

## Resina do barbaxo: um provável substituto do breu

CARRAZZONI, Ed Paschoal<sup>1</sup>

### Resumo

Duas resinas isoladas do breu (*Euphorbia phosphorea*) apresentaram características similares aos produtos comerciais nos seus aspectos macroscópicos e em algumas aplicações. Com o uso da espectrometria no infravermelho e espectro de massa, foram identificados o lupeol, lupenona, taraxerona e acetato de taraxerol. Olean-13(18)-en-3-ona foi observado como um produto secundário no desenvolvimento cromatográfico.

**Palavras-chave:** acetato de taraxerol, breu, lupeol, lupenona, olean-13(18)-en-3-ona, taraxerona.

RESINS OF BARBAXO: A PROBABLY SUBSTITUTE OF THE BREU

### Abstract

Two resins isolated from *Euphorbia phosphorea* showed similar characteristics to resin and commercial lac in macroscopic aspects and in some applications. Making use of data given by infrared absorption spectra and mass spectra, lupeol, lupenone, taraxerone and taraxerone acetate were identified. Olean-13(18)-en-3-one was observed as a secondary product of the chromatographic development.

**Key-words:** lupeol, lupenone, olean-13(18)-em-3-one, pitch, taraxerol acetate, taraxerone

### Introdução

O breu é um dos componentes da fabricação de alguns tipos de tintas e vernizes e de algumas variedades de borracha sintética. É, também, utilizado na fabricação de chicletes, na vedação de infiltrações na construção civil, na fabricação de isolantes e como coadjuvante no processo de solda branca.

Até meados da década de 80, o Brasil era importador de breu, principalmente da China e da Indonésia. Atualmente, o Brasil é o maior exportador da goma-resina (principalmente para a Argentina, Estados Unidos, Portugal, México e Espanha), extraída do *Pinus eliotti*, de cujo beneficiamento se originam dois produtos primários: o breu (colofonea) e a terebentina, utilizados, principalmente, na farmacologia, perfumaria e produtos de limpeza. Enquanto a resina do *Pinus eliotti* somente deve ser extraída a partir do oitavo ano, a

*Euphorbia phosphorea* já começa a produzir após 8 meses de plantada.

A *Euphorbia phosphorea*, uma das raras euforbiáceas cactóides do Brasil, foi observada por Martius (Martins, 1965), ao percorrer os sertões da Bahia, entre Queimadas e Juazeiro, e também no trecho da caatinga Sincorá-Maracá, no mesmo Estado. Mais recentemente, averiguou-se que o *habitat* da *Euphorbia phosphorea* se estende a outras áreas, das quais se destacam os rasos entre Tarraxil e Euclides da Cunha e Paulo Afonso-Jeremoabo, na Bahia, o trecho Arcoverde-Algodões e os altos de serra gneiss-graníticas, como a serra do Aripuá, no município de Floresta, Pernambuco (Braga, 1960). Examinando-se todas essas áreas, nota-se que pertencem a trechos muito secos dentro da zona das caatingas. Tomando-se como exemplo a área de onde proveio o material estudado, localizada entre Arcoverde e Algodões, e aceitando-se para a mesma as leituras do posto meteorológico da Estação Experimental Barão do Rio Branco, verifica-se que está incluída numa região de clima BShw (Köppen), com precipitação média anual (11 anos) de 549,4 mm. Março apresenta-se como o mês mais chuvoso (118 mm) e outubro como o mais seco (2 mm). Com referência a solos, vê-se, também, que a *Euphorbia phosphorea* vegeta em solos pedregosos ou arenosos profundos. *Cumanã*, *cumanan* (Schultz, 1963), *cananã*, *barbasco*, *cipó de leite*, *mandacaru-de-leite* (Carrazzoni, 2000) são os vários nomes vulgares atribuídos a essa euforbiácea nas diversas áreas onde ocorre nativa. Em tais áreas, alcança porte arbustivo (1,5-2,5 m), com tronco de até 10 cm de diâmetro, donde, muito próximo ao solo, saem os ramos, sucessivamente mais delgados, subcarnosos, verdes, longitudinalmente com sucus irregulares e mais ou menos articulados. É planta praticamente áfila, em que as diminutas folhas surgidas no ápice dos ramos novos caem logo em seguida. A planta produz látex branco, abundante, e é recoberta por camada protetora de resina. Flora abundantemente de dezembro a fevereiro, com pequenas inflorescências amareladas, congestas. O fruto é cápsula tricoca, de pequenas dimensões, e é utilizado pelos sertanejos como sucedâneo do que-rosene na iluminação doméstica; serve, ainda, para calafetagem.

<sup>1</sup> Prof. Titular do Departamento de Química - UNICAP (edcarrazzoni@hotmail.com)

Este trabalho teve como objetivo isolar duas resinas do breu (*Euphorbia phosphorea*) e compará-las nos seus aspectos macroscópicos e em algumas aplicações a produtos comerciais.

### Material e métodos

A planta foi abatida e deixada secar ao sol durante uma semana (MARTINS, 1965). Retirou-se a casca com golpes sucessivos de um cabo de machado e a amostra seca foi bem triturada. A amostra triturada e seca foi extraída com solventes orgânicos (CARRAZZONI, 1966). Várias extrações, com os mais diversos solventes, de amostras colhidas em diferentes épocas do ano, foram realizadas a fim de se observarem as alterações sofridas no rendimento. A resina da *Euphorbia phosphorea* foi extraída de duas maneiras:

1. maceração do material com solventes orgânicos durante 4-6 dias, efetuando-se, após esse período, filtração e evaporação do solvente;
2. esgotamento, em Soxhlet, com solventes orgânicos, posteriormente recuperados por destilação.

A resina obtida, com características macroscópicas semelhantes às do breu comercial, apresentou-se como uma massa uniforme, de cor castanho-clara, marrom ou amarela, conforme o solvente utilizado na sua extração. Apresentou p.f. entre 76 e 85 °C, solúvel, a frio, em éter etílico, clorofórmio e acetato de etila. Os índices de saponificação e de acidez estão registrados no quadro a seguir e foram determinados para todos os extratos obtidos (Tabela 1).

Tabela 1 Rendimento, índices de saponificação e de iodo da resina da *Euphorbia phosphorea*

Solvente	Rendimento no verão	Rendimento no inverno	I.S.	I.A.
Benzeno	60	67	90	30,32
Hexano	58	60	28	15,26
Éter de petróleo	56	60	43	21,64
Acetato de etila	72	58	62	26,47
Éter sulfúrico	65	63	51	25,89
Acetona	68	65	32	20,22
Etanol	69	54	78	32,01
Clorofórmio	76	60	40	30,15
Metanol	55	50	70	32,20

A determinação do índice de saponificação foi realizada, tomando-se como base o método usual para determinação dos índices de saponificação de matérias graxas (WATTIER, STERNON, 1942), com ligeiras modificações em face da insolubilidade parcial da resina em solução alcoólica de hidróxido de potássio. Para contornar esse imprevisto, procurou-se, antes de se adicionar a solução alcoólica de hidróxido de potássio, dissolver a amostra em benzeno, solvente no qual a resina é totalmente solúvel e, em seguida, procedeu-se da maneira normal. Concluída a saponificação, observou-se que a coloração escura da solução resultante dificultava a detecção do ponto de equivalência (mudança de cor do indicador, no caso, fenolftaleína); procedeu-se, então, a uma diluição com etanol previamente neutralizado. Com essa diluição, foi possível obter um clareamento da solução, o que tornou possível sua titulação.

Para o estudo da composição química clássica (WATTIER, STERNON, 1942), utilizou-se a fração extraída com benzeno.

- a) *Ácidos resínicos*: 5 g da resina foram aquecida durante 2 horas, com 150 mL de hidróxido de sódio a 5 %, em refluxo, e tratados, em seguida, com 100 mL de água destilada. Extraíu-se com éter sulfúrico e acidificou-se o extrato etéreo com ácido clorídrico até pH 6, obtendo-se um precipitado que, após filtração, foi tratado com água quente em cadinho filtrante. Dissolveu-se o resíduo com éter sulfúrico e evaporou-se o extrato etéreo à secura, em banho-maria. A resina da *Euphorbia phosphorea* contém 23,60 % de ácidos resínicos.
- b) *Resenos*: 25 g da resina foram dissolvidos em solução alcoólica de hidróxido de potássio N/2 e deixados em maceração durante 24 horas; adicionou-se água destilada, que formou uma pequena turvação, que se desfez, quando se adicionou uma grande quantidade de etanol. Por adição de éter de petróleo, houve precipitação dos resenos, fornecendo, depois de filtrado e seco, 57,83 % de resenos.
- c) *Resinóis*: seguiu-se a técnica recomendada por Wattier e Sternon (1942), que consiste na combinação dos resinóis com hidróxido de potássio, formando substâncias complexas, insolú-

veis nos solventes orgânicos e facilmente decompostos por ácidos diluídos. Saponificou-se a resina com hidróxido de potássio e extraiu-se o insaponificável com éter sulfúrico. Após evaporação do extrato etéreo, obteve-se um resíduo formado por resenos, resinóis e corantes. O resíduo em etanol foi dissolvido e tratado com hidróxido de potássio concentrado, formando-se um precipitado que, após lavado com água destilada, foi tratado com ácido clorídrico a 10 %, até pH 6. Extraíu-se com clorofórmio e evaporou-se à secura, em cadinho filtrante. Essa resina contém 17,14 % de resinóis.

- d) *Resíduo mineral*: foi determinado, utilizando-se o método adotado por Wattier e Sternon (1942); produziu um resíduo mineral de 0,6 %.

## Resultados e discussão

A casca, finamente dividida, foi extraída com benzeno, e o extrato benzênico obtido, após concentração a vácuo e em banho-maria, foi tratado com uma solução de hidróxido de sódio a 5 %. Em seguida, lavou-se com água o extrato benzênico até pH 7 e evaporou-se à secura, sob pressão.

Cromatografaram-se 30 g do resíduo em coluna de alumina (900 g), com gradiente de eluição, iniciando-se o desenvolvimento com éter de petróleo e concluindo-se com metanol. Depois de juntadas as 572 frações obtidas por cromatografia em camada fina e recristalizadas de metanol-clorofórmio, forneceram os seguintes triterpenos pentacíclicos (Figura 1):

O estudo da fração neutra do extrato benzênico (Carrazzoni, 1966) permitiu isolar e identificar lupeol (I), lupenona (II), taraxerona (IV), acetato de taraxerol (VI) e olean-13(18)-en-3-ona (VII).

1. Lupeol (I) - apresentou um p.f de 212 °C e foi identificado pelo espectro no infravermelho (3600, 1620, 880  $\text{cm}^{-1}$ ) por comparação com uma amostra autêntica. Quando oxidado, produziu lupenona, o que comprova se tratar realmente do lupeol.
2. Lupenona (II) - esse composto (p.f. 169-171 °C) apresentou uma mancha em cromatografia em

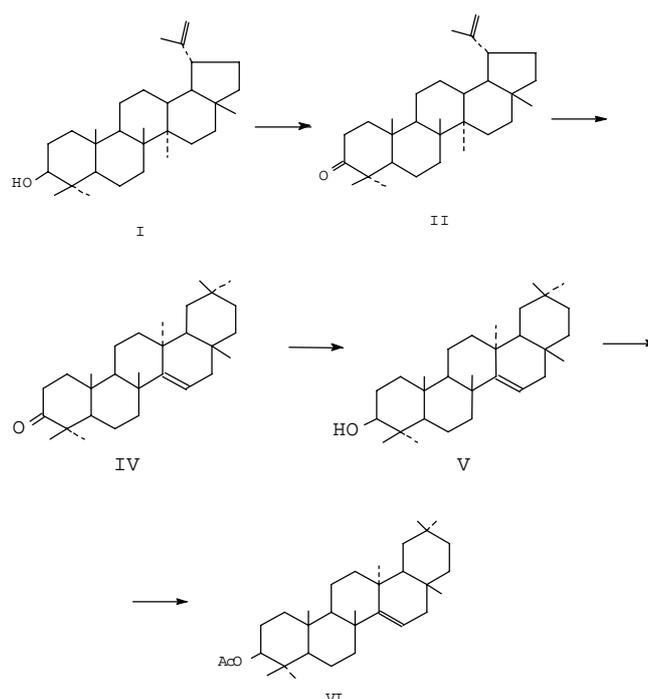


Figura 1 Estruturas dos triterpenos pentacíclicos isolados da *Euphorbia phosphorea*

camada fina, e seu espectro no infravermelho indicou a existência de uma dupla ligação terminal (1650, 885  $\text{cm}^{-1}$ ) e de uma carbonila cetônica (1720  $\text{cm}^{-1}$ ). Na redução da lupenona, empregaram-se 6,9 mg da mesma dissolvida em 1,5 mL de metanol e tratou-se com 17,7 mg de boridreto de sódio: a reação se processou durante 30 minutos, à temperatura ambiente, acompanhada por meio de cromatografia em camada fina. Concluída a reação, separou-se a mistura dos dois compostos, utilizando-se “cromatoplaça” preparativa. Obtiveram-se 6,1 mg de lupeol e 0,5 mg de epi-lupeol (III). A separação desses dois compostos por cromatografia preparativa possibilitou a identificação dos mesmos como sendo lupeol (I) e epi-lupeol (III), conforme o esperado de uma redução da lupenona (Figura 2). Seu espectro de massa (Budzikiewicz, 1963) apresentou o íon molecular em 424 e o pico base em m/e 205; o espectro foi perfeitamente superponível ao espectro de massa da lupenona sintética. A identificação do lupeol e do epi-lupeol, pelos seus espectros no infravermelho, permitiu afirmar que a amostra em estudo se tratava da lupenona.

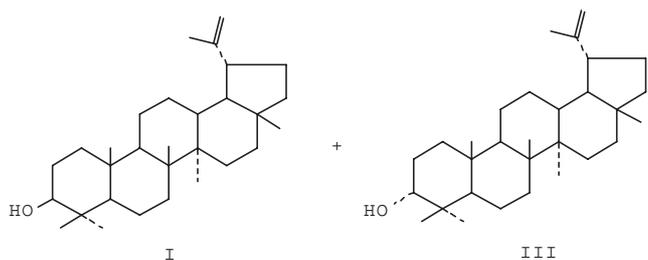


Figura 2 Produtos da redução da lupenona

3. Taraxerona (IV) - foi purificado por recristalizações sucessivas de várias frações da coluna de cromatografia. Para a redução da taraxerona, empregou-se o mesmo método adotado para a redução da lupenona, variando-se, apenas, as quantidades dos reagentes (40 mg de taraxerona dissolvidos em 5 mL de metanol e tratados com 70 mg de boridreto de sódio). Na acetilação do taraxerol (CARRAZZONI, 1966), dissolveram-se 20 mg desse produto em 3 ml de piridina e adicionou-se 1 mL de anidrido acético; deixou-se a mistura à temperatura do laboratório e observou-se a reação por meio de cromatografia em camada fina. Concluída a reação (6 horas), adicionaram-se 15 mL de água, formando-se de um precipitado, que foi, em seguida, extraído com éter sulfúrico. Tratou-se, seguidamente, com 2 porções de ácido clorídrico a 5 % e 3 porções de 20 mL de água destilada. Depois de seca com sulfato de sódio anidro, a concentração do extrato forneceu cristais brancos de acetato de taraxerol.
4. Acetato de taraxerol (VI) - estava impurificando a taraxerona, que foi purificada por recristalizações sucessivas em metanol e clorofórmio (1: 1). Não houve depressão quando da determinação do ponto de fusão (212-215° C) misto com o acetato de taraxerol obtido da acetilação do taraxerol. Seu espectro no infravermelho apresentou absorções em 1710, 1650, 1460, 1360, 1340, 1310, 1250, 1040, 1000, 900, 820, 730, 720 e 690  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro de massa do acetato de taraxerol apresentou o íon molecular em m/e 468, o pico base m/e 204 e picos em M-43 e M-59, correspondentes, respectivamente, à perda de um grupo  $\text{CH}_3\text{CO}$  e  $\text{CH}_3\text{COO}$ .

5. Olean-13(18)-en-3-ona - apenas 3 mg desse composto foram obtidos, e o seu espectro de massa foi idêntico àquele da literatura. Na realidade, conforme foi posteriormente comprovado (CARRAZZONI, 1966), esse composto é um artefato (produzido durante o processo de purificação). Ao ser repetido o trabalho, utilizando-se a sílica gel como adsorvente, não mais foi isolado. Esse composto é produzido durante o processo cromatográfico, quando se utiliza a alumina como adsorvente (CAHN, 1938). Uma simples filtração cromatográfica da taraxerona, utilizando-se a alumina, já é o suficiente para que a transformação se efetue através de rearranjo molecular do tipo Wagner-Meerwein. Forma-se, inicialmente, um centro positivo no carbono 14 que possibilita a migração do grupo metila para uma posição mais estável (em trans), com a conseqüente criação de um novo centro positivo. Simultaneamente, há migração de um próton do carbono 18 para o carbono 15, e a estabilização da espécie resultante origina o olean-13(18)-en-3-ona (Figura 4). O olean-13(18)-en-3-ona (VII) apresenta o íon molecular em 424; seu pico mais importante corresponde ao pico base em m/e 205 (Budzikiewicz, 1963); por perda de um grupo metila do carbono 17, origina m/e 190 (Figura 3).

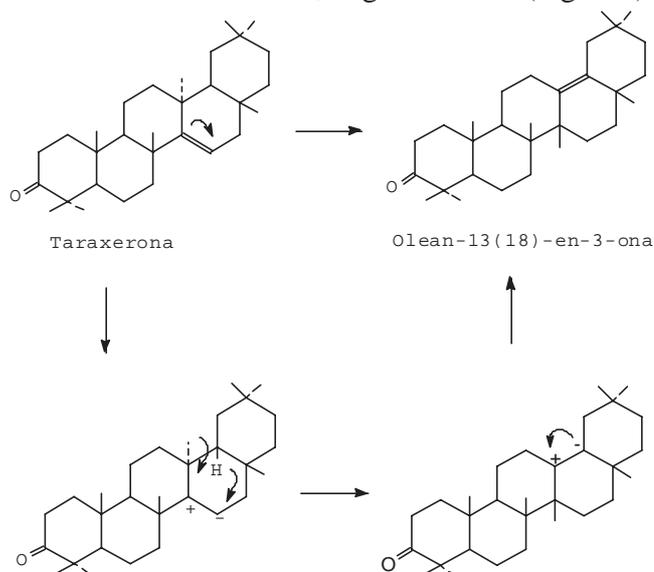


Figura 3 Rearranjo da taraxerona para formar o olean-13(18)-en-3-ona

## Conclusões

1. O estudo detalhado dos constituintes químicos demonstrou que a resina não contém o ácido abiético, que caracteriza o breu.
2. Não obstante a resina proveniente da evaporação do extrato benzênico apresentar um índice de saponificação relativamente baixo, quando comparada ao do breu comercial, os resultados de sua aplicação na fabricação de isolantes e secativos mostraram resultados idênticos àqueles conseguidos com o breu comercial. Ao ser experimentada como coadjuvante no processo de solda branca, mostrou, também, idêntico resultado ao do breu.
3. Tratando a resina com etanol e evaporando-se o solvente, obtém-se uma massa uniforme, castanho-escura, comparável à “laca”, com rendimento de 10 %. No presente momento, suas propriedades estão sendo comparadas com as da laca existente no comércio.
4. Quando o adsorvente é a alumina, é isolado como produto o olean-13(18)-en-3-ona; se substituído pela sílica gel, ocorre um rearranjo do tipo Wagner-Meerwein, transformando-o em taraxerona.
5. Foram isolados, purificados e tiveram suas estruturas determinadas: acetato de taraxerol, lupeol, lupenona, olean-13(18)-en-3-ona e o taraxerol.

## Referências

BRAGA, R. **Plantas do nordeste, especialmente do Ceará**. Fortaleza: 2. ed. Imprensa Oficial, 1960, 126 p.

BUDZIKIEWICZ, H.; WILSON, J.M.; DJERASSI, C.; XXXII. Pentacyclic triterpenes. **Journal of American Chemical Society** v. 85, p. 3688-3695, 1963

CAHN R.S.; PHIPERS, R.S.; BOAM, J.J. Reactions caused by activated alumina. **Journal of American Chemical Industry** v. 57, p. 200-212, 1938.

CARRAZZONI, E. P. Estudo químico de Euforbiáceas. I - Triterpenos da *Euphorbia phosphorea*. Rio de Janeiro: **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v. 38, n. 3/4, p. 431-434, 1966.

CARRAZZONI, E. P. Estudo químico de Euforbiáceas. II- Sobre a formação do olean-13(18)-en-3-ona durante a separação cromatográfica dos triterpenos da *Euphorbia phosphorea*. Recife: **Boletim do Instituto de Química da UFPE**, v. 1, n. 4, p. 7-9, 1966

CARRAZZONI, E. P. et al. Estudo Químico da resina da *Euphorbia phosphorea*. Recife: **Boletim do Instituto de Química da UFPE**, v. 1, n. 4, p.3-6, 1966

CARRAZZONI, E. P. **Plantas Mediciniais de Uso Popular**. Recife: Fundação Antonio dos Santos Abranches – FASA, 2000, 901 p.

HALSALL, T. G; APLIN, R.T. A pattern of development in the chemistry of pentacyclic triterpenes. In: Zechmeister, L., **Fortschritte der Chemie organischer Natursstoffe**, p.153, 1964

MARTINS FILHO, G.; CARRAZZONI, E. P.; ANDRADE LIMA, D. Primeiros resultados sobre o estudo químico da *Euphorbia phosphorea*. Recife: **Anais do Instituto de Química da UFPE**, v. 1, n. 2, p. 91-94, 1965

SCHULTZ, A.R. **Introdução ao estudo da Botânica Sistemática**. Porto Alegre: Globo, v. 2, 1963, 428 p.

STAVELEY, H. E. Molecular rearrangements of 17-hydroxy-oregnane compounds. **Journal of American Chemical Society**, v. 63, p. 3127-3131, 1941

WATTIEZ, N.; STERNON, F. **Éléments de chimie végétale**. Paris; Masson et Cie, Editeurs, 1942. 844 p.