existentes²⁰, sendo que sesquiterpenoides e diterpenoides são particularmente valiosos para estudos quimiotaxonômicos. No entanto, neste trabalho serão enfocados apenas os diterpenoides por terem sido os principais compostos encontrados em amostras de âmbar brasileiras.

Os principais diterpenoides encontrados na biosfera estão associados aos labdanos (5), abietanos

(6), pimaranos (7), kauranos (8), filocladanos (9) e podocarpanos (10), com contribuições menores de outras classes estruturais. Suas estruturas hidrocarbônicas básicas são mostradas na Figura 5. Labdanos, abietanos, kauranos, podocarpanos e pimaranos são produzidos principalmente por plantas vasculares, sejam elas angiospermas ou gimnospermas (coníferas).²¹ Entre as coníferas especificamente, a distribuição dos diterpenoides segue padrões que podem caracterizar famílias individuais ou grupos de famílias em termos quimiotaxonômicos,²⁰ sendo estes padrões muitas vezes utilizados para estabelecer a origem botânica do âmbar a partir de sua composição molecular.³

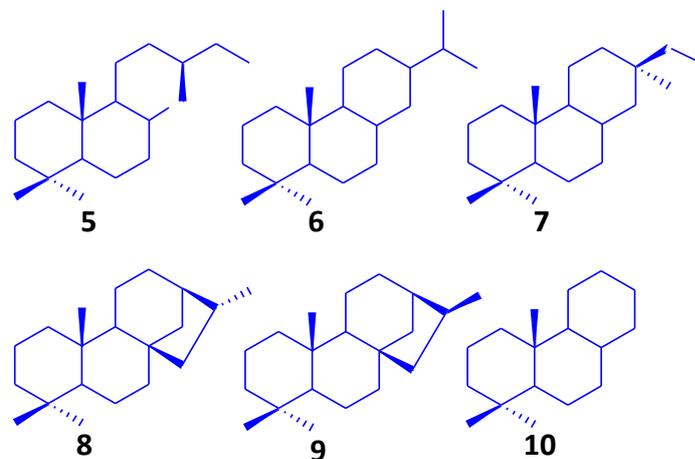


Figura 5. Estruturas hidrocarbônicas básicas das principais classes de diterpenos presentes em plantas vasculares: (5) Labdano, (6) Abietano, (7) Pimarano, (8) Kaurano, (9) Filocladano e (10) Podocarpano

A quimiotaxonomia clássica realizada com grupos botânicos existentes não é possível ser realizada com os fósseis vegetais. Na grande maioria dos casos, os fragmentos de uma planta ao sofrerem fossilização passam por diversos processos de mineralização que ocasionam a perda completa de seus constituintes orgânicos originais. Desta forma, acessar informações químicas referentes à paleoflora do planeta somente é possível em casos excepcionais, quando ocorre a possibilidade de preservação de componentes orgânicos – e nesse contexto o âmbar é a situação ideal, permitindo a realização de estudos “paleoquimiotaxonômicos”.

A partir da potencial preservação dos diterpenoides ocluídos no âmbar e que constituem sua fração solúvel, torna-se possível determinar suas possíveis origens botânicas considerando a distribuição destes compostos entre as famílias de coníferas atuais. Além disso, a presença ou não destas famílias nos períodos geológicos onde houve

produção de âmbar, ou seja, a distribuição paleogeográfica das mesmas, também permite realizar inferências quanto à sua origem. No caso de amostras de âmbar provenientes do Cretáceo, as principais fontes botânicas sugeridas são coníferas das famílias Araucariaceae, Podocarpaceae, Pinaceae, Cupressaceae e Cheirolepidiaceae.¹⁹ Particularmente, o período Cretáceo foi caracterizado por uma maior diversificação e amplo predomínio das gimnospermas como principais componentes da flora. Desta forma, até o momento as ocorrências documentadas de âmbar do Cretáceo tiveram associação exclusiva com coníferas.

Nas coníferas são predominantes os diterpenos com esqueleto abietânico totalmente saturado (hidrocarbonetos) e compostos funcionalizados, como ácidos, alcoóis e fenóis. Existem dois grupos distintos de compostos desta classe de diterpenos com distribuições características entre as diferentes famílias de coníferas: abietanos “regulares” e

abietanos fenólicos, tais como o ferruginol (**11**, Figura 6). Abietanos regulares, como ácidos (**12**, o ácido abiético, por exemplo), alcoóis e hidrocarbonetos (**13**, abietano), são amplamente distribuídos entre as coníferas, enquanto abietanos fenólicos são descritos principalmente em Cupressaceae e Podocarpaceae. No entanto, recentemente, Menór-Salvan e col.

mostraram que abietanos fenólicos também são marcadores para a família Cheirolepidiaceae, um grupo de coníferas extinto desde o final do período Cretáceo.²² O ácido calitríssico (**14**) e seus derivados, também pertencentes à classe dos abietanos, são de ocorrência restrita à família Cupressaceae.²³

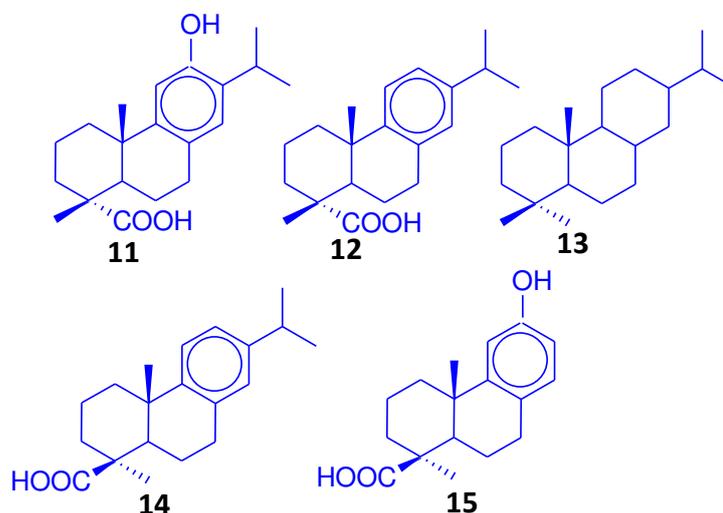


Figura 6. Alguns diterpenos importantes usados como biomarcadores de coníferas

Resinas de Pinaceae, particularmente, apresentam predomínio de ácidos abietânicos em conjunto com labdanos e ausência de abietanos fenólicos.²⁰ Reações de desmetilação em estruturas abietânicas levam à formação de esqueletos podocarpânicos que são encontrados principalmente na família Podocarpaceae. Dentre eles, o ácido podocárpico (**15**) e seus derivados são utilizados como marcadores específicos para a família Podocarpaceae.²⁴ Os labdanos são os diterpenoides mais comuns entre as coníferas, estando presentes em todas as famílias.²⁰

Pimaranos e isopimaranos estão distribuídos em todas as coníferas atuais, sendo encontrados em resinas de Araucariaceae, Podocarpaceae, Pinaceae e Cupressaceae. Por fim, kauranos e filocladanos são descritos para Araucariaceae, Podocarpaceae e Cupressaceae, sendo propostos como marcadores quimiotaxonômicos para estas famílias e estando ausentes em Pinaceae.²⁰ A tabela 1 resume a distribuição de diterpenoides entre as principais famílias de coníferas apontadas como produtoras de âmbar durante o Cretáceo.

Tabela 1. Perfis químicos característicos para as principais famílias de coníferas produtoras de âmbar do Cretáceo, destacando as classes de diterpenoides presentes e ausentes em cada família.^{20,22}

Classes de Diterpenoides	Famílias de Coníferas(*)				
	Pinaceae	Araucariaceae	Podocarpaceae	Cupressaceae	Cheirolepidiaceae
Labdanos	P	P	P	P	P
Pimaranos e isopimaranos	P	P	P	P	P
Abietanos "regulares"	P	P	P	P	P
Kauranos e filocladanos	A	P	P	P	A
Abietanos fenólicos	A	P	P	P	P

(*): P = classe presente; A = classe ausente.

4. Composição molecular e origem botânica de âmbar brasileiros

A produção de âmbar no Brasil está associada, no caso das ocorrências do Cretáceo, com coníferas das famílias Araucariaceae, Podocarpaceae e Cheirolepidiaceae.^{15,17,18,19} Há 100 milhões de anos atrás estas árvores encontravam-se amplamente distribuídas pelo território brasileiro. As araucariáceas e podocarpaceas, por exemplo, estavam distribuídas desde o sul do país, na Bacia do Paraná, até o norte, na Bacia do Amazonas. Cheirolepidiaceae foi uma família de coníferas extinta ao final do Cretáceo, também apresentando ampla distribuição paleogeográfica. No entanto, informações químicas a respeito do grupo eram absolutamente desconhecidas até a publicação do trabalho de Menór-Salvan e col.²² Estas três famílias de coníferas teriam produzido resinas que, após seu endurecimento, seriam transportadas para o interior de bacias de sedimentação originando os âmbares que são hoje encontrados no país.²⁵ Uma distribuição tão abrangente desta flora, do ponto de vista paleogeográfico, justifica a existência das ocorrências de âmbar largamente dispersas pelas bacias sedimentares brasileiras.

Em parte, foi a análise da composição química de diferentes amostras de âmbar por CG-EM que permitiu o estabelecimento de suas possíveis origens botânicas. No entanto, é válido considerar que evidências diretas e inequívocas para determinação da origem botânica do âmbar resultariam da presença de microfósseis vegetais contendo resinas nos próprios tecidos em que foram sintetizadas.³ Troncos fossilizados contendo âmbar em seu interior ilustrariam isso e seriam a situação ideal do ponto de vista químico e paleobotânico.

No entanto, com maior frequência, o âmbar é encontrado dissociado de seu vegetal produtor, ainda que micro e microfósseis presentes nos mesmos sedimentos possam fornecer evidências circunstanciais para a origem botânica das resinas.³ Os âmbares brasileiros não se encontram associados diretamente com seus vegetais produtores.²⁵ Entretanto, fósseis vegetais e microfósseis (palinómorfs – grãos de pólen e esporos) presentes nos mesmos sedimentos em que foram encontrados puderam fornecer evidências adicionais quanto às coníferas produtoras dos mesmos, auxiliando na identificação de possíveis origens botânicas e confirmando ou não proposições feitas para a origem do âmbar a partir de estudos quimiotoxonômicos.

Muitas vezes, a composição molecular da amostra pode apontar para diferentes grupos vegetais. Se forem consideradas quais são as famílias descritas para a região onde a amostra foi coletada, a distribuição paleogeográfica da vegetação também se torna importante no estabelecimento de conclusões mais adequadas. Por exemplo, Pinaceae é uma família de coníferas típica do hemisfério norte durante o Cretáceo, não ocorrendo no hemisfério sul. Logo, se uma amostra de âmbar brasileira tem composição molecular que aponte para as famílias Araucariaceae ou Pinaceae, esta última pode ser descartada como fonte botânica.

Amostras de âmbar coletadas da Bacia do Araripe apresentaram em sua composição química compostos como o ferruginol (**11**), indicando as famílias Araucariaceae e Podocarpaceae.¹⁸ Recentemente, o mesmo composto foi detectado em amostras provenientes da Bacia do Recôncavo.¹⁹ Neste caso, considerando a descoberta de que abietanos fenólicos são compostos presentes em resinas do extinto grupo Cheirolepidiaceae,²² esta família também é uma possível fonte para os âmbares do Araripe e Recôncavo. Em outra amostra proveniente da Bacia do Recôncavo foram detectados compostos derivados do ácido calitríssico (**14**), bem como kauranos e filocladanos.¹⁷ A princípio, esta composição química revelaria uma possível afinidade botânica com coníferas das famílias Araucariaceae, Podocarpaceae e Cupressaceae. No entanto, a não ocorrência desta última família no Brasil durante o Cretáceo permitiu excluí-la, restando Araucariaceae ou Podocarpaceae como possíveis fontes botânicas da referida amostra.

Na Bacia do Araripe existe uma grande diversidade de fósseis de Araucariaceae, Podocarpaceae e Cheirolepidiaceae, representados por grãos de pólen, folhas e ramos fossilizados.²⁵ Desta forma, o registro fossilífero nesta bacia confirma a proposição feita com base na composição química de que estas são produtoras de âmbar. O mesmo ocorre para as amostras provenientes da Bacia do Amazonas.

Por outro lado, algumas formações geológicas podem conter âmbar e não apresentarem necessariamente registros de fósseis vegetais. O âmbar, por sua resistência, pode ser preservado enquanto as plantas que o produziram e a vegetação à sua volta não. Neste caso, a análise da composição molecular do âmbar em seu aspecto quimiotoxonômico fornece importantes informações para a reconstrução da vegetação no passado geológico de uma determinada região. É o que ocorre nos sedimentos da Formação Maracangalha, na Bacia do Recôncavo (BA). A Formação Maracangalha não

possui registros de macrofósseis vegetais. No entanto, a análise química das diversas amostras de âmbar aí encontradas tem permitido a compreensão de que uma flora constituída por coníferas desenvolveu-se na região durante o Cretáceo.¹⁹ Este é um bom exemplo de como a química, por meio da quimiotaxonomia, pode ser uma importante ferramenta de auxílio à paleobotânica e paleoecologia.

A composição molecular para as amostras de âmbar brasileiras foi descrita em diversos trabalhos.^{16,17,18,19} De forma geral, os âmbares são

constituídos por diterpenos das classes dos abietanos, labdanos, pimaranos e isopimaranos, kauranos e filocladanos – seguidos por poucos sesquiterpenos e monoterpênos. A figura 8 mostra algumas das principais estruturas químicas e classes de compostos detectados em âmbares brasileiros. A figura 7 ilustra um cromatograma de íons totais obtido para amostra da Bacia do Araripe, onde são mostradas algumas das estruturas dos abietanos identificados.

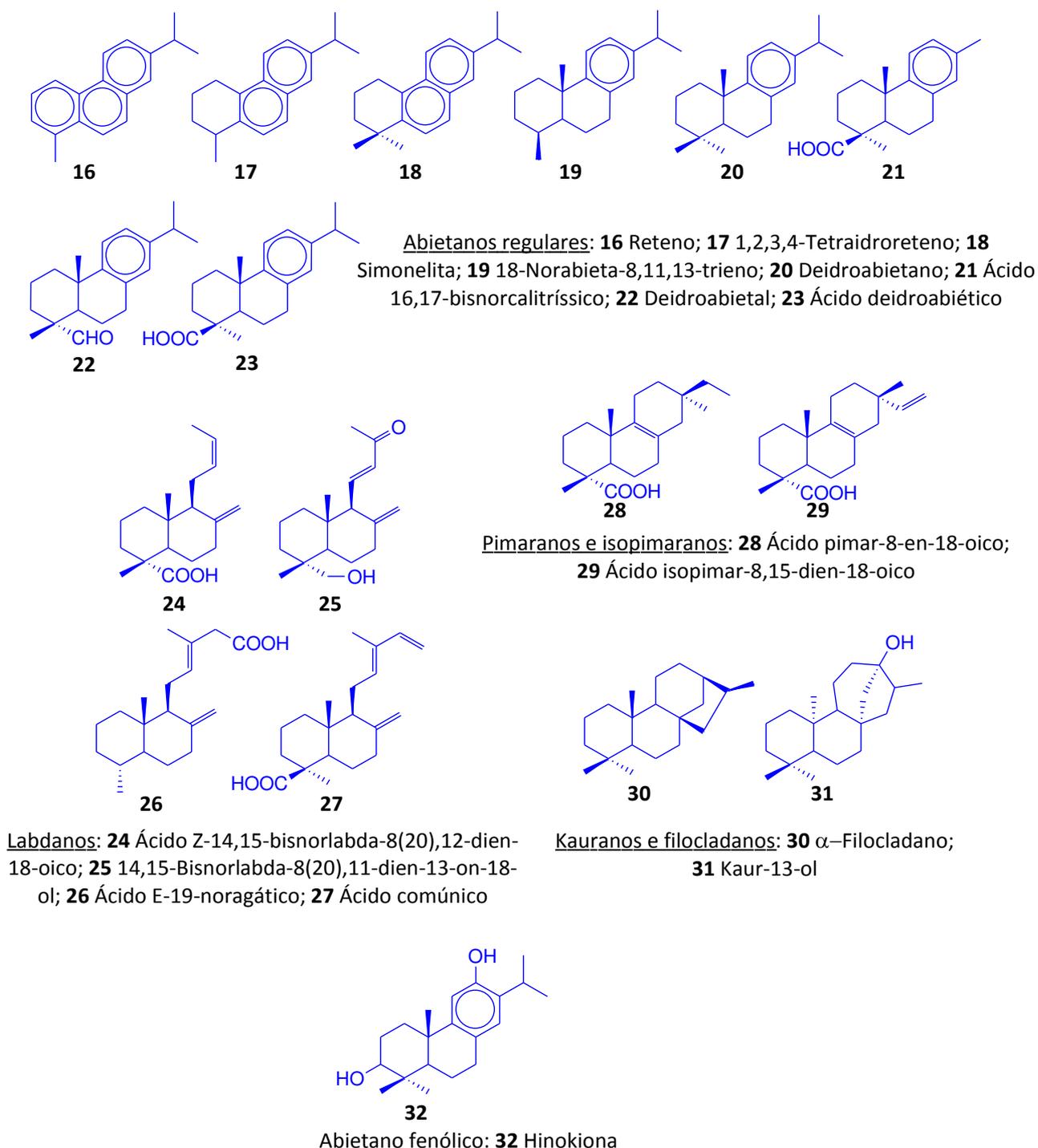


Figura 7. Estruturas químicas de diterpenos detectados em âmbares brasileiros

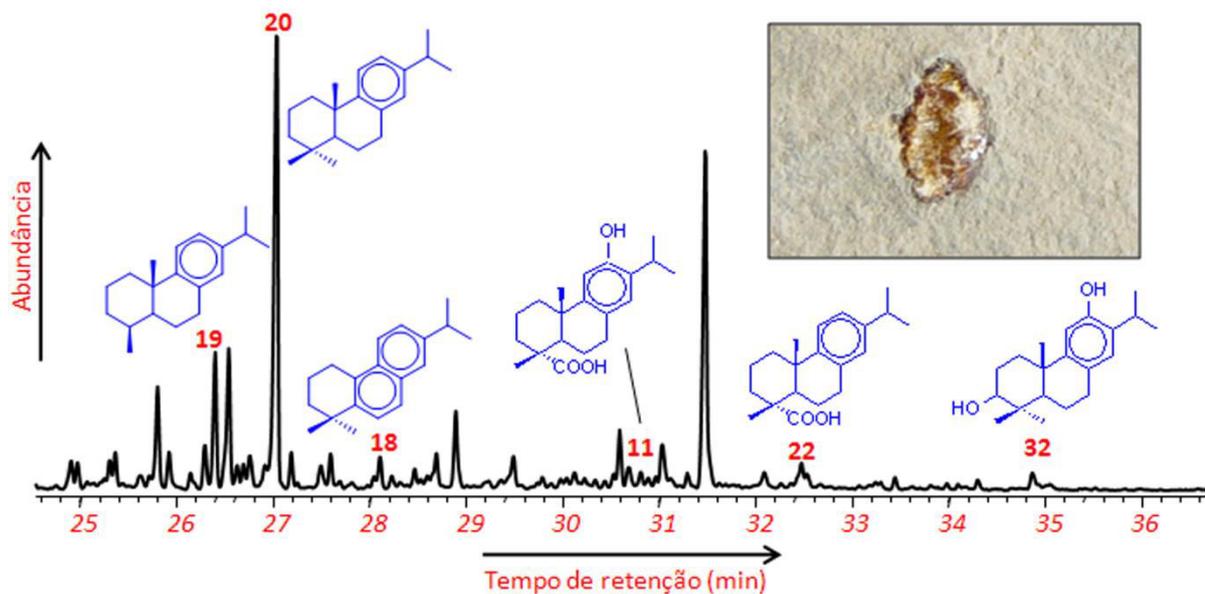


Figura 8. Cromatograma de íons totais para um extrato de âmbar da Bacia do Araripe, destacando as estruturas de abietanos identificados

Além das análises por CG-EM, algumas amostras de âmbar das bacias do Amazonas, Araripe e Recôncavo foram analisadas por RMN- ^{13}C . Resinas de diferentes famílias vegetais apresentam diferentes padrões em seus espectros de RMN- ^{13}C , o que permite estabelecer relações químicas e taxonômicas entre as mesmas.^{26,27,28} Em outras palavras, espectros de RMN- ^{13}C podem ser utilizados no estabelecimento de assinaturas químicas que visam determinar a origem botânica do âmbar e resinas vegetais atuais.

No caso do âmbar brasileiro, os espectros obtidos mostram um padrão bastante típico e geralmente observado para resinas fossilizadas do período Cretáceo - picos bem resolvidos na região de

carbonos alifáticos e ausência ou sinais fracos para a região de carbonos olefínicos, mas com peculiaridades na abundância de determinados picos.¹⁵ Os espectros de RMN- ^{13}C obtidos para âmbares brasileiros apresentam grandes semelhanças com os espectros de amostras de âmbar reconhecidamente produzidas por Araucariaceae, principalmente no que se refere aos sinais próximos de 30, 40, 45 e 55 ppm na região de carbonos alifáticos e as fracas intensidades dos sinais na região de carbonos olefínicos.¹⁵ A figura 9 apresenta um espectro de RMN- ^{13}C obtido para um âmbar da Bacia do Recôncavo.

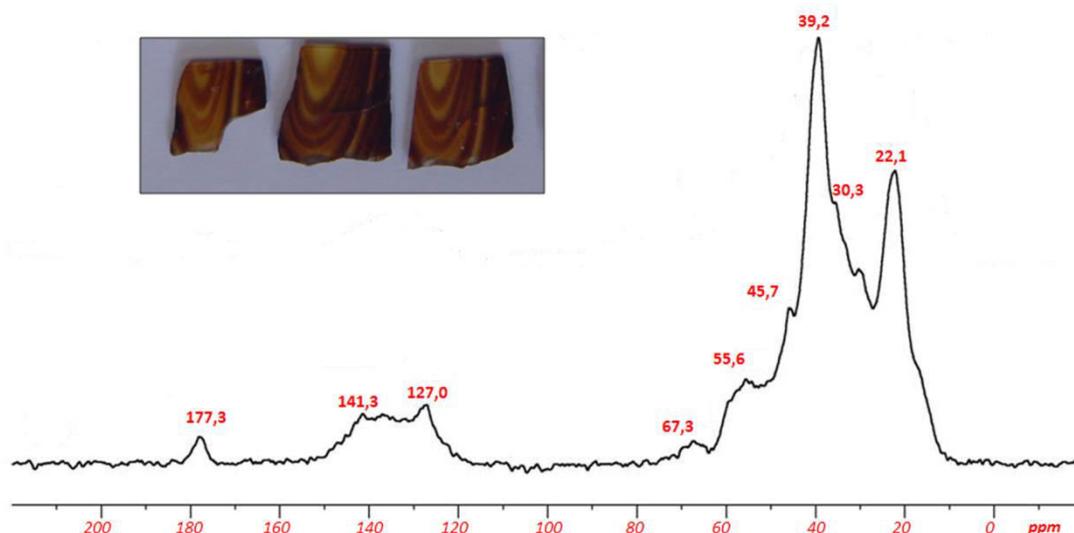


Figura 9. Espectro de RMN- ^{13}C obtido para o âmbar da Bacia do Recôncavo

A presença de sinais (ainda que fracos) na região de carboidratos, representados por absorções em 65,9 ppm (Amazonas), 80,2 ppm (Araripe) e 67,3 ppm (Recôncavo), pode ser indicativa da presença de pequenas quantidades de carboidratos misturados aos terpenos constituintes das amostras de âmbar.²⁵ Lambert e col.²⁶ apontam isto como uma característica relacionada ao gênero *Araucaria* (Araucariaceae), em que as resinas são na verdade goma-resinas, por conterem uma mistura de carboidratos e terpenoides. Desta forma, no caso das amostras brasileiras, o padrão observado para os espectros de RMN-¹³C permitiu associação com a família Araucariaceae, confirmando as proposições feitas a partir de análises por CG-EM. É importante observar que a amostra da Bacia do Araripe analisada no trabalho de Pereira e col.¹⁵ é a mesma descrita por Castro e col. em 1970,¹³ de forma que a proposição anterior de uma afinidade botânica com Pinaceae pode ser refutada.

A região de carbonos olefínicos visualizada nos espectros de RMN-¹³C de amostras de âmbar mostra que diferenças importantes podem ser diagnosticadas a partir do grau de resolução de seus sinais. Sendo a mais elucidativa para distinguir os diferentes tipos de resinas, esta região fornece informações quanto ao esqueleto terpênico predominante no material.⁵ Sinais em torno de 108-110 ppm e 148-150 ppm são associados a grupos metilênicos exocíclicos, particularmente insaturações $\Delta^{8,17}$, enquanto sinais em torno de 125 e 140 ppm estão relacionadas com insaturações $\Delta^{14,15}$ de cadeias laterais, ambas em estruturas labdânicas (veja novamente a figura 2).^{5,29} Estas características são frequentemente observadas em amostras mais recentes ou menos maduras, tendo sido reportadas por Lambert e col. para amostras de âmbar do Terciário coletados em diversos sítios na região do mar Báltico.³⁰

Entretanto, estas características são consideravelmente reduzidas para amostras do Cretáceo, onde sinais na região olefínica não ocorrem ou são pouco intensos,^{31,32} o que foi também observado para os âmbares brasileiros.¹⁵ A formação do âmbar a partir de resinas vegetais está associada com uma intensa polimerização de estruturas labdatríenicas em resinas labdânicas, ocorrendo reações de ciclização, isomerização e desfuncionalização. A isomerização é de grande importância para explicar os espectros de RMN-¹³C obtidos, sendo que a intensidade dos picos referentes às estruturas exometilênicas pode ser interpretada como um indicador da maturidade das amostras. A quase ausência destes sinais é claramente aparente

nos espectros obtidos para os âmbares do Cretáceo do Brasil e demais locais do mundo.

5. Conclusões

O estudo da composição molecular de amostras de âmbar brasileiras datadas do Cretáceo tem permitido a determinação da flora resinosa associada com a produção do material por meio de estudos quimiotaxonômicos. Coníferas das famílias Araucariaceae, Podocarpaceae e Cheirolepidiaceae foram apontadas como as prováveis fontes botânicas do âmbar no Brasil, o que foi determinado a partir da reunião de informações provenientes de análises por CG-EM e RMN-¹³C, bem como informações de âmbito geológico e paleobotânico. A composição molecular do material analisado baseia-se essencialmente em terpenoides de várias classes, tais como labdanos, abietanos, pimaranos e kauranos, sendo que espectros de RMN-¹³C também têm sido úteis na determinação da origem botânica do âmbar no Brasil.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES, FAPERJ e FUJB, pelo apoio financeiro, bem como à Dr^a Tânia Lindner Dutra (UNISINOS), pela identificação da conífera mostrada na figura 1.

Referências Bibliográficas

- ¹ Martínez-Delclòs, X.; Briggs, D. E. G.; Peñalver, E. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **2004**, *203*, 19. [CrossRef]
- ² de Salle, R.; Gatesy, J.; Wheeler, W.; Grimaldi, D. *Science* **1992**, *257*, 1933. [PubMed]
- ³ Langenheim, J. H. *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*, 1st ed., Portland: Timber Press, 2003.
- ⁴ Anderson, K. B.; Winans, R. E.; Botto, R. E. *Org. Geochem.* **1992**, *18*, 829. [CrossRef]
- ⁵ Cunningham, A.; Gay, I. D.; Oehlschlager, A. C.; Langenheim, J. H. *Phytochemistry* **1983**, *22*, 965. [CrossRef]
- ⁶ Cunningham, A.; West, P. R.; Hammond, G. S.; Langenheim, J. H. *Phytochemistry* **1977**, *16*, 1442.

[CrossRef]

- ⁷ Clifford, D. J.; Hatcher, P. G. *Org. Geochem.* **1995**, *23*, 407. [CrossRef]
- ⁸ Pereira, R.; Carvalho, I.S.; Azevedo, D. A.; Fernandes, A. C. S. Em *Paleontologia: Cenários de Vida*; Carvalho, I. S.; Cassab, R. C. T.; Schwanke, C.; Carvalho, M. A.; Fernandes, A. C. S.; Rodrigues, M. A. C.; Carvalho, M. S. S.; Arai, M.; Oliveira, M. E. Q., eds.; Rio de Janeiro: Interciência, 2007, v. 1, p. 251-264.
- ⁹ Lambert, J. B.; Johnson, S. C.; Poinar Jr, G. O. *Archaeom.* **1996**, *38*, 325. [CrossRef]
- ¹⁰ Otto, A.; Simoneit, B. R. T. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 3505. [CrossRef]
- ¹¹ Otto, A.; Simoneit, B. R. T.; Wilde, V.; Kunzmann, L.; Püttmann, W. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **2002**, *120*, 203. [CrossRef]
- ¹² Fróes de Abreu, S. Sobre a ocorrência de âmbar nos arenitos da Série da Baía. Boletim de Informação do Instituto Nacional de Tecnologia. **1937**, *2*, 3-8.
- ¹³ Castro, C.; Menor, E. A.; Campanha, V. A. Descoberta de resinas fósseis na Chapada do Araripe, município de Porteira – Ceará. 1970, Notas Prévias. Série C, Universidade Federal de Pernambuco, Instituto de Geociências, 1, p.1-12.
- ¹⁴ Langenheim, J. H.; Beck, C. W. *Harvard University Botanical Museum Leaflets* **1968**, *22*, 65.
- ¹⁵ Pereira, R.; San Gil, R. A. S., Carvalho, I. S.; Fernandes, A. C. S.; Azevedo, D. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 92. [CrossRef]
- ¹⁶ Carvalho, M. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- ¹⁷ Pereira, R.; Carvalho, I. S.; Simoneit, B. R. T.; Azevedo, D. A. *Org. Geochem.* **2009**, *40*, 863. [CrossRef]
- ¹⁸ Pereira, R.; Carvalho, I. S.; Fernandes, A. C. S.; Azevedo, D. A. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 1528. [CrossRef]
- ¹⁹ Pereira, R.; Carvalho, I. S.; Fernandes, A. C. S.; Azevedo, D. A. 2011. Chemotaxonomical aspects of Lower Cretaceous amber from Recôncavo basin, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, no prelo.
- ²⁰ Otto, A.; Wilde, V. *Bot. Rev.* **2001**, *67*, 141. [CrossRef]
- ²¹ Simoneit, B. R. T.; Grimalt, J. O.; Wang, T. G.; Cox, R. E.; Hatcher, P. G.; Nissembaum, A. *Org. Geochem.* **1986**, *10*, 877. [CrossRef]
- ²² Menor-Salván, C.; Najarro, M.; Velasco, F.; Rosales, I.; Tornos, F.; Simoneit, B. R. T. *Org. Geochem.* **2010**, *41*, 1089. [CrossRef]
- ²³ Anderson, K. B. *Geochem. Transact.* **2006**, *7*. [CrossRef]
- ²⁴ Cox, R. E.; Yamamoto, S.; Otto, A.; Simoneit, B. R. T. *Biochem. System. Ecol.* **2007**, *35*, 342. [CrossRef]
- ²⁵ Pereira, R.; Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- ²⁶ Lambert, J. B.; Shawl, C. E.; Poinar Jr, G. O.; Santiago-Blay, J. A. *Bioorg. Chem.* **1999**, *27*, 409. [CrossRef]
- ²⁷ Lambert, J. B.; Wu, Y.; Santiago-Blay, J. A. *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 635. [CrossRef]
- ²⁸ Lambert, J. B.; Santiago-Blay, J. A.; Anderson, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9608. [CrossRef]
- ²⁹ Martínez-Richa, A.; Vera-Graziano, R.; Rivera, A.; Joseph-Nathan, P. *Polymer* **2000**, *41*, 743. [CrossRef]
- ³⁰ Lambert, J. B.; Beck, C. W.; Frye, J. S. *Archaeom.* **1988**, *30*, 248. [CrossRef]
- ³¹ Grimalt, J. O.; Simoneit, B. R. T.; Hatcher, P. G.; Nissembaum, A. *Org. Geochem.* **1988**, *13*, 677. [CrossRef]
- ³² Lambert, J. B.; Johnson, S. C.; Poinar Jr, G. O. *Archaeom.* **1996**, *38*, 325. [CrossRef]