

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COM TBHQ

**ANA CRISTINA DE OLIVEIRA^{1,2*}, KAREN CRISTINE SILVA DE OLIVEIRA^{2,3},
ANDRÉ LAZARIN GALLINA^{2,4}, LETIÉRE CABREIRA SOARES^{2,5}, FERNANDA
OLIVEIRA LIMA^{2,6}.**

1 Introdução

Os combustíveis fósseis, principal fonte de energia na atualidade, estão entre os maiores grupos de combustíveis não renováveis (OLIVEIRA *et al.* 2021). A exploração do petróleo é capaz de gerar inúmeras consequências, por exemplo, poluição do ar atmosférico e das águas, contribuindo para o aquecimento global e o aumento do efeito estufa.

Os biocombustíveis causam menos impactos ambientais, pois são originados de recursos naturais (BIZERRA *et al.* 2018). O biodiesel, no entanto, contém baixa estabilidade oxidativa, o que torna seu armazenamento e transporte muito mais complexo (RAMOS *et al.* 2017).

Dessa forma, o uso de antioxidantes é obrigatório pela legislação brasileira (BRASIL, 2019). O antioxidante terc-butil-hidroquinona (TBHQ), quando inserido ao biodiesel, fica exposto às mesmas condições oxidantes diminuindo sua função. As nanopartículas poliméricas podem amenizar tal situação através de suas propriedades de liberação controlada e proteção do princípio ativo (HOLZ, 2011).

Na literatura há inúmeros trabalhos do uso das nanoestruturas poliméricas, porém, raros os relatos da sua aplicação na área de bioenergia. Portanto a aplicação destas nanoestruturas nas pesquisas com biodiesel consiste em um campo promissor e inovador.

2 Objetivos

Produzir e caracterizar nanoesferas de PLA (Poliácido láctico) e PLGA (ácido láctico-co-

¹ Estudante do curso de Nutrição, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Realeza, anacriss008@gmail.com

² Grupo de Pesquisa em Energias Renováveis e Sustentabilidade.

³ Estudante do curso de Nutrição, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Realeza.

⁴ Doutor em Físico/Química, Universidade Estadual do Centro Oeste, *campus* Cedeteg.

⁵ Doutor em Química Orgânica, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Realeza.

⁶ Doutora em Química Analítica, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Realeza (**Orientadora**)



ácido glicólico) contendo o antioxidante TBHQ e aplicar no biodiesel.

3 Metodologia

3.1 Produção das nanopartículas (NP)

Para tanto, 50 mg de polímero (PLA ou PLGA) foram dissolvidos em 1,8 mL de diclorometano (DCM) e 10 mg de TBHQ foram solubilizados em 200 µL de DCM. Essa solução de TBHQ foi adicionada à solução contendo o polímero, obtendo-se assim a fase orgânica.

A fase orgânica foi vertida em 8 mL de uma solução aquosa 1% de acetato de polivinila PVA (m/v), sob sonicação a 75 Hz por 4 minutos (4 ciclos de 1 minuto com intervalos de 30 segundos), obtendo-se assim, uma emulsão O/A (fase orgânica/fase aquosa). Posteriormente, o solvente orgânico foi removido sob vácuo, a 37 °C, por 20 min. As nanopartículas foram recuperadas por centrifugação a 15500 rpm durante 20 min. O *pellet* obtido foi disperso em solução de sacarose 15 % (m/v) (200 µL) a suspensão resultante foi congelada e liofilizada. O sobrenadante obtido foi reservado para quantificação (HAGEMANN *et al.* 2020).

3.2 Eficiência do encapsulamento do TBHQ

Construiu-se uma curva de calibração com 10 pontos (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg/L de solução aquosa de TBHQ), obtendo-se uma equação de reta de $y=0,0199x+0,053$ e $R^2=0,9991$, as medidas foram realizadas em 287 nm (FONSECA, 2013). Para o cálculo de EE, foi utilizada a equação 1, onde $TBHQ_i$ representa a quantidade de TBHQ adicionada para a produção de nanoesferas e $TBHQ_{se}$ representa a quantidade não encapsulada.

$$EE(\%) = \left(\frac{TBHQ_i - TBHQ_{se}}{TBHQ_i} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

3.3 Caracterização físico-química das NP

3.3.1 pH

Foi determinado utilizando um medidor de pH MS tecnopon MPA 210. O equipamento foi calibrado antes de todas as medições.

3.3.2 Potencial Zeta, Índice de polidispersão e tamanho de partícula

As análises foram determinadas utilizando o equipamento Zetasizer Malvern Nano-ZS90. Uma amostra de 100 µL de nanoesferas foi dispersa em 9900 µL de água destilada para a análise.

3.4 Estabilidade oxidativa do biodiesel aditivado com as NP

As NP de TBHQ foram adicionadas ao biodiesel após a liofilização. A estabilidade oxidativa foi realizada no Rancimat 873 da marca Metrohm, seguindo a norma EN 14112 (LOBO *et al.* 2009).

4 Resultados e Discussão

4.1. Eficiência do encapsulamento (EE)

Os valores de EE apresentados para as nanopartículas de PLA foram de 91,88% e para nanopartículas de PLGA de 90,89%. Dessa forma, estes valores se comparados aos resultados de estudos de Esmaeili *et al.* (2007) demonstraram-se adequados, em que os pesquisadores ao utilizar o método de emulsificação espontânea em solvente, utilizando fase externa de solução de PVA 1%, criaram nanopartículas de PLGA com resultados da EE com mais de 91% até 100%.

4.2. Caracterização das NP

Tabela 1 – Resultados de polidispersão, potencial zeta, tamanho e pH, para as nanoesferas de TBHQ e Branca.

Análises	Nanoesfera branca PLA	Nanoesfera PLA com TBHQ	Nanoesfera branca PLGA	Nanoesfera PLGA com TBHQ
Polidispersão	0,095 ± 0,023	0,167 ± 0,036	0,134 ± 0,018	0,232 ± 0,014
Zeta	-7,67 ± 0,42	-21,16 ± 0,36	-7,98 ± 0,31	-19,03 ± 0,75
pH	*	2,82	*	4,5
Tamanho	272,6 ± 5,56	360,2 ± 4,44	254,33 ± 5,25	325,07 ± 7,29

Nos resultados da Tabela 1, observa-se que as nanopartículas de PLA com TBHQ apresentaram IPD de 0,167 ± 0,036, potencial zeta de -21,16 ± 0,36, pH de 2,82 e um tamanho de 360,2 ± 4,44 nm. Na literatura não foram encontrados resultados semelhantes. Já

as nanopartículas de PLGA obtiveram como resultados IPD de $0,232 \pm 0,014$, potencial zeta - $19,03 \pm 0,75$, pH de 4,5 e tamanho $325,07 \pm 7,29$ nm. No estudo realizado por Chen *et al.* (2019) resultados similares podem ser observados, com nanoesferas de PLGA com IPD de 0,244 e tamanho de 333 nm.

4.3. Eficiência do antioxidante no biodiesel

Tabela 2 - Resultados de tempo de indução.

Amostras	Tempo de indução (Horas)
Biodiesel Puro	$7,80 \pm 0,10$
Nanoesfera PLGA Branca	$4,87 \pm 0,14$
Nanoesfera PLA Branca	$4,82 \pm 0,04$
Nanoesfera PLGA TBHQ	$9,66 \pm 0,32$
Nanoesfera PLA TBHQ	$4,77 \pm 0,08$

O tempo de indução (TI) do biodiesel puro foi de 7,80 horas, ao adicionar nanoesferas de PLGA com TBHQ o tempo de indução aumentou para $9,66 \pm 0,32$ horas. Ao adicionar nanoesferas de PLA com TBHQ o tempo de indução diminuiu para $4,77 \pm 0,08$ horas, em que as nanopartículas não apresentaram ação antioxidante, e observou-se que este polímero pode apresentar uma ação pró-oxidante como já descrito por Hagemann (2020) na produção de nanopartículas de TBHQ na utilização como polímero a poli- ϵ -caprolactona. Porém pode-se observar que tanto o biodiesel com as nanopartículas, quanto o biodiesel puro, não alcançaram o de tempo de indução mínimo de 12 horas, que é o exigido pelas normas da ANP.

5 Conclusão

O método utilizado na produção das nanopartículas de PLGA e PLA demonstra-se adequado, sendo que houve a encapsulação do TBHQ com mais de 90% de EE. Os valores de IPD, potenciais zeta e tamanhos de partícula foram satisfatórios. No entanto, não foi possível detectar atividade antioxidante das nanopartículas quando adicionadas ao biodiesel.

Por fim, sugere-se um novo tipo de polímero para mais estudos, em que o aprimoramento das nanopartículas em biocombustíveis como o biodiesel seja avaliado.

Referências Bibliográficas

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2019.

<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/agosto&item=ramp-798-2019>

BIZERRA, A. M. C.; QUEIROZ, J. L. A.; COUTINHO, D. A. M. **O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: as concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema.** Revista Brasileira de Educação Ambiental (RevBEA), v. 13, n. 3, p. 299-315, 2018.

CHEN, X.; NIU, T.; GAO, Y.; LIANG, X.; LI, S.; ZHANG, L.; LI, L.; WANG, T.; SU, Z.; WANG, C. **Tunable synthesis of pH-responsive biodegradable ZnO nanospheres assembled from ultrasmall particles for cancer chemotherapy.** Chemical Engineering Journal, v. 371, p. 443-451, 2019.

ESMAEILI, F.; ATYABI, F.; DINARVAND, R. Preparation of PLGA nanoparticles using TPGS in the spontaneous emulsification solvent diffusion method. Journal of Experimental Nanoscience, v. 2, n. 3, p. 183-192, 2007.

HAGEMANN, E. C. S.; MARCANO, R. G. D. J. V.; MACHADO, C. S., Lima, F. O.; BENVEGNÙ, D. M.; MAINARDES, R. M.; SOARES, L. C.; GALINA, A. L. **Nanopartículas de poli-ε-caprolactona contendo TBHQ: desenvolvimento, caracterização e aplicação.** Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 11, p. 84765-84780, 2020.

HOLZ, J. P. **Preparação de Micro e Nanoesferas de Plga Com Mentol.** Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química nova, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

OLIVEIRA, M. G. N.; CRUZ, M. A. L.; FERREIRA, T. **Impactos causados pelo uso dos combustíveis fósseis e o uso do biocombustível como solução viável.** 2021. Trabalho de conclusão de curso - Escola Técnica Estadual Benedito Storani, Jundiaí, 2021.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; OLIVEIRA, C. M. A. F.; MUNIZ, W. M. A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIGER, N.; CORDEIRO, C. S. **Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis.** Rev. Virtual Quim. 9 (1), 317-369, 2017.

Palavras-chave: Nanopartículas, antioxidante, biodiesel, PLA, PLGA.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2020 - 0152

Financiamento: Fundação Araucária.