

Nanopartículas de poli- ϵ -caprolactona contendo TBHQ: desenvolvimento, caracterização e aplicação

Poli nanoparticles- ϵ -caprolacton contents TBHQ: development, characterization and application

DOI:10.34117/bjdv6n11-042

Recebimento dos originais: 04/10/2020

Aceitação para publicação: 04/11/2020

Eduarda Carolina Scherer Hagemann

Instituição: Universidade Federal da Fronteira Sul

Endereço: Avenida Edmundo Gaievski, 1000, rodovia Br 182- km 466, zona Rural, CEP- 85770-000
Realeza, Brasil

E-mail: hagemanneduarda@gmail.com

Rossana Gabriela Del Jesus Vásquez Marcano

Instituição: Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus Cedeteg

Endereço: Alameda Élio Antônio Dalla ,Vecchia,838, CEP- 85040-167, Guarapuava, Brasil

E-mail: rossanagabrielav@gmail.com

Christiane Schineider Machado

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus Cedeteg

Endereço: Alameda Élio Antônio Dalla ,Vecchia,838, CEP- 85040-167, Guarapuava, Brasil

E-mail: chrischineider@outlook.com

Fernanda Oliveira Lima

Instituição: Universidade Federal da Fronteira Sul

Endereço: Avenida Edmundo Gaievski, 1000, rodovia Br 182- km 466, zona Rural, CEP- 85770-000
Realeza, Brasil

E-mail: fernanda.lima@uffs.edu.br

Dalila Moter Benvegnú

Instituição: Universidade Federal da Fronteira Sul

Endereço: Avenida Edmundo Gaievski, 1000, rodovia Br 182- km 466, zona Rural, CEP- 85770-000
Realeza, Brasil

E-mail: dalilamoben@gmail.com

Rubiana Mara Mainardes

Instituição: Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus Cedeteg

Endereço: Alameda Élio Antônio Dalla ,Vecchia,838, CEP- 85040-167, Guarapuava, Brasil

E-mail: rubianamainardes@hotmail.com

Letiére Cabreira Soares

Instituição: Universidade Federal da Fronteira Sul

Endereço: Avenida Edmundo Gaievski, 1000, rodovia Br 182- km 466, zona Rural, CEP- 85770-000
Realeza, Brasil

E-mail: letiere.soares@uffs.edu.br

André Lazarin Gallina

Instituição: Universidade Estadual do Centro-Oeste, Campus Cedeteg

Endereço: Alameda Élio Antônio Dalla , Vecchia,838, CEP- 85040-167, Guarapuava, Brasil

E-mail: andregallina@unicentro.br

RESUMO

Devido à composição química, o biodiesel é muito suscetível à oxidação, tornando necessária a adição de antioxidantes que inibem ou retardam esse processo. Entretanto os antioxidantes ficam expostos à condições que podem degradá-los, reduzindo sua eficiência. Dessa forma, o uso de nanoesferas (NE) surge como alternativa para proporcionar a proteção dos mesmos. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi desenvolver NE de poli- ϵ -caprolactona contendo o antioxidante terc-butil-hidroquinona e aplicá-las no biodiesel. O método utilizado na produção das NE foi emulsificação- evaporação do solvente e a estabilidade foi avaliada durante 31 dias na estufa à 30°C, sendo analisados o tamanho, polidispersão, potencial zeta, atividade antioxidante e pH durante o período estudado, além da avaliação do tempo de indução do biodiesel contendo as NE. Após o período analisado, as NE sofreram variações estatisticamente significativas no pH (6,20 para 7,63), potencial zeta (-12,50 mV para -13,83 mV) e a atividade antioxidante (84,4 para 51%). Quanto ao TI, a adição das NE ao biodiesel não resultou em variações significativas.

Palavras-chave: antioxidante, nanoesferas, biodiesel.**ABSTRACT**

Due to its chemical composition, biodiesel is very susceptible to oxidation, making it necessary to add antioxidants that inhibit or delay this process. However the antioxidants are exposed to conditions that can degrade them, reducing their efficiency. This way, the use of nanospheres (NE) appears as an alternative to provide their protection. In this sense, the objective of this work was to develop NE of poly ϵ -caprolactone containing the antioxidant terc-butylhydroquinone and apply them in biodiesel. The method used in the production of NE was emulsification- evaporation of the solvent and the stability was evaluated during 31 days in the greenhouse at 30°C, being analyzed the size, polydispersion, zeta potential, antioxidant activity and pH during the period studied, besides the evaluation of the induction time of biodiesel containing NE. After the analyzed period, NE suffered statistically significant variations in pH (6.20 to 7.63), zeta potential (-12.50 mV to -13.83 mV) and antioxidant activity (84.4 to 51%). As for IT, the addition of NE to biodiesel did not result in significant variations.

Keywords: antioxidant, nanospheres, biodiesel.

1 INTRODUÇÃO

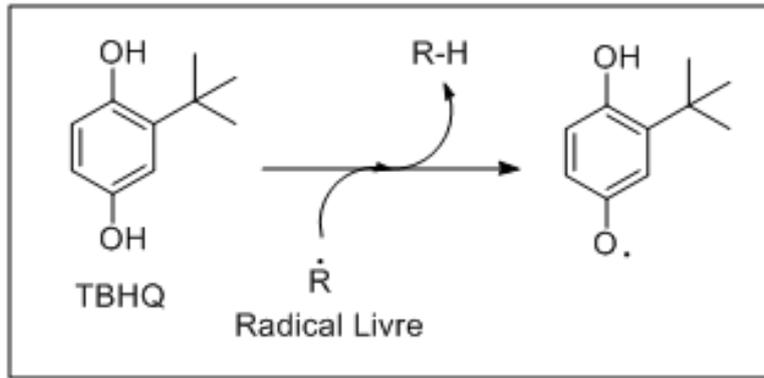
Há evidências que no decorrer dos próximos 5 anos o Brasil poderá passar por uma crise de abastecimento de óleo diesel, gerada pela demanda superior a capacidade de oferta desse combustível, sendo o incentivo à produção do biodiesel uma alternativa para minimizar os efeitos do desabastecimento (Jhon, Serigati e Possamai, 2019).

A introdução do biodiesel na matriz energética brasileira ocorreu em 2004, quando houve a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - PNPB (Ribeiro, 2019). O Brasil é o segundo produtor mundial de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos. A produção nacional entre 2005 e 2017 foi de 29 bilhões de litros, sendo que somente em 2018 foram produzidos 5,3 bilhões de litros (Costa e Pereira, 2020). Atualmente, a ANP exige que seja adicionado ao diesel um percentual de 12% de biodiesel, entretanto esse percentual foi reduzido para 10% no bimestre de setembro a outubro de 2020, para garantir que a oferta de biodiesel seja suficiente para atender a essa demanda no período mencionado. Além disso, a Resolução CNPE n° 16/2018 estabeleceu um cronograma, em que é proposto o aumento de até 1% a cada ano no percentual de biodiesel adicionado ao diesel, a partir de 2019, até atingir um percentual em volume de 15% em 2023 (CNPE, 2018).

Apesar de apresentar vantagens ambientais como a baixa emissão de monóxido de carbono e a ausência de liberação de hidrocarbonetos, o biodiesel é muito suscetível à oxidação em virtude da presença de ésteres insaturados em sua composição química, o que torna necessário o uso de antioxidantes como adjuvantes (Mishra e Goswami, 2018). No Brasil, a resolução ANP n° 798/2019 torna obrigatória a adição de aditivo antioxidante ao biodiesel pelo produtor, independente da matéria prima utilizada (ANP, 2019).

Entre os antioxidantes mais utilizados destaca-se o TBHQ (Figura 1), um composto fenólico capaz de doar prótons aos radicais livres, inibindo ou retardando o processo de oxidação, o que o torna um antioxidante amplamente utilizado na indústria para melhorar a estabilidade oxidativa de alimentos, cosméticos e biodiesel (Schaumloffel et al., 2019). Normalmente, o antioxidante adicionado ao biodiesel fica também exposto às condições agressivas do meio, minimizando sua ação no controle da oxidação. Além disso, a adição de antioxidantes ao biodiesel aumenta o custo de produção, de forma que é desejável a utilização de pequenas concentrações desse ativo (Schaumloffel et al., 2019). Uma maneira de proteger o antioxidante e otimizar o processo de exposição do mesmo ao biodiesel é a utilização de nanopartículas.

Figura 1: Reação do TBHQ com o radical livre (elaborado pelos autores, 2020)



Nas últimas décadas tem crescido o interesse em torno das nanopartículas, em função das inúmeras vantagens, dentre as quais destaca-se, a proteção e o aumento da estabilidade do composto encapsulado, a partir da escolha dos componentes apropriados da matriz polimérica, assim como o controle e manutenção de uma liberação progressiva e controlada. Entretanto, diversos fatores podem influenciar a taxa de liberação do composto encapsulado através das nanopartículas, assim como também sua estabilidade, em termos de solubilidade, difusão, biodegradação do sistema nanocarreador, temperatura, pH do meio, tamanho de partícula e carga superficial, entre outros (Phuengkham et al., 2014 e LIN et al., 2014)

Existem diversos polímeros sintéticos, que estão sendo utilizados como sistemas nanocarreadores, como a poli-*ε*-caprolactona (PCL), um polímero amplamente utilizado na preparação de nanopartículas poliméricas, por ser biocompatível e biodegradável. Além disso, a PCL exibe ótimas propriedades mecânicas e uma taxa de biodegradação lenta em relação ao resto dos polímeros biodegradáveis, o que possibilita a entrega controlada do composto encapsulado por períodos que atingem até um ano (BEHERA; BARIK; JOSHI, 2012; Wagh et al., 2016). Vários métodos têm sido desenvolvidos para obtenção das nanopartículas, como o método de emulsificação-*evaporação* do solvente, que se caracteriza por ser um método simples, fácil e versátil (Crucho e Barros, 2017), além de apresentar as vantagens de ser capaz de encapsular tanto compostos lipofílicos quanto hidrofílicos e ser cineticamente estável (Veiga et al., 2020).

A nanoencapsulação pode ser empregada no desenvolvimento de dispersões, em que os antioxidantes ficam dispersos em um meio aquoso (Paul, Dey e Dhar, 2017). Veiga e colaboradores (2020) em seu estudo, relatam a importância dos antioxidantes para a saúde humana e revelam que a ação destes no organismo depende de diversos fatores, entre eles a estabilidade da matriz alimentar e a resistência ao trato gastrointestinal. Os mesmos apontam que a nanoencapsulação pode ser uma

solução para este problema, uma vez que a incorporação do antioxidante ao sistema carreador pode protegê-lo da degradação, além de ofertar liberação controlada, o que colabora na absorção.

Neste sentido, Sengupta e colaboradores (2015) desenvolveram nanocápsulas contendo ácido linolênico conjugado associado ao ácido lipóico e nanocápsulas contendo ácido linolênico conjugado associado ao terc-butil-hidroquinona (TBHQ), através da preparação de uma emulsão oleosa-aquosa, e analisaram os efeitos destas em ratos machos da linhagem Charles Foster com hipercolesterolemia, induzida pela administração de uma dieta rica em lipídeos. Salienta-se que na literatura são escassos os estudos relacionados à nanopartículas de TBHQ, principalmente nanoesferas (NE), ou que incorporem este antioxidante à nanopartículas visando a adição ao biodiesel. Dessa forma, a incorporação de TBHQ à NE pode ser utilizada visando a proteção e liberação controlada deste composto no meio, o que pode refletir na sua maior eficiência quando presente em baixas concentrações.

Diante do exposto, o objetivo deste estudo foi produzir NE de PCL contendo o antioxidante TBHQ, por meio do método da emulsificação-*evaporação do solvente*, para posterior adição ao biodiesel.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 PREPARO DAS NANOPARTÍCULAS

Inicialmente, foi preparada uma emulsão, em que a fase orgânica (FO) foi composta por 50 mg de PCL, 10 mg de TBHQ em 2000 µL de diclorometano, e a fase aquosa (FA) composta por 8 mL de uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA) 1% (m/v). A emulsão foi obtida por gotejamento da FO na FA, sob efeito do sonificador de ponteira Hielscher UP 200S, durante quatro ciclos de 1 minuto com intervalos de 30 segundos. Posteriormente os solventes orgânicos foram removidos por rotaevaporação. Seguidamente, para a obtenção das nanopartículas, a emulsão óleo-em-água (O/A) obtida foi submetida à rotaevaporação (Biovera Ika HB 10 digital), a 37 °C por 20 minutos. (MARTÍNEZ RIVAS et al., 2017). Após a preparação das NE, estas foram adicionadas a um balão de 100 mL cujo volume foi ajustado com água destilada, para obter uma concentração de 500 ppm.

2.2 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAÇÃO

A eficiência de encapsulação (EE) foi determinada por um método indireto, a partir da quantidade de TBHQ não incorporado à matriz polimérica, após ultracentrifugação das nanopartículas (15.000 rpm, 20 min) O sobrenadante foi analisado por UV-Vis, no comprimento de onda de 287 nm.

A quantidade do TBHQ, associado às nanopartículas, foi calculada a partir da diferença entre a quantidade do composto adicionado inicialmente, durante o processo de obtenção, e a quantidade do composto livre, presente no sobrenadante, que não foi incorporado nas nanopartículas, de acordo com a equação 1:

$$EE (\%) = \frac{(TBHQ_{inicial} - TBHQ_{livre}) \times 100}{TBHQ_{inicial}}$$

(Equação 1)

3 DISPERSÃO DE NE DE TBHQ

Foram preparadas 5 formulações de NE de TBHQ, três dessas contendo 10 mg de TBHQ e as demais contendo 30 mg, sendo que para a preparação dessas últimas formulações as quantidades de reagentes utilizados foram multiplicadas por 3. Após a preparação das NE, estas foram adicionadas a um balão de 100 mL cujo volume foi ajustado com água destilada. Uma alíquota de 2 mL de amostra foi retirada e centrifugada a 15.000 rpm por 20 min, sendo que o sobrenadante foi novamente recolhido e centrifugado por mais 30 min. Essa amostra foi utilizada para a determinação da eficiência da encapsulação (EE). Após este ensaio, foram adicionadas 17,74 mL de água destilada aos 100 mL NE produzidas anteriormente, com o objetivo de obter uma concentração de 500 ppm.

4 SOLUÇÃO AQUOSA DE TBHQ

Como amostra controle foi preparada uma solução aquosa de 500 ppm de TBHQ, para comparação com a solução de NE nos ensaios de estabilidade em estufa.

5 ENSAIO DA ESTABILIDADE EM ESTUFA:

Para o ensaio da estabilidade em estufa, a solução de NE foi dividida em 3 amostras de 35 mL, que permaneceram na estufa por um período de 31 dias na temperatura de 30 °C, idem para a solução aquosa de TBHQ. Durante esse período, foram realizadas análises físico-químicas nos dias 0, 3, 10 e 31, sendo que exceto no dia 0, todas as amostras estavam acondicionadas na estufa.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS SOLUÇÕES

Para a solução de NE de TBHQ, foram realizados os ensaios de índice de polidispersão (IPD), potencial zeta, diâmetro médio, atividade antioxidante e pH, enquanto a solução aquosa de TBHQ foi analisada quanto ao pH, atividade antioxidante e quantidade de TBHQ.

5.1.1 Índice de polidispersão, potencial zeta e tamanho

As medidas de diâmetro médio e IPD, foram realizadas utilizando a técnica de espectroscopia por correlação de fótons *Dynamic light scattering (DLS)*, e o potencial zeta, a partir da mobilidade eletroforética das nanopartícula em suspensão, em um equipamento Zetasizer Malvern[®], após a diluição das amostras em água destilada, na proporção de 1:100 (v/v). As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos correspondem a média.

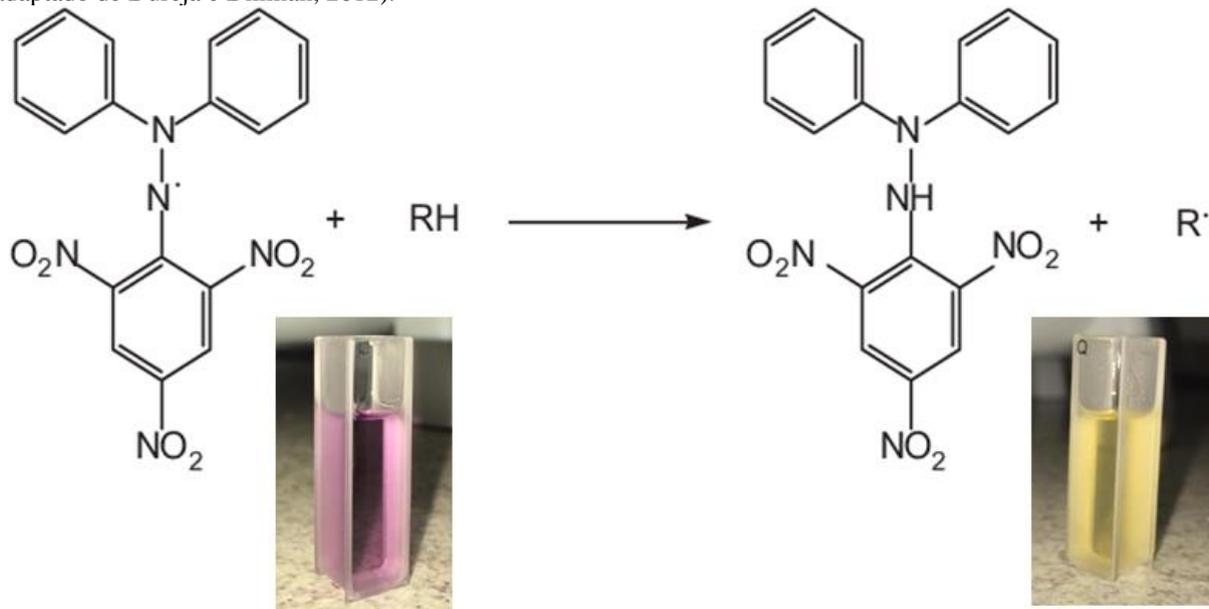
5.1.2 Atividade antioxidante (AA):

Para a determinação da atividade antioxidante foi utilizado o método de captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) descrito por Sousa e colaboradores (2007), com adaptações. As absorbâncias medidas em 515 nm foram convertidas em porcentagem de AA utilizando a equação 2.

$$AA (\%) = \{[(Abs \text{ controle} - (Abs \text{ amostra} - Abs \text{ branco})]/Abs \text{ controle}\} \times 100$$

(Equação 2)

Figura 2: Na presença de substâncias redutoras, o DPPH· é reduzido, através da doação de um átomo de hidrogênio das substâncias antirradicais, desta forma torna-se uma molécula diamagnética estável 2,2-difenil-picril-hidrazina (DPPH-H) (adaptado de Dureja e Dhiman, 2012).



5.1.3 pH:

O pH das soluções foi analisado mergulhando o eletrodo diretamente na amostra, utilizando um pHmetro MS tecnopon.

5.1.4 Quantificação do TBHQ:

Este ensaio foi realizado após a solução aquosa de TBHQ ter sido diluída de 1:20 (v/v) em água destilada, utilizando o equipamento UV-Vis e uma curva de calibração previamente preparada, nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg/ L, obtendo-se uma equação de reta de $y=0,0199x+0,053$ e $R^2=0,9991$. As leituras foram realizadas no comprimento de 287 nm.

6 PRODUÇÃO DO BIODIESEL:

O biodiesel utilizado neste trabalho foi produzido via transesterificação do óleo de soja conforme Gallina e colaboradores (2010).

6.1 ADIÇÃO DAS NE AO BIODIESEL:

A adição das NE ao biodiesel ocorreu na última etapa de lavagem do mesmo, substituindo a lavagem aquosa. Utilizou-se um volume de 30% de NE com relação ao volume de biodiesel.

6.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO DO BIODIESEL:

O tempo de indução do biodiesel à 110 °C foi utilizado para avaliar a estabilidade à oxidação do biodiesel com a adição de NE, utilizando o equipamento Rancimat 873 da Metrohm®. Como comparativo, foi utilizada uma amostra de biodiesel puro, sem adição de NE.

7 ANÁLISE DOS DADOS - TESTE T

Utilizando o software Microsoft Excel, foram realizados o teste estatístico t pareado, sendo a hipótese nula as médias serem iguais ($p > 0,05$) e a hipótese alternativa as médias serem diferentes ($p < 0,05$). O tratamento estatístico consistiu na comparação entre os ensaios do dia 0 com os demais dias e a marcação com asterisco (*) indica que houve diferença significativa.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As nanoesferas contendo TBHQ foram obtidas com sucesso através do método de emulsificação- evaporação do solvente. Na tabela 1 são apresentados os resultados dos ensaios físico-químicos, atividade antioxidante

Tabela 1. Resultados do ensaio de estabilidade em estufa das NE de TBHQ, no período de 31 dias.

ANÁLISES	DIAS			
	0	3	10	31
IPD	0,158±0,020	0,119±0,019	0,170±0,019	0,122±0,024
Diâmetro (nm)	267,25±4,03	267,02±1,75	268,13±3,22	259,85±1,95
Potencial Zeta (mV)	-12,50± 0,42	-12,42±0,37	-14,37±0,97*	-13,83±0,48*
AA (%)	84,4±0,6	85,2±0,2	85,7±0,4	51,0±3,6*
pH	6,20±0,01	6,44±0,10	6,97±0,15*	7,63±0,37*

*houve diferença estatística quando comparado ao dia 0.

O potencial zeta corresponde ao potencial energético das NP, e pode ser afetado pela composição química das mesmas e também pelo meio em que estão dispersas. É um parâmetro de grande importância que reflete diretamente a estabilidade do sistema coloidal desenvolvido, sendo que valores entre 0 e $|\zeta|$ mV são considerados instáveis, ou seja, flocculam com facilidade. O valor negativo é produto da presença de grupos éster da PCL, e está de acordo com o encontrado na literatura (Guimarães, 2019). Desta maneira o valor de -12,50 mV contribui na estabilidade do sistema.

Em relação ao diâmetro, este pode variar de acordo com o peso molecular e a concentração do polímero usado, proporção do volume das fases, taxa de agitação e tempo utilizado para a emulsificação (Aydin e Kizilel, 2016). Em geral, são consideradas nanopartículas as partículas cujo tamanho seja inferior a 1000 nm (De Brito et al., 2019), entretanto, dependendo do uso pretendido há exigências mais rigorosas com relação ao tamanho, principalmente quando se almeja utilização biológica (Chen et al., 2019). Porém, se tratando de nanoesferas para aplicação no biodiesel, não foram encontrados relatos que determinem um tamanho ideal. Chen e Wang (2019) produziram nanoesferas de atrazina utilizando o polímero poli(ácido lático co-glicólico) e obtiveram tamanhos de partícula entre 204 e 520 nm, o que demonstra que nossos resultados estão de acordo com a literatura.

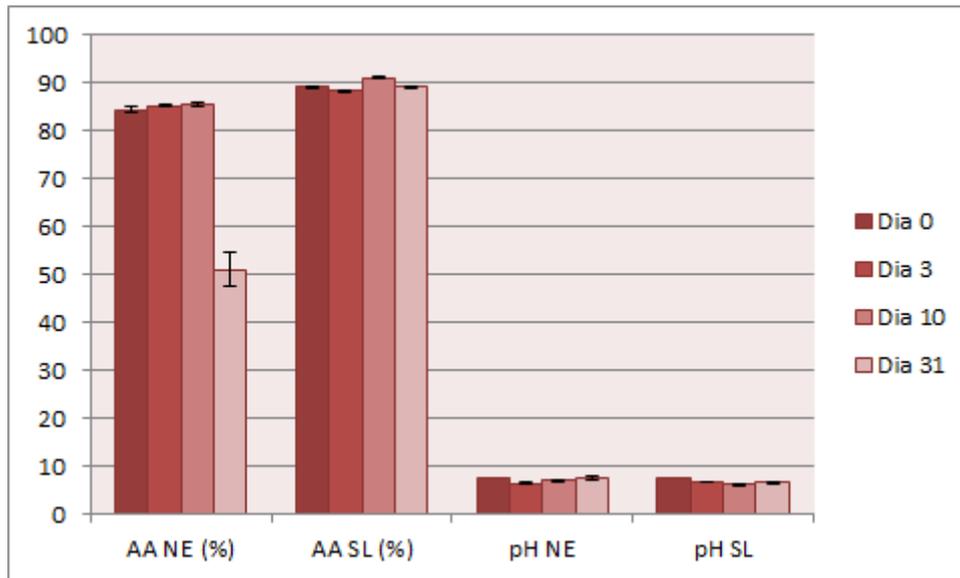
O índice de polidispersão varia de 0 a 1, sendo que valores próximos a 0 indicam homogeneidade da dispersão e valores próximos a 1 indicam que a dispersão é heterogênea (Guimarães, 2019). De acordo com a tabela 1, os valores para o IPD foram inferiores a 0,200, um bom indicativo da homogeneidade do sistema, o que reflete na estabilidade do mesmo, impedindo a formação de micropartículas e precipitados via flocculação (Cazo et al., 2012).

Quanto a eficiência da encapsulação, Subedi, Shrestha e Shakya (2016) notaram que esta depende de diversos fatores, entre os quais a concentração do polímero, interação entre o polímero e o ativo, taxa de agitação, concentração do surfactante e temperatura. A eficiência da encapsulação obtida neste trabalho foi de 64,33%. Quando se compara a antioxidantes com estrutura química semelhante, como o resveratrol, eficiências de 55% são observadas, sugerindo eficiência relativa satisfatória (Kamath et al., 2014). Salienta-se que encapsulações desta ordem eram esperadas, visto que a técnica de emulsão simples seguida de evaporação do solvente é moderadamente eficiente no aprisionamento de substâncias solúveis em água, como é o caso do TBHQ (Subedi, Shrestha e Shakya, 2016).

Os resultados obtidos no teste de estabilidade em estufa apresentaram-se de acordo com o observado por Badri e colaboradores (2017) e Zanetti (2018) no que se refere a ausência de variação significativa no tamanho e IPD das NE, o que sugere que estas se mantiveram estáveis durante o período estudado. Foram detectadas mudanças significativas no pH, evoluindo de um pH de 6,20 até

7,63 durante o período estudado. Caso houvesse degradação da PCL via hidrólise dos grupos éster do polímero ocasionaria a acidificação do meio, devido à formação de grupos carboxílicos (Zenetti, 2018), o que não foi observado. Dessa forma, as mudanças observadas no pH podem estar vinculadas a liberação e/ou degradação do TBHQ, conforme o ilustrado na Tabela 2 e a figura 3, que evidenciam que o pH do TBHQ quando pouco exposto à temperatura apresenta valores superiores a 7.

Figura 3 - Comparação dos ensaios de atividade antioxidante (%) e pH, para as NE e a solução aquosa de TBHQ, durante 31 dias.



Outra relação que está ligada ao pH é o potencial zeta, que segundo Zenetti (2018), mudanças significativas no pH podem afetar o potencial zeta. Este fenômeno foi observado pois tanto o pH quanto o potencial zeta apresentaram variações significativas estatisticamente entre o dia 0 e 31.

Na tabela 2 são apresentados os resultados de atividade antioxidante, teor de TBHQ e pH para a solução aquosa de TBHQ.

Tabela 2. Resultados do ensaio de estabilidade em estufa da Solução de TBHQ no período de 31 dias

ANÁLISES	DIAS			
	0	3	10	31
AA (%)	89,1±0,2	88,3±0,1*	91,0±0,2*	89,1±0,1
Quantificação(mg)	104,2	81,0±3,3*	76,4±1,3*	78,1±2,2*
pH	7,73	6,65±0,14*	6,13±0,17*	6,71±0,21*

*houve diferença estatística quando comparado ao dia 0.

Pode-se destacar que o pH da solução sofreu alterações significativas entre o dia inicial e o final do estudo, o que indica uma degradação do TBHQ, corroborando com os ensaios de teor de TBHQ na solução aquosa. Entretanto este fenômeno não foi suficiente para influenciar nas altas taxas de AA do TBHQ (~90%), o que revela a elevada eficiência deste composto na inibição da oxidação.

Quando compara-se os resultados dos mesmos ensaios da solução e NE de TBHQ, vide figura 3, pode-se sugerir não há liberação significativa de TBHQ pelas NE, devido a característica do polímero (Wagh, Gawali e Naik, 2016), visto que a AA apresentada nestes 31 dias pode ser atribuída a quantidade TBHQ que não foi encapsulado no processo de produção das NE, cerca de 32,75mg. Contudo, é possível verificar que assim como na solução de TBHQ, a quantidade de TBHQ vem diminuindo ao longo do tempo, indicando que em ensaios mais duradouros o TBHQ livre será consumido e então o ativo poderá ser liberado. Há relatos na literatura indicando a liberação do ativo em até 1 ano quando a PCL é o polímero empregado no desenvolvimento das NE (Wagh, Gawali e Naik, 2016). Assim nesse recorte temporal, a solução de TBHQ leva vantagem sobre a solução de NE com TBHQ.

A adição das NE de TBHQ ao biodiesel resultou em uma diminuição no tempo de indução (TI) do mesmo, uma vez que o biodiesel puro apresentou TI de 5,88±0,15 horas, enquanto o biodiesel contendo NE apresentou TI de 4,77±0,04 horas, o que sugere que o polímero possa ter apresentado ação pró-oxidante, além do antioxidante não ter sido liberado durante a realização do teste, conforme relatado nos ensaios de estufa. Entretanto, a análise estatística, revelou que não houve diferença significativa entre o TI do biodiesel puro e do biodiesel com NE, o que aponta a não liberação do ativo no meio, pois como relatado por Zhou, Xiong e Lio (2017) um TI de 3,01h, no caso do biodiesel puro, para 22,30 h com a adição de 250 ppm de TBHQ, demonstrando a alta eficiência deste antioxidante em retardar a oxidação do biodiesel.

De qualquer modo, o biodiesel puro e o biodiesel com NE não atenderam ao limite estabelecido pela ANP que atualmente é de 12 horas (ANP, 2019). Como a liberação de NE de PCL são relativamente demoradas, ensaios de estabilidade à oxidação do biodiesel devem ser realizadas após vários dias a incorporação da NE de TBHQ no biodiesel.

9 CONCLUSÃO

O método de emulsificação-evaporação do solvente mostrou-se eficiente para a produção de nanoesferas de PCL contendo TBHQ com EE de 64,33%. As nanopartículas obtidas apresentaram características apropriadas quanto ao diâmetro médio, IPD e potencial Zeta. Após 31 dias em estufa, as características físico-químicas das NE apresentaram variações significativas, principalmente pH e potencial zeta. A solução aquosa de TBHQ apresentou alta estabilidade durante o período estudado, sendo que a AA se manteve próxima de 90%. O efeito das NE no biodiesel não foi perceptível, visto que o tempo de indução foi semelhante ao biodiesel sem a adição das mesmas. Em uma visão geral existe uma real possibilidade de emprego de NE na área de biocombustíveis, mas com vários parâmetros ainda a serem estudados.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao CNPq pelo auxílio financeiro, a Universidade Federal da Fronteira Sul e Universidade Estadual do Centro-Oeste por disponibilizarem os laboratórios e equipamentos e ao Grupo de Pesquisa em Energias Renováveis e Sustentabilidade da UFFS-*Campus Realeza*.

REFERÊNCIAS

Aydin, D. e Kizilel, S. Water-in-Water Emulsion Based Synthesis of Hydrogel Nanospheres with Tunable Release Kinetics. **JOM**, Vol. 69, No. 7, 2017.

Badri, W. et al. Effect of process and formulation parameters on polycaprolactone nanoparticles prepared by solvent displacement. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 2016.

Crucho, C. I. C. e Barros, M. T. Polymeric nanoparticles: A study on the preparation variables and characterization methods. **Materials Science and Engineering C** 80 (2017) 771–784, 2017.

SOUSA, Cleyton Marcos de M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 351-355, Apr. 2007

Gallina, André Lazarin et al. A corrosão do aço inoxidável austenítico 304 em biodiesel. **R. Esc. Minas**, Ouro Preto, 63(1): 071-075, jan. mar. 2010

BADRI, Waisudin et al. Polycaprolactone based nanoparticles loaded with indomethacin for anti-inflammatory therapy: from preparation to ex vivo study. **Pharmaceutical Research**, v. 34, n. 9, p. 1773-1783, 2017.

ZANETTI, Micheli et al. Production and characterization of nanocapsules of geranyl cinnamate and its evaluation as possible antimicrobial additive. 2018.

VEIGA, Mariana et al. Antioxidant-loaded nanocarriers for drinks. In: **Nanotechnology in the Beverage Industry**. Elsevier, 2020. p. 337-372.

PAUL, Debjyoti; DEY, Tanmoy K.; DHAR, Pubali. Nanoformulation and administration of PUFA-rich systems for applications in modern healthcare. In: **Nanostructures for Novel Therapy**. Elsevier, 2017. p. 165-200.

SENGUPTA, Avery et al. Conjugated linolenic acid nanoparticles inhibit hypercholesterolemia induced by feeding a high-fat diet in male albino rats. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 458-464, 2015.

JOHN, Ewerton Chaves; SERIGATI, Felipe; POSSAMAI, Roberta. Brasil pode sofrer crise de abastecimento. **AgroANALYSIS**, v. 39, n. 5, p. 24-26, 2019.

RIBEIRO, Vinícius Souza. Mercado do biodiesel no Brasil: uma análise da produção, desenvolvimento tecnológico e objetivos sociais do PNPB. **DRd-Desenvolvimento Regional em debate**, v. 9, p. 18-41, 2019.

MISHRA, Vijay Kumar; GOSWAMI, Rachna. A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, v. 9, n. 2, p. 273-289, 2018.

SCHAUMLÖFFEL, Livia de Souza et al. A Chemometric-Assisted Voltammetric Method for Simultaneous Determination of Four Antioxidants in Biodiesel Samples. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 1, p. 412-418, 2019.

GUIMARÃES, Bianca Pontes et al. DESENVOLVIMENTO DE MICROPARTÍCULAS POLIMÉRICAS CONTENDO NEOMICINA E BACITRACINA. **Revista Journal of Health-ISSN 2178-3594**, v. 1, 2019.

CAZO, Nayara A. et al. Nanopartículas de poli- ϵ -caprolactona carregadas com hidrocortisona: preparação usando planejamento fatorial e sua avaliação. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 4, n. 2, 2012.

DA SYLVIO VIEIRA, Alexandre Sylvio Vieira et al. Análise técnico-social da produção de biodiesel no Brasil e no desenvolvimento agrícola do norte de Minas Gerais. **DRd-Desenvolvimento Regional em debate**, v. 10, p. 789-809, 2020.

CNPE. Resolução CNPE n° 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Conselho Nacional de Política Energética. Brasília: Diário Oficial da União. 2018.

ANP. Resolução ANP n° 798/2019. altera a Resolução ANP n° 45/2014, que estabelece as especificações de qualidade de biodiesel, para determinar a obrigatoriedade da aditivação do biodiesel com antioxidante e estabelecer novolimites de especificação da característica estabilidade à oxidação. Agência Nacional de petróleo, gás Natural e biocombustíveis. 2019. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2019/agosto&item=ranp-798-2019>

DE BRITO, Anna Emmanuela Medeiros et al. Poly (lactic-co-glycolic acid) nanospheres allow for high l-asparaginase encapsulation yield and activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 98, p. 524-534, 2019.

CHEN, Xiangjun et al. Tunable synthesis of pH-responsive biodegradable ZnO nanospheres assembled from ultrasmall particles for cancer chemotherapy. **Chemical Engineering Journal**, v. 371, p. 443-451, 2019.

SUBEDI, Gunjan; SHRESTHA, Ashwinee Kumar; SHAKYA, Shailendra. Study of effect of different factors in formulation of micro and nanospheres with solvent evaporation technique. **Open Pharmaceutical Sciences Journal**, v. 3, n. 1, 2016.

KAMATH, Manjunath Srinivas et al. Polycaprolactone scaffold engineered for sustained release of resveratrol: therapeutic enhancement in bone tissue engineering. **International journal of nanomedicine**, v. 9, p. 183, 2014.

WAGH, Pankaj; GAWALI, Amol; NAIK, Jitendra. Development of ketoprofen loaded micro-/nanospheres using different polymers. **Current Nanomaterials**, v. 1, n. 3, p. 207-214, 2016.

CHEN, Xiao-ting; WANG, Tongxin. Preparation and characterization of atrazine-loaded biodegradable PLGA nanospheres. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 18, n. 5, p. 1035-1041, 2019.

ZHOU, Jian; XIONG, Yun; LIU, Xiao. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. **Fuel**, v. 188, p. 61-68, 2017.

DUREJA, Anamika Gupta; DHIMAN, Kunal. Free radical scavenging potential and total phenolic and flavonoid content of *Ziziphus mauritiana* and *Ziziphus nummularia* fruit extracts. **International Journal of Green Pharmacy (IJGP)**, v. 6, n. 3, 2012.