



## ANTIOXIDANTE NANOENCAPSULADO PARA BIODIESEL

Eduarda Carolina Scherer Hagemann<sup>1,2\*</sup>, André Lazarin Gallina<sup>3</sup>, Christiane Kolt<sup>4</sup>, Rubiana Mainardes<sup>3</sup>, Letiére Cabreira Soares<sup>2,5</sup>

### 1 Introdução

A nanotecnologia apresenta aplicação potencial em diversas áreas, como por exemplo, na cosmética, medicina e bioenergia. O emprego das nanoesferas apresentam benefícios com relação à proteção da substância incorporada (FAN et al., 2016) E liberação controlada da mesma (LI et al, 2017) tornando sua ação mais eficaz.

O biodiesel é um combustível produzido através de matérias primas renováveis e tem se mostrado um possível substituto do diesel mineral. Entretanto, oxida-se facilmente quando exposto a elevadas temperaturas, oxigênio atmosférico, luz, presença de metais utilizados como catalisadores, entre outras condições. O retardo do processo oxidativo pode ser alcançado utilizando antioxidantes sintéticos ou naturais, como o terc-butil-hidroquinona (TBHQ) e o ácido ascórbico. Porém, ao serem adicionados ao biodiesel, os antioxidantes naturais e sintéticos são expostos às condições oxidativas do meio, o que pode reduzir sua eficiência, devido a degradações de suas estruturas.

Dessa forma, a incorporação de antioxidantes em nanoesferas poliméricas para aplicação no biodiesel tem se mostrado uma possibilidade na otimização da ação dos mesmos, garantindo maior estabilidade oxidativa para o biodiesel com uso de quantidades menores de antioxidante.

### 2 Objetivos

Produzir nanoesferas (NE) poliméricas contendo antioxidantes naturais e aplicá-las no biodiesel para avaliar sua atividade antioxidante.

### 3 Metodologia

#### 3.1 Produção das nanoesferas

O método utilizado no preparo das NE foi o de emulsificação-evaporação do solvente. Preparou-se duas fases aquosas e uma fase orgânica: fase aquosa n°1) 4 mL de solução de 0,2% de álcool polivinílico (PVA); fase aquosa n°2) 4 mL de uma solução de 1% de PVA; fase orgânica formada por dimetilsulfóxido (DMSO), diclorometano, o ativo e poli-ε-caprolactona (PCL).

1 graduanda do curso de química-licenciatura, Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Realeza, contato: hagemanneduarda@gmail.com.

2 Grupo de Pesquisa em Energias Renováveis e Sustentabilidade.

3 Prof. Dr. da Universidade Estadual do Centro Oeste, *campus* Guarapuava.

4 Pós-doutoranda da Universidade Estadual do Centro Oeste, *campus* Guarapuava.

5 Prof. Dr. da Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Realeza, **Orientador**.



Para preparar a nanoesfera, primeiro foram pesados 10 mg do ácido ascórbico (AA) ou micropipetados 10  $\mu\text{L}$  do extrato hidroalcoólico 50% (v/v) da noz pecã 20 % (m/v), dissolvidos em 200  $\mu\text{L}$  de DMSO e reservados. A PCL foi então dissolvida em 1,8 mL de diclorometano e adicionada a mistura de ativo/DMSO, manteve-se a solução sob agitação mecânica por alguns segundos, formando assim uma fase orgânica. Posteriormente, esta fase foi vertida sob a fase aquosa n°1 sob sonicação durante 5 min (pulsos de 1 min com intervalos de 30 seg), formando assim a primeira emulsão. Em seguida, esta emulsão foi vertida sob a fase aquosa n°2 sob as mesmas condições de sonicação, e assim obteve-se a segunda emulsão. Sendo esta, rotaevaporada por 20 min a 37 °C. No caso do TBHQ foi produzida apenas uma emulsão utilizando 8 mL da fase orgânica n°2 e o mesmo foi dissolvido em 0,2 mL de diclorometano.

### 3.2 Caracterização das nanoesferas

3.2.1 *Potencial zeta, índice de polidispersão e tamanho*: estes foram analisados utilizando um equipamento Zetasizer (nano-zs90, Malvern) após diluição das amostras no fator de 1:100 em água destilada, as medidas foram feitas em triplicata.

3.2.2 *Determinação da eficiência da encapsulação*: esta foi analisada após uma alíquota de 2 mL de cada NE ter sido centrifugada 2 vezes: uma centrifugação por 20 min a 15.000 rpm, recolheu-se o sobrenadante e este foi centrifugado por mais 30 min a 15.000 rpm. Para a determinação da eficiência do encapsulamento (EE) das nanoesferas de ácido ascórbico foi utilizado um método indireto, no qual o ácido ascórbico foi mensurado no sobrenadante centrifugado e após analisado no espectrofotômetro-Vis (Evolution 201C, Thermo Scientific) no comprimento de onda de 264 nm. Conhecendo a quantidade de AA empregada na fabricação da NE (10 mg) e adotando que todo o AA que não determinado no sobrenadante foi incorporado à NE, determinou-se a EE, seguindo a

$$\text{equação: } EE \% = \left[ \frac{(M_{total} - M_{sobrenadante})}{M_{total}} \right] * 100$$

Para a determinação da EE da NE de Noz pecã foi utilizado o cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), as condições utilizadas foram: coluna RP18 (125mm x 4mm; 5  $\mu\text{m}$ ) (LICHROSPHER), fase móvel constituída de ácido fórmico 0,1% e acetonitrila na proporção 90:10 (v/v) em fluxo 1 mL  $\text{min}^{-1}$  e temperatura de 25°C, o volume de injeção foi de 50  $\mu\text{L}$ . A curva de calibração foi obtida pela injeção de ácido gálico na faixa linear de 2,5; 5; 10; 15; 20; 30; 50  $\mu\text{g/mL}$ .

### 3.3 Produção do biodiesel

O biodiesel de soja foi preparado a partir da reação de transesterificação do óleo (900 mL)



com metanol (300 mL) e catalisador hidróxido de potássio 1% (m/v) com relação ao volume de óleo, conforme descrito por Gallina e colaboradores (2010).

### 3.4 Adição das NE ao biodiesel

A adição das nanoesferas ao biodiesel ocorreu de duas maneiras distintas. A primeira foi através da lavagem do mesmo com as suspensões de nanoesferas, utilizando um volume de 30% de nanoesferas com relação ao volume de biodiesel, e a segunda foi utilizando nanoesferas liofilizadas, nas quantidades de 0,0458 g para a NE de TBHQ; 0,0302 g para a NE de noz pecã; 0,1108 g para a NE de AA e 0,0078 g para a NE de AA+noz pecã (massas obtidas após a liofilização) que foram solubilizadas no biodiesel utilizando um ultrassom digital (Kondortech).

### 3.5 Avaliação do tempo de indução do biodiesel

Para avaliar o efeito do antioxidante encapsulado foram utilizados os valores de tempo de indução a 110 °C do ensaio de estabilidade à oxidação, utilizando um equipamento Rancimat 873(Metrohm).

## 4 Resultados e Discussão

**Tabela 1.** Resultados da caracterização das NE utilizadas na lavagem do biodiesel.

Análise   Amostra	Zeta (mV)	IPD	Tamanho (nm)	EE (%)	Tempo de indução (horas)
NE AA	-11,5±0,5	0,201±0,014	375,8±1,4	28,4	4,71±0,13
NE Noz pecã	-11,6±0,8	0,243±0,026	401,2±8,5	*	3,34±0,01
NE AA+noz pecã	-11,7±0,2	0,255±0,016	445,1±9,7	*	4,37±0,04
Biodiesel de soja	-	-	-	-	5,87±0,14

\* em análise; - análise não realizada.

O tamanho de partícula é um fator importante, pois interfere, entre outras coisas, na liberação do princípio ativo. Wei e colaboradores (2018) produziram nanopartículas preenchidas com  $\beta$ -caroteno utilizando o método da emulsificação-evaporação do solvente, e obtiveram tamanhos de partícula entre 441,37±7,61 a 756,57±37,71 nm e eficiência da encapsulação de 69,4%. A baixa EE da nanoesfera de ácido ascórbico pode estar relacionada a alta solubilidade deste em água, o que dificulta sua encapsulação. Quanto ao índice de polidispersão (IPD) pode haver variação entre 0 e 1, sendo que quanto mais próximo de 0 (zero) mais homogêneo é o sistema (GUIMARÃES et al, 2019). Guimarães e colaboradores (2019) produziram micropartículas de PCL contendo bacitracina e neomicina, através do método da emulsificação com evaporação do solvente e obtiveram IPD de 0,5. Fazendo um comparativo com o trabalho destes pesquisadores verifica-se



que os resultados obtidos (Tabela 1) encontram-se mais próximos ao 0 (zero), o que sugere que as nanoesferas produzidas no presente estudo, apresentam-se mais homogêneas que as micropartículas obtidas por Guimarães e colaboradores (2019).

O potencial zeta mede a carga na superfície da nanopartícula, e depende da natureza química do polímero, do agente estabilizante e do pH do meio, nanopartículas com valores de potencial zeta em torno de  $|30 \text{ mV}|$  são estáveis, enquanto partículas com potencial zeta entre 0 e  $|5|$  floculam facilmente (GUIMARÃES et al, 2019). No presente estudo obteve-se  $|12 \text{ mV}|$ , que embora não seja o ideal relatado pela literatura, pode conferir estabilidade as nanoesferas.

## 5 Conclusão

O método da emulsificação-evaporação do solvente pode ser utilizado na produção de nanoesferas, uma vez que a caracterização físico-química das mesmas apresentou bons resultados quando comparada a literatura, exceto quanto a eficiência do encapsulamento para NE de AA. Quanto a atividade antioxidante no biodiesel, a adição das NE resultou em uma diminuição do tempo de indução, o que pode ter sido ocasionado pela presença do polímero e também indica que o antioxidante não foi liberado.

## Referências

- FAN, Zhiying et al. AIE Luminogen-Functionalized Hollow Mesoporous Silica Nanospheres for Drug Delivery and Cell Imaging. *Chemistry. A European Journal*, 22 (11), 3681–3685, 2016.
- LI, YANHUA et al. Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles with Tunable Structures for Controlled Drug Delivery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(3), 2123–2129, 2017.
- WEI, Yang et al. Structure, physicochemical stability and in vitro simulated gastrointestinal digestion properties of  $\beta$ -carotene loaded zein-propylene glycol alginate composite nanoparticles fabricated by emulsification- evaporation method. *Food Hydrocolloids*, 81, 149–158, 2018.
- GUIMARÃES, Bianca Pontes et al. Desenvolvimento de micropartículas poliméricas contendo neomicina e bacitracina. *Journal of Health*, 22ª Edição Volume I, 2019.
- GALLINA, André Lazarin et al. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. *Revista Escola de Minas*, 63 (1), 7-75, 2010.

**Palavras-chave:** Nanopartículas, incorporação, terc-butil-hidroquinona.

## Financiamento

Agradecimento pelo apoio financeiro do CNPq;