



ITTO

Organização Internacional de Madeiras Tropicais

Universidade de Brasília - UnB

Instituto de Química • Laboratório de Tecnologia Química – LATEQ

Fundação de Estudos e Pesquisas em Administração e

Desenvolvimento – FEPAD, uma fundação de apoio da UnB

Projeto ITTO PD 31/99 Rev.3 (I)

“Produção não-madeireira e desenvolvimento Sustentável na Amazônia”

Objetivo Específico No. 3, Resultado 3.2

Sistema de extração de sementes de Cumaru

**Autores: Vanessa Fernandes de Araújo, Rosângela M. Echeverria
e Floriano Pastore Jr.**

Conteúdo:

1. Introdução, pág. 2
2. Informações básicas, pág. 3
3. Conclusão, pág. 10

Brasília, novembro, 2004



DIPTERYX ODORATA: RELATÓRIO TÉCNICO SOBRE O CUMARU, CUMARINA E SEU EXTRATO

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

A espécie *Dipteryx odorata* (Aubl.) é uma leguminosa da família Fabacea, conhecida com cumaru, cumaru-verdadeiro ou cumaru-roxo. É uma árvore frondosa com um caule que pode atingir até 30 m de altura e 60 cm de diâmetro em mata primária, embora possa atingir menor tamanho quando em formações secundárias ou cultivadas. Possui flores vermelhas ou violetas de cheiro forte e agradável que no período de floração recobrem toda a copa. Seus frutos têm forma de drupa, de cor verde-amarelada que quando maduros e secos fendem-se liberando a semente coberta por uma película roxo-escura, oleosa e aromática ¹⁷.

As sementes do cumaru são coletadas no chão durante a época de amadurecimento dos frutos. Cada fruto contém uma semente, onde é separada manualmente do mesocarpo e endocarpo. Um quilo de sementes corresponde a aproximadamente 137 sementes. ³



Fig. 1 - Flor do cumaru



Fig. 2 - Sementes de cumaru

A espécie possui madeira de boa qualidade com utilização em construções navais, obras expostas, canoas, carrocerias, vagões de passageiros, marcenaria de luxo e outras utilidades ¹¹.

É tida como uma excelente árvore para reflorestamento devido à rápida germinação e frutificação que ocorre em 4 anos. Em florestas do Amapá cerca de 2,3 árvores foram encontradas por hectare e 0,8 árvores ao longo do Rio Curua-Una. Volume de 4,3 e 3,5 por hectare foram encontrados na região de Cametá, ao longo do Baixo Rio Tocantins, no Pará ^{3,12}.

Segundo Duce, o cumaruzeiro é uma espécie comum na metade oriental da Amazônia, desde o litoral do Pará até Manaus, e nos afluentes meridionais até os médios cursos do Tocantins e Tapajós ¹³.

2. SEMENTE DE CUMARU: POTENCIAL ECONÔMICO

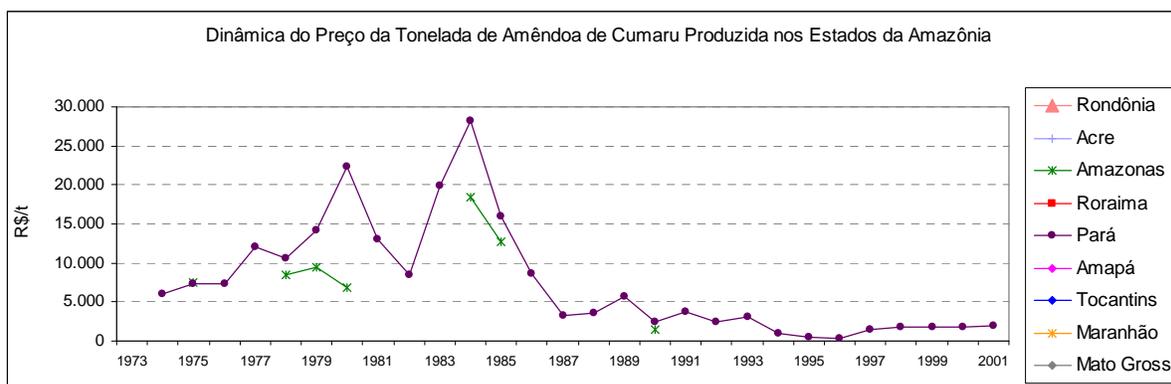
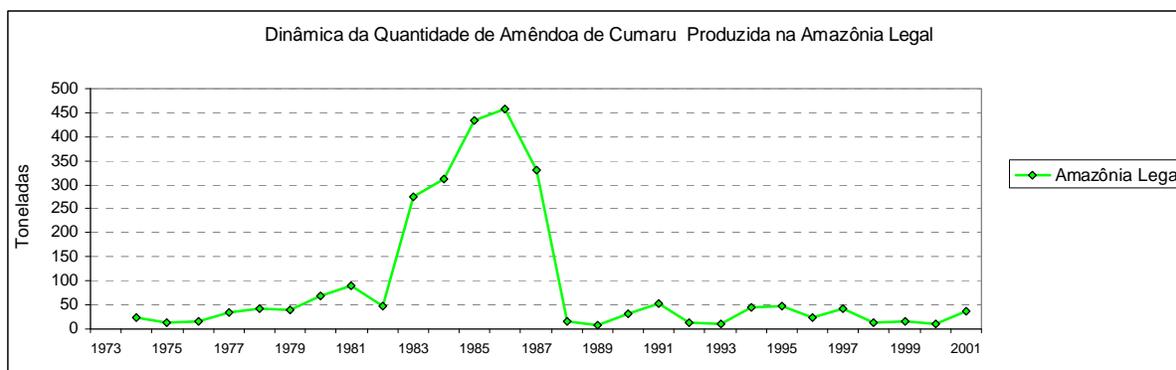
Há mais de um século o cumaru é exportado da Amazônia praticamente sem processamento onde o coletor de sementes vende ao preço de US\$ 0,90 a US\$ 2,00 o quilo. O comerciante repassa ao



preço de U\$ 4,00 a U\$ 5,00 o quilo ao exportador e as sementes cristalizadas* chegam a custar cerca de U\$ 10,00 o quilo¹⁸.

Óleo de "tonka" (nome utilizado fora do Brasil para designar o extrato do cumaru) com 125mL é vendido a U\$ 10,50 e 1000mL a U\$ 70,00.

Abaixo encontram-se os gráficos de dinâmica da quantidade de amêndoa produzida e valor da semente do cumaru nos estados da Amazônia:



*Graf. 1 e 2 - Trabalho desenvolvido pelos pesquisadores Thaise Rachel Sarmento e Dimas Vital Sabioni Resck, ambos engenheiros florestais, com base nos dados do IBGE. Projeto Non-Wood II – ITTO PD 31/99 Rev. 3 (I).

A exportação da semente de cumaru como o próprio gráfico mostra apresenta declínios e ápices em sua exportação. Alguns dados, os de menor impacto no gráfico, podem ser explicados pela baixa ou alta quantidade de cumarina em estoque nas indústrias importadoras. Outros dados, estes mais específicos, são explicados com base em fatos notórios sobre a extração e comercialização do cumaru. Sabe-se que a exportação do cumaru apresentou um declínio em 1940, pois nesta época houve um grande desenvolvimento da cumarina sintética, e novamente em 1985, porém desta vez devido em parte à manufatura da semente, no qual foram desenvolvidos métodos para a exportação da própria cumarina²⁷.

3. CUMARU: USOS

O extrato aquoso da casca do cumaru é popularmente utilizado como antiespasmódico e geralmente tônico. Age como um eficiente moderador dos batimentos cardíacos e respiratórios, atuando sobre o sistema nervoso cérebro-espinhal, razão do seu efeito anestésico. Apresenta ainda



propriedades diaforéticas (estimula transpiração) e emenagogas (restabelece fluxo menstrual), quando em doses elevadas¹⁸.

O óleo já foi bastante utilizado para o tratamento da tuberculose e na medicina popular. Utiliza-se ainda para cefaléia, reumatismo, ulcerações da boca, otalgias (dor de ouvido), como tônico e fortificante do couro cabeludo¹⁵. Além de possuir todas essas propriedades, também é bacteriostático¹⁸.

Estudos recentes (2003) indicaram que a fração do extrato solúvel em acetato de etila estimula a enzima quinona redutase (QR) em cultura de células de ratos. A fase II da enzima de metabolização de drogas é primariamente responsável pela desintoxicação de metabólitos carcinogênicos e de outros oxidantes prejudiciais. Além disso, a indução de QR é o maior mecanismo de proteção contra o início de formação de um tumor⁴.

Seu odor agradável deve-se a cumarina que é utilizada para perfumar rapé, chocolate e alguns tipos de uísque e na culinária como sucessora da baunilha¹⁵. Geralmente, poucas sementes de cumaru são necessárias para flavorizar um quilo de doces¹.

Por esta propriedade é também utilizada para disfarçar odores desagradáveis em formulações farmacêuticas.

Este extrato tem sido utilizado para flavorizar o tabaco de cachimbos, mas como o uso de cachimbos caiu em desuso, sua utilização para este fim decresceu e foi substituído pelos cigarros, o uso de 'tonka' em tabaco se tornou uma raridade¹.

Além de seu perfume, a cumarina também é fixadora de essências e é largamente utilizada com este propósito na perfumaria. Alguns exemplos de perfumes reconhecidos que utilizam a cumarina ou o extrato de cumaru são Dune de Christian Dior, Armand Basi e uma das mais novas fragrâncias da Avon chamada Pela Luz dos Olhos Teus.

É utilizada em preparações de drogas especialmente anticoagulantes como o bis-hidroxycumarina (dicumarol) e wafarin (coumadin). Glicosídeos de cumarina como o dicumarol e wafarin são amplamente utilizados como raticidas.

4. CUMARU: ÓLEO

Trinta a quarenta por cento (peso seco) da semente de cumaru é composta de um óleo amarelo claro, perfumado que oxida facilmente em contato com o ar³.

Propriedades físico-químicas do óleo³:

Constantes	Le Cointe*	Pesce*
Rendimento da extração	39,2%	43,6%
Índice de refração a 40°C	1,4608	1,4726
Densidade a 40°C	0,920	-
Acidez	0,22	-
Saponificação	212,3	189,0
Índice de Iodo	67,0	66,2
Material insaponificável	4,9	-

* Le Cointe (1934)

* Pesce (1941)



Sua composição de ácidos graxos em porcentagem no óleo foi determinada por Bentes em 1980. Os principais são relacionados a seguir:

Ácido	Porcetagem
Palmítico	6,60
Esteárico	4,50
Oleico	47,35
Linoleico	21,56
Linolênico	5,50
Araquídico	6,23
Beênico	4,33
Lignocérico	3,93

Bentes, 1981.

5. CUMARINA: DESCRIÇÃO QUÍMICA

A semente da espécie apresenta um princípio ativo cristalizável em forma rômica conhecido como cumarina ¹⁵, a alfa-lactona do ácido cumárico, que apresenta-se como um princípio odorífero, de cheiro agradável (assemelhando-se a baunilha) e persistente, com sabor amargo ¹⁶. Tem peso molecular de 146,1452, ponto de fulgor 162, ponto de fusão 69-73°C ponto de ebulição 298°C e densidade 0,935. Esta sublima ao calor da ebulição da água sem decomposição. Ela dissolve-se em ácido sulfúrico concentrado a frio sem mudança de cor. Em hidróxido de sódio a frio ela dissolve com dificuldade; no aquecimento ela dissolve com uma leve coloração verde ¹⁶.

Solúvel em água 1 em 400, e água fervendo 1 em 50. Solúvel em álcool, clorofórmio, éter, em óleos fixos e essenciais ¹⁶.

Álcalis concentrado converte a cumarina em sais de ácido cumárico (ácido cis-o-hidroxicinâmico) através do qual é revertido com aquecimento com ácido acético ¹⁷.

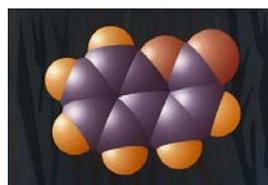
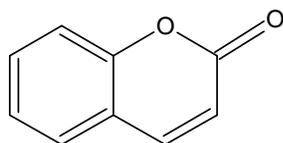


Fig. 3 – Cumarina Fórmula Estrutural – 2 e 3 D

A rede cristalina da cumarina pode ser observada abaixo:

Polarized Light Microscopy Digital Image Gallery

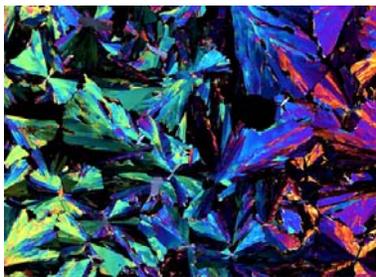


Fig. 4 – Rede cristalina da cumarina

6. CUMARINA: EXTRAÇÃO

Tão importante quanto as propriedades da cumarina e seu extrato é a forma e os solventes utilizados para sua extração. O método empregado hoje nas extrações de essências é realizado da seguinte forma: primeiro inicia-se a extração apolar da amostra com a retirada do material bruto (concreto) que no caso do cumaru é o seu óleo. O próprio óleo de cumaru contém uma certa porcentagem de cumarina que pode ser separada.

O método proposto pela equipe concentra-se na utilização de um extrator piloto do tipo soxhlet que permite uma eficiente extração a partir de sementes sem necessidade de filtração. Um exemplo do extrator em escala laboratorial é dado abaixo:

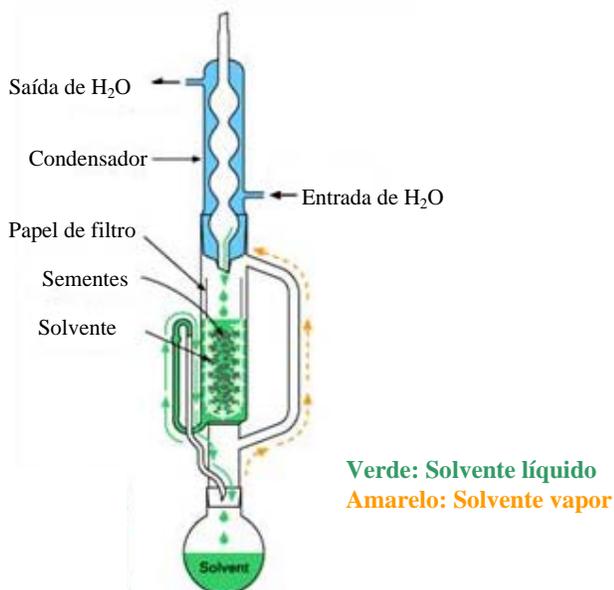


Fig. 5 – Soxhlet

Quando o material é extraído a exaustão retira-se o solvente com aquecimento e posteriormente o extrato é submetido à extração da cumarina.

Desta forma, acrescenta-se etanol com aquecimento e agitação para que a cumarina sendo um material mais polar passe para a fase etanólica, e então resfria-se logo em seguida o extrato. Com o resfriamento o material graxo da amostra precipita na forma de um colóide (manteiga) e deposita-se no fundo do recipiente. Assim, pode-se retirar a fase etanólica junto com a cumarina e assim secar o álcool se assim desejar.

Este método apresenta rendimento de 1-2% de cumarina e cerca de 23% de óleo de cumaru.



Outros métodos são descritos na literatura, estes métodos partem desde a extração rústica utilizando maceração com álcool e vão até sua extração com fluido supercrítico.

No primeiro caso para liberar a cumarina, as sementes são embebidas em álcool (rum) por 24h e secas, onde a fermentação se processa. Após este processo, o conteúdo de cumarina pode ser maior que 3%. Cristais de cumarina são visíveis abaixo da camada epidérmica da semente.¹

Em estudos realizados em 1996, pesquisadores extraíram o extrato de cumaru utilizando CO₂ supercrítico (50°C e 150 bar em um aparelho piloto) e observaram as seguintes propriedades: o extrato era composto por três fases (este mesmo fenômeno foi observado na extração da baunilha). Onde: a fase superior é composta de uma solução saturada de componentes orgânicos de óleos e gorduras. A fase intermediária contém apenas pequenas proporções de substâncias orgânicas e a fase inferior há a formação de compostos cristalinos que é atribuído à sedimentação de substâncias causada pela concentração e precipitação a partir das soluções aquosa e lipofílica.

A diferença da composição obtida por extração com CO₂ supercrítico e etanol são dados a seguir⁵:

Tabela 3 – Comparação dos extratos obtidos a partir da extração com CO₂ supercrítico e maceração com etanol

	Extração CO ₂		Extração com etanol
	Fase superior	Fase inferior	
5-hidroximetilfurfural	<0,001	<0,002	0,03
Ácido melilótico	0,05	0,18	2,66
Ácido o-cumárico	<0,001	<0,002	0,04
Cumarina	2,19	20,9	20,3
Dihidrocumarina	<0,05	<0,07	0,06
Melilotato de metila	<0,01	0,03	0,03
Melilotato de etila	0,22	0,14	0,32

O resultado da extração com solvente onde utiliza-se maceração ou soxhlet é uma massa sólida amarelo-âmbar ou amarelo pálido consistindo de 20-45% de cumarina.⁹

Quando se precisa de cumarina pura – cristais brancos – pode-se realizar sua recristalização utilizando o hexano como solvente. Acrescenta-se hexano à massa amarela e aquece-se a mistura até formar uma solução homogênea. Ao resfriar a solução à temperatura ambiente pode-se observar os cristais sendo formados no recipiente. É importante que a quantidade de hexano seja suficiente para conter todos os cristais, pois se assim não o for, há a formação de uma massa branca, e não de cristais rômnicos. Isto se dá porque o cristal fica sem espaço na solução para ‘crescer’.

7. CUMARINA: TOXICOLOGIA

Cumarina é uma toxina tanto dérmica quanto oral. O óleo de cumaru não deve ser utilizado para tratamentos de aromaterapia de qualquer natureza. É inseticida e narcótico. Fatal em largas doses⁸.

Quando a cumarina é aplicada diretamente sobre a membrana mucosa, é extremamente irritante, e após uso prolongado causa erupções².

Úlceras cutâneas podem ocorrer em terapias com cumarina embora sejam raras, segundo estudos do American College of Physicians. Na maioria dos casos começa entre 3 a 5 dias depois que começa a terapia com cumarina. As lesões podem ser simples ou múltiplas e, estas apresentam-



se como um **eritema** progredindo para uma lesão azul-negra com possíveis bolhas. O paciente sente dores locais fortes. A necrose provocada por cumarina ocorre na maior parte dos casos em pacientes que possuem baixos níveis de proteína C (serina protease) e absorvem largas doses de cumarina – maiores que 10 mg²⁸.



Fig. 6 - Foto de paciente com necrose provocada por cumarina.

Segundo o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos, a cumarina era utilizada antigamente como fixadora de agente flavorizantes em comida e excipientes farmacêuticos. Em resposta a investigações conduzidas pelos fabricantes houve a demonstração que a cumarina produz toxicidade ao fígado, em quantidades semelhantes as que aparecem na alimentação humana. Esta foi então recategorizada, em 1954 pela United States Food and Drug Administration (FDA) como adulterante. Desde este momento, sua adição em alimentos para o ser humano foi proibida e a importação restringida¹⁹.

O SCF (Scientific Committee for Food) dos Estados Unidos pesquisou extensivamente a cumarina para uma revisão de sua toxicidade em 1994. Eles concluíram que a cumarina é carcinogênica em ratos quando ingerida⁹.

Com seu potencial efeito tóxico ao fígado – em alguns casos levando a morte – o uso de cumarina oral em diversos países foi restringido ou suspenso.

Na Austrália a droga Lodema foi suspensa em agosto de 1996 quando o Comitê Australiano de Avaliação de Drogas recebeu 10 relatos de pacientes que desenvolveram anormalidades em testes de avaliação do fígado ou sinais mais graves de hepatotoxicidade (incluindo 2 mortes) associado ao uso de tabletes contendo 200 mg de cumarina (WHO Drug Information vol. 10, num. 4, 1996). Mais tarde foi proibida na França pelo surgimento de 3 casos de hepatotoxicidade irreversível e em seguida foi suspensa na Bélgica seguindo o exemplo da França¹⁹.

Alguns estudos revelam que em seres humanos não há comprovação de nenhuma propriedade carcinogênica²⁰.

Em animais, especialmente ratos e camundongos a cumarina produz acréscimo em tumores no pulmão (adenomas e carcinomas) em fêmeas e machos e em adenomas hepatocelulares em fêmeas²⁰.

Ela sofre transformações metabólicas extensas e ao longo de 2 vias principais: a 7-hidroxilação e abertura de anel para orto-hidroxifenilacetaldeído. A relativa extensão dessas duas vias principais varia entre as espécies. A abertura do anel predomina em roedores, e a 7-hidroxilação é particularmente observada em humanos²⁰.

Nenhum sinal de teratogênese foi observado em ratos, camundongos, coelhos ou pequenos porcos²⁰.



O extrato de cumarina contém um agente, dicumarol, que age como antagonista (bloqueador) da vitamina K, fator dependente de coagulação. Assim como o dicumarol um número grande de seus derivados é usado como anticoagulante²⁴. Seu mecanismo de ação inibidora da vitamina K é mostrado abaixo:

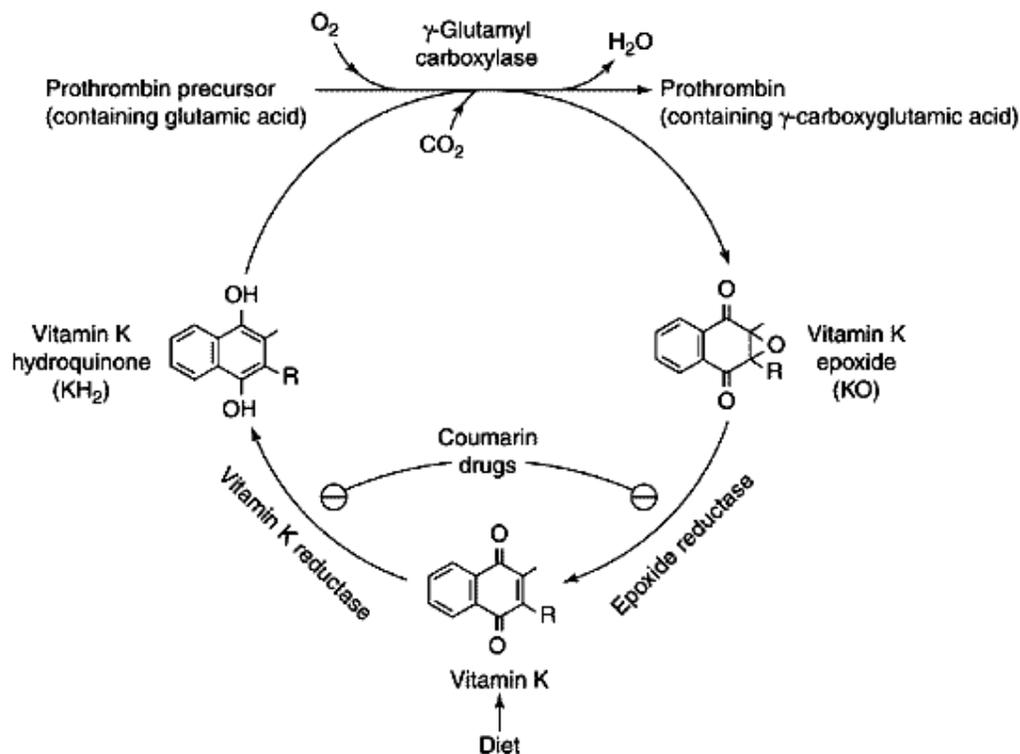


Fig. 7 – Esquema de bloqueio da ação da vitamina K por cumarina.

No Brasil, segundo Decreto número 50.040, de 24 de janeiro de 1961 que dispõe sobre as normas técnicas especiais reguladoras do emprego de aditivos químicos a alimentos define que é proibido aos flavorizantes a adição de cumarina por ser considerada uma substância prejudicial à saúde. Sua utilização é considerada adulteração do produto²¹.

O absoluto de cumaru ainda é fabricado, porém é considerado tóxico, não recomendado a gestantes e uma toxina tanto oral quando dérmica, portanto não deve ser utilizada na pele, ou ingerida. Deve ser utilizada apenas como incenso ou um perfume que não é aplicado sobre a pele²².

As essências “fougère”, onde a cumarina é classicamente empregada, tem sido considerada alérgica. Algumas empresas têm investido em substâncias com odor característico da cumarina natural, porém sem anéis lactônicos⁷.

Índice Merck apresenta como LD_{50} oral em ratos para a cumarina de 680 a 202mg/Kg. E a Grande Farmacopéia Brasileira traz a dose máxima de cumarina para adultos de 0,05g ou até 0,5g em um dia inteiro – dose máxima diária.

Diversas fichas de segurança de laboratório indicam os cuidados que se deve ter com esta substância, uma é apresentada em anexo.



8. CONCLUSÃO: UTILIZAÇÃO X TOXICIDADE

A cumarina possui um grande potencial de produção e mercado consumidor. Em projetos grandes e inovadores tem-se a presença de empresas de cosméticos de fabricam produtos com matérias-primas da Amazônia incentivando o desenvolvimento sustentável da região. Dentro de vários produtos pode-se encontrar a cumarina para aromatização de ambientes.

Na verdade um dos maiores obstáculos de produção de cumarina encontra-se no manuseio e cuidados com a saúde do trabalhador na fábrica de extração. A cumarina de forma alguma pode ser ingerida ou inalada – já que esta sublima – e mesmo sofrer exposição em demasia. É extremamente necessário o uso de todos os materiais de segurança de laboratório para manusear as grandes quantidades de cumarina que serão obtidas.

Resta então saber até que ponto é válido a utilização de um aparelho de extração de um produto categorizado como tóxico, na Amazônia que é notoriamente um local de poucos recursos tecnológicos disponíveis à população.

* Sementes cristalizadas: quando as sementes são recolhidas inicia-se um processo de extração da cumarina colocando álcool nas sementes deixando-o evaporar. À medida que o álcool vai secando ele carrega a cumarina junto com ele e obtém-se uma película fina de pó branco na superfície das sementes que representa a cumarina cristalizada.



9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. http://www-ang.kfunigraz.ac.at/~katzer/engl/generic_frame.html?Dipt_odo.html acessado em 05/05/2004.
2. <http://www.tropilab.com/dipter-odo.html> acessado em 10/05/2004.
3. <http://www.fao.org/docrep/v0784e/v0784e0x.htm> acessado em: 15/04/2004.
4. Jang, D.S.; Park, E.J.; Hawthorne, M.E.; et al; *J.Nat.Prod.*, **66** (5), 583-587, 2003.
5. Ehlers, D.; Pfister, M.; Gerard, D.; et al; *Int. J.of Food Sci. And Techn.*, **31**, 91-95, 1996.
6. <http://www.cookflavoringco.com/imitations.htm> acessado em 15/04/2004.
7. <http://hjem.get2net.dk/bojensen/EssentialOilsEng?EssentialOil29/EssentialOil29.htm> acessado em 15/06/2004.
8. <http://www.andybarson.btinternet.co.uk/tonka.htm> acessado em 20/04/2004.
9. www.perfume2000.com/magazine/June2001/magazine.asp acessado em 09/07/2004.
10. Sullivan, G.; *J. Agric. Food Chem.*; **30**, 609-610, 1982.
11. Varela, V.P.; Façanha, J.G.V.; *Secagem de sementes de cumaru: influência sobre a germinação e vigor* Pesq agropec. Brás., Brasília, **22** (9/10):959-963, set./out., 1987.
12. Loureiro, A.A.; Silve, M.F.; Alencar, J.C.; *Essências madeireiras da Amazônia Manaus: Conselho nacional de desenvolvimento científico e tecnológico*, 1977.
13. Calvazara, B.B.G.; Sousa, J.M.S. & Carvalho, A.C.F.; *Estudos sobre produtos potenciais da Amazônia* (primeira fase) Belém: SUDAM, 1978.
14. Cruz, V.P. da; *Cumaru: Projeto piloto para extração da cumarina* Relatório apresentado ao LATEQ, Santarém, 2003.
15. Ohana, D.T.; *Anatomia de sementes e plântulas de dipteryx odorata (Aubl.)Will. (Fabacea), como contribuição ao estudo farmacognóstico de plantas da região amazônica* Instituto de Pesquisas da Amazônia – INPA / Unversidade do Amazonas – UA; Manaus, 1998.
16. <http://www.ibiblio.org/herbmedhttp://www.ibiblio.org/herbmed> acessado em 09/07/2004.
17. Le Cointe, P. 1947. *Amazônia Brasileira - III Árvores e plantas úteis (indígenas e aclimatadas)*. Col. Brasileira, série 5, v. 251, Ed. Nacional, Rio de Janeiro, 506p. São Paulo, Editora Nacional, 2ª edição, 506p.
18. Pastore, J.F.; Borges, V.L; *Produtos Florestais Não-Madeireiros – Processamento, Coleta e Comercialização* Projeto ITTO PD 143/91. LATEQ – IQ – UnB, Brasília, 1998.
19. <http://www.lymphovenous-canada.ca/benzo.htm> acessado em 10/10/2004.
20. <http://monographs.iarc.fr/htdocs/monographs/vol77/77-04.html> acessado em 10/10/2004
21. Decreto número 50.040, de 24 de janeiro de 1961.
22. www.anamt.org.br/downloads/conf_11.ppt acessado em 06/09/2004.
23. Pesce, C. 1941 - Oleaginosas da Amazônia. Oficinas Gráficas da Revista Veterinária, Belém, Pará.
24. <http://www.fvleiden.org/ask/newmaster.pdf> acessado em 10/08/2004.
25. Le Cointe, P. 1934. *A Amazônia brasileira III - Árvores e Plantas Úteis (indígenas e aclimatadas)*. Livraria Clássica, Belém. 486p.
26. BENTES, Maria Helena da S.; SERRUYA, Harry; ROCHA FILHO, Geraldo N. da. Análise dos óleos das amêndoas de duas leguminosas. II. Cumaru (*Coumarouna adorata* Aubl.) e



olho de boi (*Mucuna altissima*). In: ENCONTRO DE PROFISSIONAIS DE QUÍMICA DA AMAZÔNIA, 1. e 2., 1980 e 1981. Belém e São Luís. Anais... Belém: CRQ-6, 1981. p. 95-101.

27. <http://payson.tulane.edu:8085/cgi-bin/gw?e=t1c11misc-env1-1-T.1.B.80.1-500-50-00e&q=&g=01>
28. www.acponline.org/bioterro/anthrax/cour.htm