

## Potencial da *Moringa oleifera* Lam (Moringaceae) como fonte de antioxidante natural para biocombustível.

F. R. M. FRANÇA<sup>1</sup>, D. S. MENEZES<sup>2</sup>, J. J. S. MOREIRA<sup>3</sup>, G. F. DA SILVA<sup>2</sup>, S. T. BRANDÃO<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Universidade Federal da Bahia, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup>Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química

<sup>3</sup>Universidade Federal de Sergipe, Pós Graduação em Ciência da Propriedade Intelectual

**RESUMO** - Extratos de ervas têm sido estudados devido ao poder antioxidante atribuído ao teor de Compostos fenólicos. A viabilidade do uso de biocombustíveis já foi comprovada tornando-se necessário controlar a sua qualidade. O presente trabalho objetiva determinar o teor de compostos fenólicos, e analisar a decomposição térmica do extrato de *Moringa oleifera* Lam. Folhas de moringa, secas a 40, 70 e 100°C foram submetidas à extração a frio em etanol para posterior aplicação como aditivo em biocombustíveis. O conteúdo de compostos fenólicos totais, o perfil de compostos fenólicos e a estabilidade térmica foram determinados. Os extratos obtidos a 40 e 70°C mostraram maior potencial com teor de compostos fenólicos de 17,04 e 14,12 µgEqAG/mL respectivamente. Vitexina, Quercitrina, Rutina e Catequina foram identificados. Na análise térmica o extrato se decompôs a 92,63 °C. As medidas de período de indução mostraram que o extrato aumentou a estabilidade oxidativa do biodiesel. Os resultados indicam o extrato da folha da *Moringa oleifera* Lam como fonte potencial de antioxidante natural para biocombustível.

## 1. INTRODUÇÃO

Os antioxidantes são substâncias que impedem ou minimizam a formação de compostos como peróxidos, aldeídos, cetonas, dímeros e polímeros, que são produtos formados por termo-oxidação de óleos e gorduras e atuam impedindo a etapa inicial da autoxidação, que corresponde à formação de radicais livres, removendo-os do meio (FOOD TECHNOLOGY, 1994; e WAYNER *et al.*, 1985). Algumas substâncias presentes em fontes naturais são capazes de agir como antioxidantes como vitaminas, compostos nitrogenados (alcalóides, aminoácidos, peptídeos) e compostos fenólicos. Dentre os mais importantes, sob o ponto de vista tecnológico, podem ser citados os tocoferóis (vitamina E), os carotenóides, alguns ácidos orgânicos como, ácido cítrico, ácido ascórbico (vitamina C), e os flavonóides (AMAROWICZ *et al.*, 2004; LUZIA e JORGE, 2010).

A *Moringa oleifera* Lamarck é uma espécie perene, da família *Moringaceae*, originária do nordeste indiano, amplamente distribuída na Índia, Egito, Filipinas, Ceilão, Tailândia, Malásia, Burma, Paquistão, Singapura, Jamaica e Nigéria (PIO CÔRREA, 1984; DUKE, 1987).

O teor de compostos fenólicos foi avaliado na semente da *Moringa Oleífera* Lam e os resultados mostraram através da cromatografia líquida a presença de pelo menos 10 compostos fenólicos (ácido gálico, p-cumárico, ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido protocatecuico, ácido cinâmico, catequina, epicatequina, vanilina e quercetina) (SINGH et al., 2013).

O estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel é de fundamental importância para o controle de sua qualidade, principalmente no que diz respeito ao armazenamento, que é expresso como o período de tempo requerido para alcançar o ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente, sendo este tempo chamado de período de indução e é expresso em horas (TAN et al., 2002; VELASCO et al., 2004)..

A *Moringa* é uma planta de múltiplos usos desde suas folhas até as suas sementes, apresentando diferentes propriedades. As folhas de *Moringa* são fonte de uma alimentação rica em proteínas tanto para humanos quanto para animais. Além disso, a extração de óleo da semente viabiliza a possibilidade de utilização dessa matéria prima para produção de biodiesel. As sementes de *Moringa Oleífera* contêm entre 33 e 41% m m<sup>-1</sup> de óleo (RASHID et al., 2008).

Têm sido relatados estudos empregando a *Moringa* no tratamento de água para uso doméstico e algumas outras aplicações (MANI et al., 2007). Estudos mostrando o potencial do óleo de *Moringa* extraído de sementes da Índia e Paquistão para produção de biodiesel foram publicados (AZAM et al., 2005; RASHID et al., 2008).

Diante do exposto o presente trabalho objetiva determinar o teor de compostos fenólicos, e analisar a decomposição térmica do extrato de *Moringa oleífera* Lam, além de verificar a influência deste extrato em biodiesel comercial de soja no que diz respeito a sua estabilidade a oxidação.

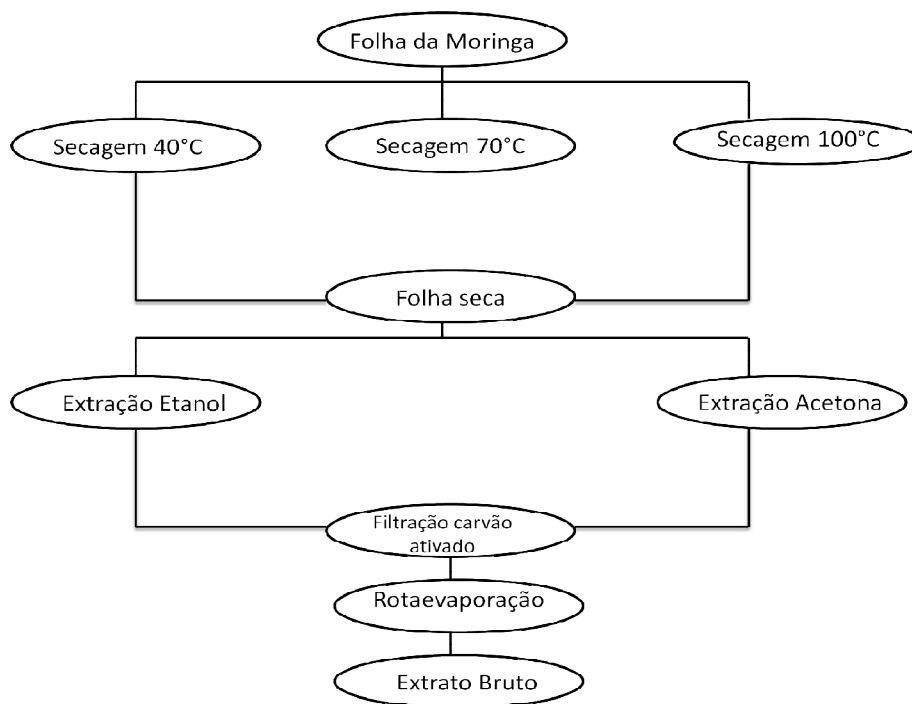
## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Coleta e preparo do material vegetal**

Para a obtenção do extrato antioxidante foi utilizada a folha da *Moringa oleífera* Lam, coletada na Universidade Federal de Sergipe-UFS no período de janeiro a agosto de 2013. As folhas foram beneficiadas retirando-se os talos e posteriormente submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar nas temperaturas de 40, 70 e 100°C por 48 horas. Em seguida as folhas já secas foram pulverizadas e armazenadas em vidros hermeticamente fechados e protegidos da luz.

## 2.2. Extração dos compostos fenólicos com etanol (99,5%) e acetona P.A.

A folhas secas foram submetidas à extração submersa em dois tipos de solventes a fim de verificar qual deles teria maior afinidade com os compostos fenólicos, responsáveis pela ação antioxidante, presentes na folha da moringa, o qual variou de acordo com a polaridade de cada solvente empregado. Os solventes utilizados foram álcool etílico PA e acetona. A proporção folha pulverizada x solvente foi de 140g de folha para 1L de álcool, ficando em repouso por 48 horas. A etapa seguinte foi à filtração que consistiu na passagem do extrato por um meio filtrante composto por carvão ativado e em seguida foi levado a rotaevaporação para retirada do solvente álcool. A figura 1 apresenta o fluxograma do processo de extração aplicado.



**Figura1: Fluxograma do processo de obtenção do extrato da *Moringa Oleífera* Lam.**

## 2.3. Caracterização do extrato

### Determinação do teor de fenóis totais

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado de acordo com o método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu descrito por Singleton et al. (1999). Em tubos de ensaio foram adicionados 2,8 mL de água, 180µl do reagente Folin- Ciocalteu 0,25N, 150µL

da amostra (extrato) e 360 uL de carbonato de sódio a 10%. Após 2 horas ao abrigo da luz, determinações de absorvância a 725 nm foram realizadas. O teor de fenóis totais das amostras foi determinado pela equação da reta da curva de calibração construída com padrões de ácido gálico (0,5 a 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

### **Análise Termogravimétrica – TG do Extrato**

O objetivo desta análise foi verificar o perfil da decomposição térmica do extrato desenvolvido, ou seja, o perfil da perda de massa com o aumento da temperatura. As análises de termogravimetria (ATG) do extrato foram conduzidas em um DTG da SHIMADZU modelo 60H. As amostras foram submetidas a aquecimento de 25 a 600°C a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub> com fluxo de 100 mL/min. O ensaio utilizou 3,417 mg da amostra em cadinho de platina seguindo metodologia descrita por Santos, 2008.

### **Determinação da estabilidade à oxidação**

A estabilidade à oxidação foi medida segundo a norma EN 14112 segundo resolução ANP n°. 14/2012, utilizando amostras de 3 g de biodiesel, as quais foram analisadas sob aquecimento com temperatura de 110 °C e fluxo de ar constante de 10 L h<sup>-1</sup>. A medida da estabilidade à oxidação foi realizada no equipamento Biodiesel Rancimat 873 da Metrohm e operado com o auxílio do software Biodiesel Rancimat 873.

Biodiesel comercial de soja cedido pela usina Binatural Formosa/Goiás foi submetido ao tratamento com o antioxidante natural proveniente da folha da Moringa, obtido a 40°C, nas concentrações de 100, 500, 1000, 1500 e 2000 ppm e a critério de comparação utilizou-se o antioxidante comercial BHT (butil-hidroxi-tolueno) nas mesmas concentrações.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Com relação ao rendimento de obtenção dos extratos (Tabela 1) se verifica uma correlação positiva entre a polaridade do solvente e o rendimento da extração. O extrato em etanol (99,5%) que é mais polar apresentou maior rendimento em relação à extração com acetona. É importante salientar que o extrato apresenta níveis residuais de clorofila mesmo após filtração em carvão.

### **3.1. Teor de compostos Fenólicos**

As concentrações de fenólicos totais, dos três extratos avaliados obtidos em temperaturas diferentes referente a extração com etanol são apresentadas (Tabela 1). De

acordo com os valores o extrato obtido a 40°C foi o que apresentou maior teor de compostos fenólicos, sendo o seu conteúdo 18% superior ao teor de compostos fenólicos encontrado no extrato obtido a 70°C e 80% superior ao observado no extrato obtido a 100°C. Esses dados ressaltam que o extrato da *Moringa Oleífera* Lam obtido a 40°C pode atuar como fonte importante de compostos antioxidantes.

**Tabela 1: Resultados do teor de compostos fenólicos para os extratos da *Moringa Oleífera* Lam utilizando solvente etanol PA.**

Temperatura de Obtenção do Extrato (°C)	Concentração do Extrato (g/mL)	Rendimento (%)	Fenólicos Totais (ugEqAG/mL)
40	0,02949	4,21	17,04
70	0,02283	3,26	14,12
100	0,01882	3,55	2,68

Na tabela 2 encontra-se o teor de compostos fenólicos extraídos com Acetona.

**Tabela 2: Resultados do teor de compostos fenólicos para os extratos da *Moringa Oleífera* Lam utilizando como solvente a acetona.**

Temperatura de Obtenção do Extrato (°C)	Concentração do Extrato (g/mL)	Rendimento (%)	Fenólicos Totais (ugEqAG/mL)
40	0,02782	0,19	1,44
70	0,05482	0,39	9,17
100	0,02704	0,19	2,75

De acordo com os valores encontrados o extrato obtido a 70°C foi o que apresentou maior teor de compostos fenólicos para a acetona, porém em relação à quantidade de fenólicos extraídos pelos dois solventes testados (Tabela 1) e (Tabela 2) verifica-se que o etanol foi mais eficiente que a acetona na extração devido a ser mais polar.

### 3.2. Análise Termogravimétrica do extrato

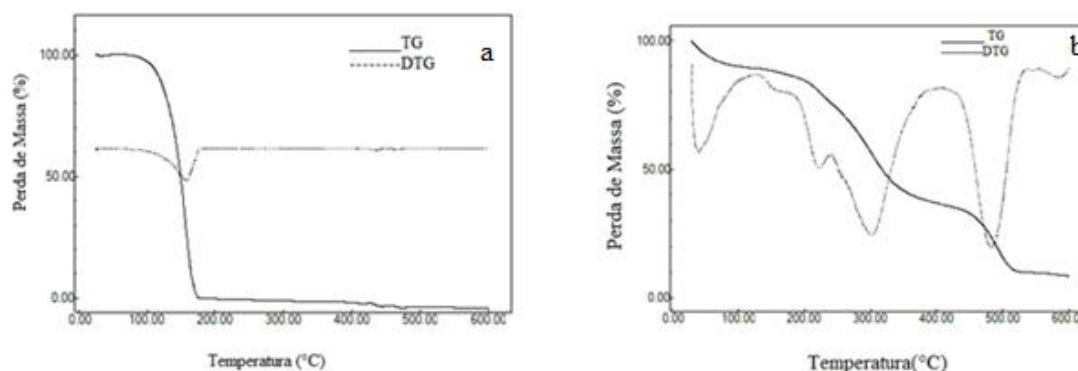
A análise TG/DTG foi feita com o extrato etanólico obtido a 40°C visto que foi o que obteve maior concentração de compostos fenólicos. Foi observado um primeiro evento

térmico com perda de massa de 7,96 % no intervalo de temperatura de 35,02 - 96,86 °C, representando o início do processo de decomposição térmica deste material, essa perda inicial pode ser atribuída à perda de umidade. Um segundo evento ocorreu na faixa de temperatura de 96,86 – 343,91°C podendo ser atribuído à volatilização de alguns compostos. Um terceiro evento ocorreu na faixa de temperatura de 343,91- 589,48°C. Esse evento pode ser atribuído à combustão de compostos menos voláteis presentes na amostra (Tabela 3)

**Tabela 3: Dados da análise Térmica do extrato etanólico da folha da moringa oleífera Lam.**

Amostra	1ª Perda de massa (%)	Faixa de Temperatura da 1ª perda (°C)	2ª Perda de massa (%)	Temperatura da 2ª perda (°C)	3ª Perda de massa (%)	Temperatura da 3ª perda (°C)
Extrato	7,96	35,02 - 96,86	47,26	96,86 -343,91	34,01	343,91- 589,48

O comportamento do antioxidante sintético BHT assim como do Extrato etanólico da *Moringa Oleífera* Lam pode ser observado na figura 2.



**Figura 2 - Curvas TG/DTG para o BHT(a) e para o extrato da folha da moringa(b)**

O antioxidante sintético BHT apresentou o primeiro e único evento em temperatura em torno de 117,91°C, com a respectiva perda de massa em torno de 97,36%, resultado esperado considerando que o mesmo trata-se de uma substância pura, que praticamente se decompõe em apenas uma faixa de temperatura, sendo mais termo-estável que o extrato vegetal estudado neste trabalho. É possível verificar que extratos são mais instáveis que substâncias sintéticas, devido à cinética diferenciada dos diversos compostos presentes.

Apesar de a temperatura do extrato apresentar-se inferior à temperatura empregada no ensaio de oxidação acelerada, este fato não impede o uso do extrato como aditivo antioxidante.

### 3.3. Efeito da adição do extrato (antioxidante natural) e do BHT (antioxidante sintético) ao biodiesel comercial de soja

A Tabela 4 apresenta os valores de Período de indução (PI) obtidos para o biodiesel puro, após adição do aditivo natural (extrato da moringa) e com a adição do BHT.

**Tabela 4: Estabilidade oxidativa do biodiesel de Soja (100%) puro e com adição de diferentes concentrações de extrato e BHT**

Concentração (ppm)	EXTRATO	BHT
100	5,66h	5,73h
500	5,75h	6,90h
1000	5,87h	7,93h
1500	5,95h	8,93h
2000	6,17h	9,73h
BIODIESEL PURO	4,87h	

O Biodiesel de soja puro (controle) é oxidado após 4,87 horas apresentando valor de PI fora da norma estabelecida (< 6 horas). Para todas as concentrações estudadas verificou-se aumento da estabilidade à oxidação (período de indução em horas), porém apenas o de concentração 2000 ppm teve seu valor dentro do limite especificado (6 horas).

A adição do aditivo (extrato da *Moringa oleífera* Lam) ao biodiesel de soja comercial melhorou a sua estabilidade à oxidação, observando-se também um aumento gradual no período de indução. O limite estabelecido pela Resolução ANP foi atingido na concentração de 2000 ppm, ou seja, 0,2% de antioxidante, obtendo-se um valor de 6,17 h, portanto, foi menos eficiente do que o BHT, mas deve-se considerar que nesse estudo utilizou-se o extrato da moringa bruto, sem nenhum isolamento das substâncias antioxidantes presentes em sua composição.

Apesar do BHT ser mais efetivo do que o extrato da Moringa no aumento da estabilidade à oxidação do biodiesel, este último poderá ser economicamente e ambientalmente interessante como antioxidante alternativo ao BHT e de fonte renovável.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMAROWICZ, R.; PEGG, R. B.; RAHIMI-MOGHADDAM, P.; BARL, B.; WEIL, J. A. *Free radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. Food Chemistry.* v.84, pág. 551-562, 2004.



- AZAM, M.M.; WARIS, A.; NAHAR, N.M. *Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. Biomass and Bioenergy.* v. 29, pág. 293-302, 2005.
- DUKE, J. A. Moringaceae: Horseradish-tree, Drumstick-tree, Sohnja, Moringa, Murunga-kai, Mulungay. In: BENGE, M. D. (Ed.) *Moringa a Multipurpose Tree that Purifies Water, Boston, Science and Technology for Environment and Natural Resources*, pág.19-28, 1987.
- FOOD TECHNOLOGY. *Current research in natural food antioxidants. INFORM*, 5(6), 1994.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. *Potencial antioxidante de extratos de sementes de limão (Citrus limon). Ciênc. Tecnol. Aliment.* v. 30, pág. 489 - 493, 2010.
- MANI, S.; JAYA, S.; VADIVAMBAL, R. *Optimization of solvent extraction of Moringa (Moringa oleifera) seed kernel oil using response surface methodology. Trans Ichem e Part C* v. 85, pág. 328- 335, 2007.
- PIO CÔRREA, M. *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil e das Exóticas Cultivadas*. Rio de Janeiro: IBDF, v.5, pág. 276-283, 1984.
- RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B.R.; KNOTHE, G. *Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel. Bio. Technol*, v. 99, pág 8175-8179, 2008.
- GOVARDHAN SINGH R.S., PRADEEP S. NEGI, RADHA C. *Phenolic composition, antioxidant and antimicrobial activities of free and bound phenolic extracts of Moringa oleifera seed flour. Journal of functional foods*,v.5, pág.1883-1891,2013.
- SANTOS, J. R. J. *Biodiesel de Babaçu: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias. Tese de Doutorado*. Universidade Federal da Paraíba. 2008
- TAN, C.P.; CHE MAN, Selamat, J; Usoff, M.S.A.; *Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods Food Chemistry*, v.76, pág. 385-389, **2002**.
- VELASCO, J.; ANDERSEN, M.L.; SKIBSTED, L.H.; *Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry*, v. 85, pág. 623-632, 2003.
- WAYNER, D. D. M.; BURTON, G. W.; INGOLD, K. U.; LOKE, S.J. *Quantitative measurement of the total, peroxyl radical – trapping antioxidant capability of human blood plasma by controlled peroxidation, Febs Letters*,v.187, pág 33-37, 1985.