

COMPOSIÇÃO MOLECULAR E ORIGEM PALEOBOTÂNICA DE ÂMBARES DA BACIA DO ARARIPE, FORMAÇÃO SANTANA

Ricardo Pereira e Ismar de Souza Carvalho

Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910-200 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Antônio Carlos Sequeira Fernandes

Departamento de Geologia e Paleontologia, Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Quinta da Boa Vista, s/n, 20940-040 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Débora de Almeida Azevedo*

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 13/8/08; aceito em 23/1/09; publicado na web em 23/7/09

MOLECULAR COMPOSITION AND PALEOBOTANICAL ORIGIN OF AMBERS FROM THE ARARIPE BASIN, SANTANA FORMATION. The terpenoid composition of seven amber samples from Araripe Basin (Santana Formation, Crato Member) has been analyzed by gas chromatography-mass spectrometry to determine their botanical origin. The diterpenoids, which have been identified in the fossil resin extracts are derived primarily from the abietane class, *e.g.*, dehydroabietane, 4-epidehydroabietol, 16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-triene, 7-oxo-16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno, dehydroabietic acid, ferruginol, hinokiol and hinokione. Their composition is certainly typical for conifers, and angiosperms can be excluded as the botanical source, as no triterpene was identified. The terpenoid characteristics strongly support a relationship to the Araucariaceae or Podocarpaceae families. In addition, the fossil record of the embedding sediments (pollen and fossil leaves) also supports the proposal of these paleobotanical origins for the ambers.

Keywords: amber, terpenoids, chemotaxonomy.

INTRODUÇÃO

O âmbar é originado a partir da fossilização e polimerização de resinas sintetizadas por vegetais superiores (gimnospermas e angiospermas), sendo sua composição molecular baseada principalmente em terpenóides e compostos fenólicos.¹ Desde o instante em que a resina é exudada pela árvore, até o posterior transporte, deposição e fossilização, diversas modificações diagenéticas podem ocorrer com os terpenóides. Durante a diagênese, as moléculas precursoras biossintetizadas pelas plantas (bioterpenóides) sofrem variados processos de alteração e são convertidas em seus produtos diagenéticos, os biomarcadores ou geoterpenóides, também denominados fósseis químicos. Apesar das alterações diagenéticas, os biomarcadores podem conservar as características estruturais de seus precursores. Conseqüentemente, estes biomarcadores costumam ser utilizados na elucidação da origem botânica do âmbar. Os diterpenóides, por exemplo, originam-se principalmente de gimnospermas (Divisão Coniferophyta), enquanto os triterpenóides são provenientes de angiospermas.² Âmbar de diversas regiões do mundo (*e.g.*, Canadá, Israel, República Dominicana, Nova Zelândia, Polônia, Alemanha) e com diferentes idades (desde o Cretáceo Inferior até o Pleistoceno) têm sido analisados quimicamente com o objetivo de se determinar sua origem botânica, sendo a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) a principal técnica analítica utilizada.³⁻⁸

Informações sobre a composição química dos âmbares provenientes de bacias sedimentares brasileiras são escassas, tanto na literatura nacional quanto internacional. Uma revisão bibliográfica detalhada indicou poucos trabalhos propondo-se à elucidação da

origem botânica de âmbares brasileiros a partir de sua composição molecular por meio de CG-EM, sendo conhecidas informações sobre um número muito reduzido de amostras.^{9,10} A maior parte dos dados presentes na literatura refere-se apenas ao registro de ocorrências de âmbar dentro de seu contexto geológico, sem dados moleculares e quimiotaxonômicos sobre as resinas.¹¹ Existem ainda algumas informações disponíveis obtidas por espectroscopia no infravermelho para âmbares provenientes do Mioceno e Cretáceo.^{12,13} É possível que isso se deva ao fato de que no Brasil os registros de âmbar são raros, ocorrendo principalmente em depósitos sedimentares datados do Cretáceo Inferior (limite Aptiano-Albiano, entre 96 e 114 milhões de anos atrás), existindo assim uma quantidade muito reduzida de material a ser estudado. A maioria das amostras já analisadas consiste em resinas fossilizadas produzidas por gimnospermas da família Araucariaceae.¹¹ Ressalta-se ainda que, dada à sua idade, os âmbares brasileiros estão entre os mais antigos do mundo.¹¹

Por outro lado, ao nível nacional, observa-se somente um pequeno número de trabalhos, os quais envolvem principalmente estudos sobre a composição química de resinas atuais. Tais trabalhos abordam resinas de angiospermas da família Burceraceae (representadas por *Protium heptaphyllum*, *P. kleinii*, *Trattinnickia burserifolia*, *T. rhoifolia* e *Dacryodes hopkinsii*), onde técnicas como CG-EM e ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C foram utilizadas para a caracterização fitoquímica e, em alguns casos, quimiotaxonômica, tendo sido identificados nas mesmas diversos triterpenos.¹⁴ Não foram encontradas referências sobre a constituição química de resinas atuais provenientes de gimnospermas, contudo ácidos resinosos de várias classes de diterpenos, bem como muitos mono e sesquiterpenos, são relatados para extratos de madeira de *Pinus* (família Pinaceae) cultivada no Brasil.¹⁵

A determinação da origem botânica de âmbares a partir de sua

*e-mail: debora@iq.ufjf.br

composição química é um bom exemplo da aplicação de conhecimentos químicos em outros campos científicos, tais como a Paleontologia. As informações obtidas no estudo de resinas fósseis e seus constituintes químicos contribuem para a reconstrução da história da produção de resinas pelos vegetais superiores, fornecendo ainda dados sobre as modificações diagenéticas sofridas pelos terpenoides constituintes das resinas e o tipo de vegetação que se desenvolveu no passado geológico nos sedimentos em que os âmbares são encontrados.^{7,16} Dados paleoclimáticos também podem ser obtidos pelo conhecimento da flora pretérita a partir de biomarcadores de plantas vasculares,¹⁷ semelhantes aos encontrados nos âmbares. Além disso, a determinação da composição química de resinas fósseis fornece importantes contribuições para a compreensão da fitoquímica de resinas de gimnospermas e angiospermas.¹⁶

Acrescenta-se ainda que técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas com certa frequência em investigações paleontológicas de outros tipos de fósseis, inclusive por pesquisadores brasileiros. Existem trabalhos na literatura onde, por exemplo, são analisadas por espectroscopia no infravermelho, concreções calcáreas contendo peixes (ictiólitos) e fezes fossilizadas (coprólitos) do Membro Romualdo da Formação Santana, na Bacia do Araripe.^{18,19}

A iniciativa de desenvolver uma pesquisa de caráter multidisciplinar, aliando a análise paleontológica clássica às técnicas analíticas como a CG-EM, justifica-se amplamente. Pesquisas envolvendo fósseis estão inseridas em um cenário complexo e abrangente, onde a cooperação de pesquisadores de distintas áreas de conhecimento pode fornecer resultados inovadores a curtos e médios prazos, possibilitando o fomento do desenvolvimento científico nessa área.²⁰ Portanto, descrevemos aqui a análise por CG-EM dos extratos de sete amostras de âmbar provenientes da Bacia do Araripe, Formação Santana. O objetivo do trabalho consiste na determinação da composição molecular das amostras e, a partir desta, inferir a origem botânica dos referidos âmbares. Dessa forma, pretende-se uma ampliação dos conhecimentos fito/geoquímicos e paleobotânicos de âmbares brasileiros a partir da integração de diferentes dados.

PARTE EXPERIMENTAL

Descrição das amostras e contexto geológico

As amostras de âmbar foram obtidas em uma mina de calcário laminado localizada no município de Nova Olinda-CE na Bacia

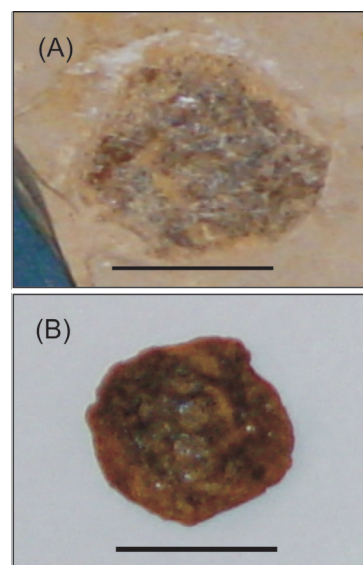


Figura 1. Fotografia de uma das amostras de âmbar analisadas (amostra 04), mostrando a resina fóssil antes (A) e após (B) ser removida da matriz calcária. Barra de escala: 1 cm

do Araripe. As amostras foram caracterizadas como pertencentes à assembléia fossilífera do Membro Crato da Formação Santana, que remonta ao Cretáceo Inferior (Aptiano, aproximadamente 100 milhões de anos atrás). Geologicamente, esses calcários laminados formaram-se em um antigo ambiente lacustre que hoje constitui o Membro Crato da Formação Santana.²¹ As amostras ocorrem como pequenos fragmentos inferiores a 1 cm, de formato sub-esférico a angular, apresentando coloração de amarela à castanho-escuro e envolvidas por camadas de calcário (Figura 1).

Preparação das amostras

As amostras de âmbar foram isoladas para posterior extração utilizando-se uma solução de ácido clorídrico a 10% (v/v) para remoção do calcário que as envolvia. A solução ácida foi gotejada em torno da resina fóssil até que esta fosse libertada da matriz rochosa.

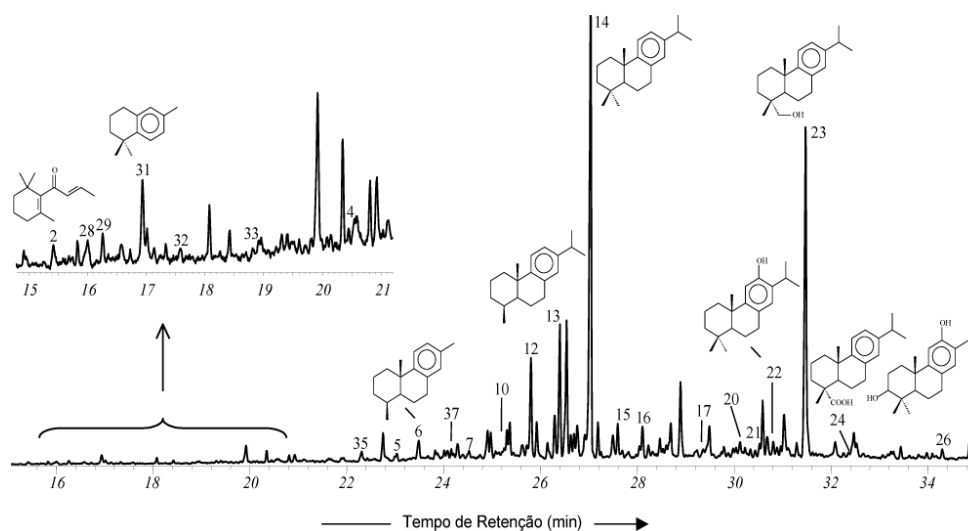


Figura 2. Cromatograma de íons totais, exemplificado para o extrato da amostra de âmbar 01

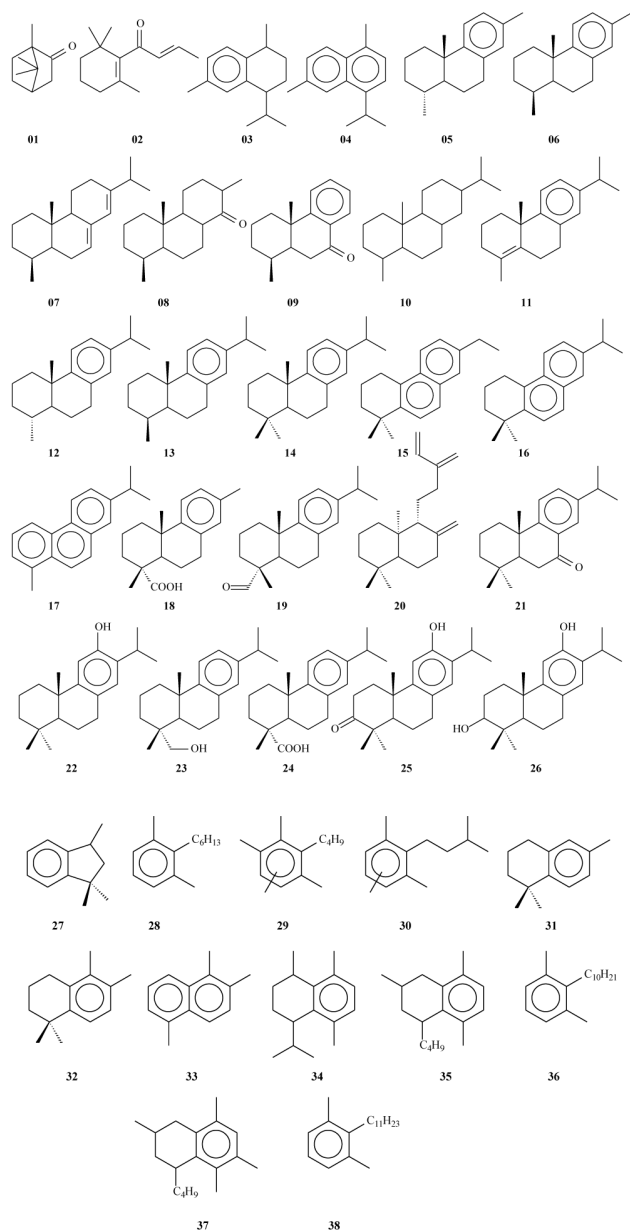


Figura 3. Estruturas químicas dos compostos identificados nos âmbares brasileiros

Extração

Cada amostra de âmbar foi triturada e extraída três vezes com diclorometano-metanol (1:1, v/v) em banho de ultrassom por 5 min. Os extratos obtidos foram concentrados em evaporador rotatório sendo então analisados por CG-EM, sem prévia derivatização.

Análises por CG-EM

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 6890 acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologies 5973. As condições cromatográficas foram: coluna capilar de sílica fundida DB-5 (30 m X 0,25 mm i.d. X 0,25 µm); rampa de aquecimento de 60-300 °C, a uma taxa de 6 °C min⁻¹; tempo de análise de 50 min e hélio como gás carreador. As amostras foram injetadas sem divisão de fluxo; a temperatura do injetor foi de 290 °C. Foi utilizada ionização por impacto de elétrons de 70eV e modo de análise em varredura linear na faixa de 50-500 Daltons.

Os compostos foram identificados por comparação dos espectros de massas obtidos com os existentes na literatura,^{2,3,5,7,22-28} bibliotecas eletrônicas Wiley 275 e Nist,²⁹ tempo de retenção relativo, bem como por interpretação dos mesmos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição dos extratos

Os extratos das amostras de âmbar analisadas apresentam em sua composição terpenos representados por mono, sesqui e, principalmente, diterpenoides, bem como alquil-benzenos, alquil-naftalenos e alquil-hidronaftalenos. Os compostos identificados nos extratos e sua ocorrência nas amostras (enumeradas de 01 a 07) são fornecidos na Tabela 1. Na Figura 2 apresenta-se exemplificado o cromatograma de íons totais para a amostra 01, enquanto as estruturas químicas dos compostos identificados se encontram na Figura 3.

Os únicos monoterpenos detectados nas amostras analisadas foram cânfora (**01**, presente apenas na amostra 07) e a β-damascona (**02**, presente em pequenas quantidades em todos os extratos exceto na amostra 03). Os monoterpenos consistem em uma classe de compostos geralmente muito abundante em resinas vegetais recém-exudadas. Sua baixa concentração nos extratos de âmbar pode ser explicada com base nas modificações diagenéticas sofridas pelas resinas durante o processo de transporte e fossilização. Por serem muito voláteis, são perdidos para a atmosfera desde o momento em que a resina é exudada, sendo que quando tais compostos são encontrados em âmbar possivelmente ficaram ocluídos na matriz não volátil da resina. Entre os sesquiterpenos, estão representados apenas o calamemeno (**03**) e cadaleno (**04**).

Os diterpenoides identificados nos extratos são associados principalmente à classe dos abietanos. Um único abietano saturado, representado pelo 18-norabietano (**10**), foi detectado somente na amostra 01. Esta amostra também apresentou uma série de abietanos sucessivamente aromatizados, i.e., deidroabietano (**14**), simonelita (**16**) e reteno (**17**). Norabietanos aromáticos, tais como 16,17-19-trisnorabieta-8,11,13-trieno (**05**), 16,17-18-trisnorabieta-8,11,13-trieno (**06**), 7-oxo-16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno (**08**) e 7-oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-trieno (**09**) encontram-se distribuídos em todas as amostras. Álcoois, aldeídos e abietanos fenólicos foram observados somente na amostra 01, tais como o deidroabietal (**19**), abieta-8,11,13-trien-3-one (**21**), ferruginol (**22**), 4-epideidroabietol (**23**), ácido deidroabiético (**24**), hinokiona (**25**) e hinokiol (**26**). Estes dois últimos também foram detectados na amostra 02. Compostos insaturados ou ácidos carboxílicos são ausentes ou estão presentes em menores proporções, tais como o 18-norabieta-8,11,13-trieno (**07**) e os ácidos 16,17-bisnordeidroabiético (**18**) e deidroabiético (**24**). Essas estruturas por serem mais funcionalizadas são pouco preservadas em âmbares mais antigos, como os de idade cretácica.⁴

Aspectos quimiotaxonômicos

A ocorrência de terpenoides em coníferas é relativamente bem documentada. Embora nem todas das mais de 600 espécies de coníferas tenham sido suficientemente analisadas, alguns padrões na distribuição dos terpenoides podem ser observados nas diversas famílias de coníferas.³⁰ Dessa maneira, a origem botânica dos âmbares pode ser determinada com base em sua composição molecular a partir dos biomarcadores neles presentes,^{1,6,7} uma vez que determinadas famílias vegetais podem apresentar biomarcadores característicos por meio dos quais podem ser identificadas. Entre as gimnospermas, algumas das principais famílias produtoras de resinas ao longo do tempo geológico compreendem Araucariaceae, Podocarpaceae, Cupressaceae e Pinaceae.^{1,16} Assim, a composição química dos âmbares em estudo pode excluir ou apontar as possíveis fontes paleoflorísticas que os tenham produzido.

Tabela 1. Compostos identificados nos extratos dos âmbar da Bacia do Araripe

| Nº | Nome do composto | Composição | MM | Ocorrência do composto na amostra ^(a) | | | | | | | Ref. |
|-----------------------|---|--|-----|--|----|----|----|----|----|----|---------------------|
| | | | | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | |
| Monoterpenos | | | | | | | | | | | |
| 01 | Cânfora | C ₁₀ H ₁₆ O | 152 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | P | 3, 5, Wiley |
| 02 | β-Damascona | C ₁₃ H ₂₀ O | 192 | P | P | ND | P | P | P | P | Wiley |
| Sesquiterpenos | | | | | | | | | | | |
| 03 | Calameneno | C ₁₅ H ₂₂ | 202 | ND | P | P | P | ND | P | P | 3, 5, 7, 23, 27, 29 |
| 04 | Cadaleno | C ₁₅ H ₁₈ | 198 | P | P | ND | ND | P | ND | ND | 23, 27, 29 |
| Diterpenos | | | | | | | | | | | |
| 05 | 16,17,19-Trisnorabieta-8,11,13-trieno | C ₁₇ H ₂₄ | 228 | P | P | P | P | P | P | ND | 7 |
| 06 | 16,17,18-Trisnorabieta-8,11,13-trieno | C ₁₇ H ₂₄ | 228 | P | P | P | P | P | P | P | 7 |
| 07 | 18-Norabieta-7,13-dieno | C ₁₉ H ₃₀ | 258 | P | P | P | P | P | P | ND | 26 |
| 08 | 7-Oxo-16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno | C ₁₇ H ₂₂ O | 242 | ND | P | P | P | P | P | P | Wiley |
| 09 | 7-Oxo-16,17,18-trisnorabieta-8,11,13-trieno | C ₁₇ H ₂₂ O | 242 | ND | P | P | P | P | P | P | 7 |
| 10 | 18-Norabietano | C ₁₉ H ₃₄ | 262 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 2, 24, 29 |
| 11 | 19-Norabieta-4,8,11,13-trieno | C ₁₉ H ₂₆ | 254 | P | P | ND | P | P | ND | ND | 2, 23 |
| 12 | 19-Norabieta-8,11,13-trieno | C ₁₉ H ₂₈ | 256 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 23, 24 |
| 13 | Deidroabietino | C ₁₉ H ₂₈ | 256 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 23, 24, 29 |
| 14 | Deidroabietano | C ₂₀ H ₃₀ | 270 | P | P | ND | P | P | P | ND | 23, 29 |
| 15 | Norsimonelita | C ₁₈ H ₂₂ | 238 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 23, 24, 27, 29 |
| 16 | Simonelita | C ₁₉ H ₂₄ | 252 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 23 |
| 17 | Reteno | C ₁₈ H ₁₈ | 234 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 23, 24 |
| 18 | Ácido 16,17-bisnordeidroabiético | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ | 272 | P | P | ND | P | P | P | P | 29, I |
| 19 | Deidroabietal | C ₂₀ H ₂₈ O | 284 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 29, Wiley |
| 20 | Labda-8(20),13(16),14-trieno | C ₂₀ H ₃₂ | 272 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 29 |
| 21 | Abieta-8,11,13-trien-3-one | C ₂₀ H ₂₈ O | 284 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 26 |
| 22 | Ferruginol | C ₂₀ H ₃₀ O | 286 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 28, 29, Wiley, |
| 23 | 4-Epideidroabietol | C ₂₀ H ₃₀ O | 286 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Wiley |
| 24 | Ácido deidroabiético | C ₂₀ H ₂₈ O ₂ | 300 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 29, Wiley |
| 25 | Hinokiona | C ₂₀ H ₂₈ O | 300 | ND | P | ND | ND | ND | ND | ND | 28, 29, Wiley |
| 26 | Hinokiol | C ₂₀ H ₃₀ O ₂ | 302 | P | P | ND | ND | ND | ND | ND | 28, 29, Wiley |

(a) Ocorrência do composto na amostra: P = presente, I = interpretação, ND = não detectado.

Tabela 1. continuação

| Nº | Nome do composto | Composição | MM | Ocorrência do composto na amostra ^(a) | | | | | | | Ref. |
|---|--|---------------------------------|-----|--|----|----|----|----|----|----|---------------|
| | | | | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | |
| Alquil-benzenos, Alquil-naftalenos, Alquil-hidronaftalenos | | | | | | | | | | | |
| 27 | 1,1,3-Trimetil-indano | C ₁₂ H ₁₆ | 160 | ND | ND | ND | ND | P | P | ND | 29, Wiley |
| 28 | Dimetil-hexil-benzeno | C ₁₄ H ₂₂ | 190 | P | P | P | P | P | P | P | Wiley |
| 29 | Tetrametil-butil-benzeno | C ₁₄ H ₂₂ | 190 | P | P | P | P | P | P | P | Wiley |
| 30 | Trimetil-isopentil-benzeno | C ₁₄ H ₂₂ | 190 | ND | ND | P | ND | P | P | P | 25 |
| 31 | Ioneno | C ₁₃ H ₂₈ | 174 | P | P | P | P | P | P | P | 24, 27, Wiley |
| 32 | Metil-ioneno | C ₁₄ H ₂₀ | 188 | P | P | P | P | P | P | P | 7, 27, Wiley |
| 33 | Trimetil-naftaleno | C ₁₃ H ₁₄ | 170 | P | P | P | P | P | P | P | 24, 29, Wiley |
| 34 | Trimetil-isopropil-1,2,3,4-tetraidro-naftaleno | C ₁₆ H ₂₄ | 216 | ND | P | ND | ND | ND | ND | ND | Wiley |
| 35 | Trimetil-butil-1,2,3,4-tetraidro-naftaleno | C ₁₇ H ₂₆ | 230 | P | P | P | P | ND | P | P | Wiley |
| 36 | Dimetil-decil-benzeno | C ₁₈ H ₃₀ | 246 | P | ND | P | P | P | P | P | 24, Wiley |
| 37 | Tetrametil-butil-1,2,3,4-tetraidronaftaleno | C ₁₈ H ₂₈ | 244 | P | P | ND | P | P | P | ND | Wiley |
| 38 | Undecanil-dimetil-benzeno | C ₁₉ H ₃₂ | 260 | P | ND | ND | ND | P | P | ND | Wiley |
| 39 | Butil-hexil-naftaleno | C ₂₀ H ₂₈ | 268 | P | ND | ND | ND | ND | ND | ND | Wiley |

(a) Ocorrência do composto na amostra: P = presente, I = interpretação, ND = não detectado

Nas amostras analisadas, os únicos sesquiterpenos encontrados (calameneno e cadaleno) pertencem à classe dos cadinanos. Precursores desses sesquiterpenoides, como o cadinol e bisabolol, são amplamente distribuídos entre os vegetais superiores sendo, por isso, não-específicos.² Sesquiterpenoides derivados de cedranos e cuparanos são observados somente em espécies modernas da família Cupressaceae, podendo ser usados como marcadores para esta família de coníferas.²² A ausência de tais compostos e seus derivados nos âmbar analisados, portanto, auxilia na exclusão desta família como sua fonte botânica.

A observação dos diterpenos presentes nos extratos permitiu observar certa similaridade entre as amostras 01 e 02, e entre as amostras 03 a 07. Nas amostras 01 e 02 a detecção de abietanos fenólicos, como o ferruginol, a hinokiona e o hinokiol, mostra que esses âmbar podem ter sido produzidos provavelmente por coníferas das famílias Podocarpaceae e Araucariaceae. Ferruginol, sugiol e hinokiol são constituintes comuns das resinas de tais coniferófitas, podendo ser usados como marcadores quimiotaxonômicos para as mesmas.^{2,7,26,30} Por outro lado, compostos abietânicos como os encontrados nas amostras 03 a 07 podem ter diversos precursores, presentes nas famílias Pinaceae, Araucariaceae e Podocarpaceae.^{2,7,26,30} A composição molecular destas amostras, portanto, a princípio aponta para três possíveis origens botânicas. Constituintes comuns de resinas de araucárias, como diterpenoides tetracíclicos (por exemplo, kauranos e filocladanos), não foram detectados em nenhum dos âmbar. Por outro lado, a ocorrência paleogeográfica de gimnospermas da família Pinaceae é restrita ao Hemisfério Norte.¹⁶

Na Bacia do Araripe, no Membro Crato, fósseis vegetais tanto de Araucariaceae, quanto de Podocarpaceae e Cupressaceae,^{13,31-33} representados por grãos de pólen e folhas fossilizadas, por exemplo, têm sido encontrados. Considerando que a composição molecular exclui a família Cupressaceae para todas as resinas fossilizadas devido à ausência de compostos anteriormente citados, pode-se sugerir com base na composição molecular, na distribuição paleogeográfica de coníferas e no registro fóssilífero do Membro Crato que as famílias Podocarpaceae ou Araucariaceae são as possíveis fontes botânicas das amostras. Além disso, destaca-se que triterpenos não foram detectados

nas amostras, o que exclui as angiospermas como fonte para as resinas fósseis analisadas.³⁴ Dessa forma, a proposição feita anteriormente que amostras de âmbar tenham sido produzidas especificamente por coníferas da família Araucariaceae deve ser revista,¹⁰ uma vez que Podocarpaceae também é uma possibilidade a ser considerada em maior detalhe.

A composição química dos âmbar analisados pode ser comparada com a de âmbar encontrados em bacias sedimentares de outras localidades e idades, tais como Polônia (região do Mar Báltico) e Espanha. A análise química de extratos de âmbar de idade terciária provenientes do Báltico revelou, além de compostos abietânicos, diterpenos da classe dos pimaranos e labdanos, e diversos mono-terpenoides não detectados nos âmbar da Bacia do Araripe (tais como fenchol, isoborneol e borneol).^{3,5} Em âmbar cretácicos encontrados na Espanha ocorrem diversos compostos em comum com os âmbar brasileiros estudados neste trabalho, tais como ioneno, metil-ioneno, calameneno, cadaleno, 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno, 19-norabieta-8,11,13-trieno, deidroabietano, ferruginol e hinokiol.⁶ Contudo, kauranos e beiranos também estavam presentes. Tais âmbar foram interpretados como originados pela família Araucariaceae, com base na composição molecular e no registro fóssilífero dos sedimentos em que foram encontrados.

Quanto aos alquil-benzenos, alquil-naftalenos e alquil-hidronaftalenos identificados, sabe-se que são produtos diagenéticos altamente transformados, originados a partir de diversas classes de sesquiterpenoides e diterpenoides. A estrutura básica das moléculas que os originaram foi severamente alterada possivelmente por oxidação durante a diagênese, o que os tornam inadequados como marcadores quimiotaxonômicos.⁷

CONCLUSÕES

Os diterpenoides encontrados nos extratos obtidos das sete amostras de âmbar apresentam principalmente estrutura abietânica, sendo representados por 16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno, 7-oxo-16,17,19-trisnorabieta-8,11,13-trieno, deidroabietano, deidroabietal, 4-epideidroabietol, ácidos 16,17-bisnordeidroabietico e deidroabietico.

tico, ferruginol, hinokiol e hinokiona. Mono e sesquiterpenos foram detectados em proporções menores, não apresentando significado quimiotaxonômico. Triterpenos não foram observados.

Os resultados permitiram excluir as famílias de gimnospermas Cupressaceae e Pinaceae, assim como as angiospermas como produtoras dos âmbar. Concluiu-se que os mesmos foram originados por coníferas, particularmente das famílias Podocarpaceae ou Araucariaceae, não sendo possível fazer diferenciação dentre estas. Tal fato foi obtido pela composição química dos âmbar e consolidada pela presença de fósseis das famílias mencionadas no Membro Crato da Formação Santana, onde as amostras foram coletadas.

Ressalta-se ainda que, dada a sua idade, os âmbar brasileiros estão entre os mais antigos do mundo, sendo este um dos poucos trabalhos que busca sua caracterização química e origem paleobotânica.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES, FAPERJ e Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB) pelo apoio financeiro e pelas bolsas de pesquisas, bem como ao Prof. F. I. de Freitas (Universidade Regional do Cariri/URCA) pela coleta em campo e fornecimento das amostras de âmbar estudadas.

REFERÊNCIAS

- Langenheim, J. H.; *American Scientist* **1990**, *78*, 16.
- Otto, A.; Simoneit, B. R. T.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2001**, *65*, 3505.
- Mills, J. S.; White, R.; Gough, L. J.; *Chem. Geol.* **1984**, *47*, 15.
- Grimalt, J. O.; Simoneit, B. R. T.; Hatcher, P. G.; Nissebaum, A.; *Org. Geochem.* **1988**, *13*, 677.
- Czechowski, F.; Simoneit, B. R. T.; Sachanbinski, M.; Chojcan, J.; Wotowiec, S.; *Appl. Geochem.* **1996**, *11*, 811.
- Alonso, J.; Arillo, A.; Barrón, E.; Corral, J. C.; Grimalt, J.; López, J. F.; López, R.; Martínez-Delclòs, X.; Ortuno, V.; Peñalver, E.; Trincão, P. R.; *J. Paleont.* **2000**, *74*, 158.
- Otto, A.; Simoneit, B. R. T.; Wilde, V.; Kunzmann, L.; Püttmann, W.; *Rev. Palaeobot. Palynol.* **2002**, *120*, 203.
- Bray, P. S.; Anderson, K. B.; *Geochemical Transactions* **2008**, *9*, 3. doi:10.1186/1467-4866-9-3.
- Carvalho, M. A.; Loureiro, M. R. B.; Carvalho, I. S.; Philp, R. P.; Cardoso, J. N.; *Resumos do 7th Latin American Congress on Organic Geochemistry*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2000; Carvalho, M. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1998.
- Pereira, R.; Carvalho, I. S.; Simoneit, B. R. T.; Azevedo, D. A.; *Org. Geochem* **2009**, no prelo, doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.05.002; Pereira, R.; Carvalho, I. S.; Azevedo, D. A.; *Geociências* **2006**, *25*, 217.
- 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.; 1ª ed., Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2007.
- Langenheim, J. H.; Beck, C. W.; *Bot. Mus. Leaflets* **1968**, *22*, 65.
- Martill, D. M.; Robert, F. L.; Andrade, J. A. F. G.; Cardoso, A. H.; *Palaeontology* **2005**, *48*, 1399.
- Maia, R. M.; Barbosa, P. R.; Cruz, F. G.; Roque, N. F.; Fascio, M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 623; Lima, M. P.; Braga, P. A. C.; Macedo, M. L.; Silva, M. F. G. F.; Ferreira, A. G.; Fernandes, J. B.; Vieira, P. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 385; Lima, F. V.; Malheiros, A.; Otuki, M. F.; Calixto, J. B.; Yunes, R. A.; Cechinel Filho, V.; Monache, F. D.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 578; Vieira Jr., G. M.; Souza, C. M. L.; Chaves, M. H.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 183.
- Vallejo, M. C. G.; Nascimento, E. A.; Morais, S. A. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, *5*, 107; Nascimento, E. A.; Morais, S. A. L.; Vallejo, M. C. G.; Fernandez-Veja, F. I.; Varela, P. N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 331.
- Langenheim, J. H.; *Plant Resins – Chemistry, Evolution, Ecology, Ethnobotany*, 1ª ed., Timber Press: Oregon, 2003.
- Hauteville, Y.; Michels, R.; Malartre, F.; Trouiller, A.; *Org. Geochem.* **2006**, *37*, 610.
- Lima, R. J. C.; Saraiva, A. A. F.; Lanfredi, S.; Nobre, M. A. L.; Freire, P. T. C.; Sasaki, J. M.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 22;
- Lima, R. J. C.; Freire, P. T. C.; Sasaki, J. M.; Saraiva, A. A. F.; Lanfredi, S.; Nobre, M. A. L.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1956.
- Edwards, H. G. M.; Farwell, D. W.; de Faria, D. L. A.; Monteiro, A. M. F.; Afonso, M. C.; De Blasis, P.; Eggers, S.; *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 17.
- Assine, M. L.; *Bol. Geoci. Petrobras* **2007**, *15*, 371.
- Grantham, P. J.; Douglas, A. G.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 1801.
- Simoneit, B. R. T.; Mazurek, M. A.; *Atmos. Environ.* **1982**, *16*, 2139.
- Philp, R. P.; *Fossil fuel biomarkers – Applications and spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics*, 1ª ed., Elsevier: Amsterdam, 1985.
- Summons R. E.; Powell, T. G.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, *51*, 557.
- Otto, A.; Simoneit, B. R. T.; *Org. Geochem.* **2002**, *33*, 1241.
- Chaler, R.; Grimalt, J.O.; *Phytochem. Anal.* **2005**, *16*, 446.
- Becerra, J.; Flores, C.; Mena, J.; Aqueveque, P.; Alarcón, J.; Bittner, M.; Hernández, V.; Hoeneisen, M.; Ruiz, E.; Silva, M.; *Bol. Soc. Chil. Quim.* **2002**, *47*, 151.
- <http://webbook.nist.gov>, acessada em Agosto 2008.
- Otto, A.; Wilde, V.; *Bot. Rev.* **2001**, *67*, 141.
- Lima, M. R.; *Ameghiniana* **1979**, *16*, 27; Duarte, L.; *An. Acad. Brasil. Ciênc.* **1993**, *65*, 357.
- Neumann, V. H.; Borrego, A. G.; Cabrera, L.; Dino, R.; *Int. J. Coal Geol.* **2002**, *54*, 21.
- Rendon, P. A. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2007.
- Yamamoto, S.; Otto, A.; Krumbiegel, G.; Simoneit, B. R. T.; *Rev. Palaeobot. Palynol.* **2006**, *140*, 27.