AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE RESÍDUOS DE UVA COMO ADITIVO PARA O BIODIESEL

Gabriel Felipe Rohling[1], Josiane de Almeida Freire[2], Vitória dos Santos Cezar[2], Othavio Henrique Maier Giacomet[2], Fernanda Oliveria Lima[2], Letiére Cabreira Soares[2]

[1]Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, Brasil (rohling22@gmail.com)
[2]Universidade Federal da Fronteira Sul, Realeza, Brasil

Resumo: O biodiesel apresenta baixa estabilidade oxidativa, exigindo o uso de antioxidantes. Este estudo avaliou o potencial antioxidante de extratos metanólicos de resíduos de uva e sua eficiência no biodiesel. Os extratos foram obtidos por extração a frio e por ultrassom, variando concentração e tempo. A atividade antioxidante foi avaliada pelo método DPPH. O extrato de maior atividade elevou o tempo de indução do biodiesel em 41,5%, demonstrando o potencial do resíduo de uva como aditivo antioxidante natural.

Palavras-chave: Estabilidade oxidativa; antioxidantes naturais; compostos fenólicos; biocombustível; viticultura.

INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo atualmente provém dos combustíveis fósseis cuja combustão é responsável pela emissão de gases de efeito estufa e pela aceleração do aquecimento global. (Adekunle et al., 2020; Riyadi et al.,2023; Moradi, Saidi e Najafabadi, 2021). Diante desse cenário, torna-se imperativa a busca por fontes de energia renováveis e o desenvolvimento de tecnologias capazes de atender à crescente demanda energética de forma sustentável (Kiehbadroudinezhad et al., 2023; Mukhtar et al.,2022). Nesse sentido, a produção de energia a partir de matérias-primas renováveis pode contribuir para a substituição dos combustíveis fósseis e para o desenvolvimento sustentável (Athar e Zaidi, 2020; Mukhtar et al.,2022).

Os biocombustíveis, obtidos a partir da biomassa, são fontes de energias renováveis e sustentáveis que podem substituir os combustíveis de origem fóssil (Guedes, Santos e Santos, 2021). Dentre eles, destaca-se o biodiesel, que pode substituir o diesel fóssil e apresenta vantagens como baixa toxicidade, alta biodegradabilidade e redução na emissão de poluentes como monóxido de carbono e hidrocarbonetos (Mathew et al., 2021; Helmi et al.,2022; Moradi, Saidi, Najafabadi, 2021). O biodiesel é composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, produzido por transesterificação de triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais (Mathew et al., 2021; Adekunle et al., 2020).

No entanto, devido às características químicas de sua matéria-prima, o biodiesel apresenta menor estabilidade oxidativa em comparação ao diesel fóssil (Yaakob et al., 2014), o que pode comprometer sua qualidade e viabilidade econômica.

A degradação oxidativa ocorre principalmente pela auto-oxidação, a qual é a reação de radicais livres presentes no biodiesel com o oxigênio atmosférico, além de outros mecanismos como foto-oxidação e oxidação térmica, sendo influenciada por fatores como exposição ao ar, luz, umidade e calor (Schlindwein, 2017; Varatharajan e Pushparani, 2018).

Para contornar esse problema, a principal estratégia adotada é a adição de antioxidantes, compostos que retardam ou inibem o processo de auto-oxidação (Varatharajan e Pushparani, 2018). Os antioxidantes fenólicos sintéticos são amplamente utilizados na indústria, porém seu uso prolongado pode trazes impactos negativos à saúde humana (Souza et al., 2021; Amram, Bello e Ruslan, 2022). Diante disso, os antioxidantes naturais emergem como alternativa viável, por serem de origem renovável, menos prejudiciais à saúde e potencialmente capazes de retardar a oxidação lipídica (Massarolo et al., 2017).

Nesse contexto, os resíduos do processamento da uva, os quais são ricos em compostos fenólicos de reconhecida atividade antioxidante, surgem como alternativa promissora, renovável e de baixo custos para o desenvolvimento de aditivos naturais para o biodiesel. No entanto, sua aplicação específica para esse fim ainda é pouco explorada na literatura. Portanto, este estudo objetivou avaliar o potencial antioxidante de extratos de resíduo de uva e sua

eficiência na melhoria da estabilidade oxidativa do biodiesel.

MATERIAL E MÉTODOS

Os resíduos de uva, compostos por sementes, casca e caule, foram coletados junto a um agricultor familiar no município de Ampére, região sudoeste do estado do Paraná, Brasil. Após a coleta, os resíduos foram secos em estufa a 40 °C e submetido a um processo de prensagem a quente (100 °C) para remoção do óleo presente nas sementes. O resíduo prensado foi então utilizado para extração dos compostos antioxidantes.

A extração dos compostos antioxidante foi realizada a partir da produção de extratos pelo método de extração à frio e com auxílio de ultrassom utilizando metanol como solvente extrator. As variáveis experimentais utilizadas foram o tempo de extração (15, 30 e 45 minutos) e a concentração (500, 750 e 1000 ppm). Posteriormente, realizou-se a determinação do potencial antioxidante *in vitro* dos extratos pelo método de captura do radical livre DPPH, conforme descrito por Oleinik et al. (2022) com algumas adaptações. Para isso, utilizou-se uma solução etanólica 0,1 mmol/L de DPPH e posteriormente diluída em etanol por um fator de 10. A determinação foi realizada com a adição de 2,7 mL de solução de DPPH em 0,3 mL dos extratos. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras em branco, contendo apenas o solvente. Por fim, as amostras foram deixadas em repouso por 30 minutos e posteriormente analisadas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 515 nm. A capacidade antioxidante foi determinada pela equação 1, onde $A_{controle}$ é a absorbância da solução de DPPH sem amostra e $A_{amostra}$ é a absorbância da amostra com DPPH.

$$AA(\%) = \frac{(Acontrole - Aamostra)}{(Acontrole)} \times 100 \quad (1)$$

Na sequência deu-se a etapa de síntese do biodiesel, de acordo com a metodologia adaptada de Geris, 2007. Para isso, uma solução de metóxido de potássio foi preparada com a concentração de 1% de catalisador. Em um balão de fundo chato foi adicionado óleo de soja, e aquecido a 45 °C. Em seguida adiciona-se o metóxido de potássio sobre o óleo e a mistura reacional permaneceu por 60 minutos a 45 °C sob agitação constante. Ao final, a mistura reacional foi transferida para permitir a decantação do glicerol e posterior etapas de lavagens.

Em seguida, o extrato com melhor atividade antioxidante foi selecionado para avaliação da estabilidade oxidativa no biodiesel a partir do método do Rancimat, seguindo as normas EN14112. O grupo controle também foi submetido para fins de comparação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1, apresenta a atividade antioxidante dos extratos a frio produzido utilizando metanol como solvente extrator.

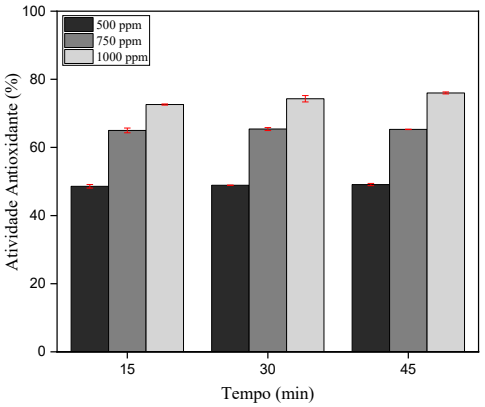


Figura 1. Atividade antioxidantes dos extratos à frio.

O potencial antioxidante do extrato produzido à frio do resíduo de uva utilizando metanol foi avaliado em diferentes concentrações e tempos de extração, conforme demonstrado na figura 1. Os resultados revelam que a capacidade antioxidante é fortemente influenciada pela concentração do extrato, exibindo um crescimento conforme ocorre o aumento da concentração. Para todos os tempos analisados, observa-se valores ligeiramente diferentes, porém não significativos. Na menor concentração testada, a atividade antioxidante apresentou valores entre 48,6 à 49,1%, e ao elevar a concentração para 750 ppm, verificamos um salto expressivo na capacidade antioxidante, atingindo patamares de até 65%. O valor máximo de captura do radical DPPH foi observado na concentração de 1000 ppm, na qual o extrato foi capaz de inibir até 76% dos radicais livres.

Por outro lado, quando avaliamos o impacto do tempo de reação, constatamos que o perfil cinético do extrato atinge o equilíbrio logo nos primeiros minutos. Aos 15 minutos, os extratos alcançaram seu máximo de atividade em função do tempo.

O equilíbrio precoce da atividade antioxidante observado a partir de 15 minutos sugere que a difusão dos solutos da matriz sólida para o solvente ocorre de forma rápida, estabilizando-se em um curto período de contato. Esse comportamento é consistente com o descrito por Pinelo, Sineiro e Núñez (2006), que observaram que a difusão interna do soluto dentro da matriz sólida é a etapa limitante do processo de transferência de massa em extrações sólido-líquido.

Apesar disso, ao avaliar a capacidade de captura do radical DPPH diretamente em termos percentuais, e

tomando como base os critérios de classificação propostos por Sousa et al. (2011), verifica-se que o extrato do resíduo transita entre os três níveis de potencial antioxidante dependendo da concentração utilizada. Na menor concentração testada, o extrato exibiu um percentual de captura ligeiramente inferior a 50%, enquadrando-se como de fraco potencial antioxidante. Contudo, elevando a concentração, a capacidade de captura subiu para a faixa entre 50% e 70%, torna-se um extrato de médio potencial. Por fim, na maior concentração avaliado, o extrato superou os 70% de captura de radicais livres em todos os tempos, sendo classificado como forte poder antioxidante (Sousa et al., 2011).

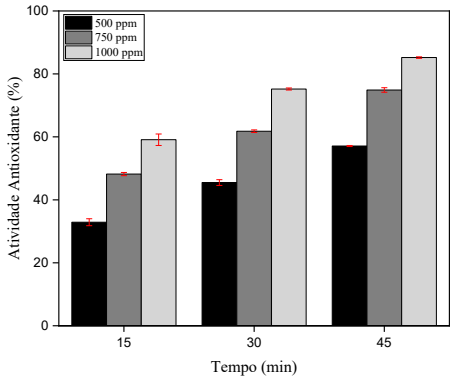


Figura 2. Atividade antioxidantes dos extratos por ultrassom.

O potencial antioxidante do extrato de resíduo de uva obtido via extração assistida por ultrassom revelou um comportamento distinto do observado na extração a frio (Figura 2). Os resultados indicam que a capacidade antioxidante foi influenciada tanto pela concentração do extrato quanto pelo tempo de extração. Esse aumento contínuo ao longo do tempo indica uma maior eficiência do processo de extração quando utilizado o ultrassom.

Além disso, o uso do ultrassom permitiu um aumento substancial na qualidade do extrato em termos de captura do radical DPPH. Neste caso, os extratos com maiores atividade foram os de maiores concentrações, sendo 59,1% para 15 minutos, 75,2% para 30 minutos e 85,2% para 45 minutos. Isso demonstra, de acordo com a classificação de Sousa et al. (2011), que a extração assistida por ultrassom melhorou substancialmente a qualidade dos extratos.

Tendo em vista, o potencial antioxidante observado para os extratos nas diferentes variáveis e métodos de extração, optamos por selecionar o extrato com maior percentual antioxidante para a análise estabilidade oxidativa no biodiesel pelo método rancimat. Portanto, o extrato selecionado foi aquele quando utilizado o método de extração por ultrassom, 45 minutos de tempo de extração e 1000 ppm, denominado como M45-1000. Os resultados da análise de estabilidade oxidativa é demonstra na Tabela 1.

Tabela 1. Tempo de indução pelo método Rancimat.

Amostra	Tempo de indução (h)
M45-1000	5,50 ± 0,14
Branco	3,89 ± 0,08

A análise da estabilidade oxidativa revelou que a adição do extrato do resíduo de uva promoveu um incremento notável na resistência do biodiesel à oxidação quando comparado à amostra controle (Tabela 1). O biodiesel sem aditivação apresentou um tempo de indução de 3,89 horas, enquanto aditivação do biodiesel com o extrato elevou o tempo de indução para 5,50 horas, representando um aumento de aproximadamente 41,5% na estabilidade oxidativa do biodiesel. Tal comportamento demonstra o potencial antioxidante dos compostos bioativos presentes no resíduo da uva em atuar como antioxidantes para o biodiesel.

O incremento de 41,5% no tempo de indução obtido com o extrato M45-1000 é comparável ao relatado por outros estudos que empregaram antioxidantes naturais em biodiesel. Cisneros et al. (2024) observaram um aumento de 39% no tempo de indução ao utilizar extratos do bagaço de uva em óleo de uva, o que se assemelha a este estudo tanto em percentual de incremento, quanto na matéria prima utilizada. Esses dados reforçam a potencialidade do atual resíduo frente a outra matriz natural semelhante já estudada, ainda que, isoladamente, não tenha sido suficiente para atender o limite regulatório da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), sem o uso de concentrações elevadas ou de combinações sinérgicas.

Nesse sentido, a não conformidade com o limite mínimo de 13 horas estabelecido pela ANP, não invalida o potencial do resíduo de uva como aditivo, mas aponta para a necessidade de estratégias complementares. Uma abordagem promissora seria a combinação do extrato natural com antioxidantes sintéticos em doses reduzidas, explorando possíveis efeitos sinérgicos que permitam alcançar a estabilidade regulatória com menor quantidade de cada componente, reduzindo assim os riscos toxicológicos associados ao uso exclusivo de sintéticos. Alternativamente, a concentração ou purificação dos compostos fenólicos no extrato bruto poderia aumentar sua eficácia antioxidante.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o extrato metanólico obtido a frio do resíduo de uva

apresenta uma capacidade antioxidante fortemente influenciada pela concentração. Além disso, a estabilização do sistema nos primeiros minutos sugere que houve uma saturação precoce do solvente, possivelmente a uma elevada carga de sólidos utilizada. De acordo com a classificação percentual, o extrato transitou de um potencial fraco para um forte poder antioxidante na concentração de 1000 ppm, alcançando até 76% de inibição.

A aplicação do extrato obtido por ultrassom nas condições selecionadas, mostrou uma atividade antioxidante no biodiesel, promovendo um aumento de aproximadamente 41,5% no tempo de indução do biodiesel quando comparado ao controle. Embora o valor obtido tenha ficado abaixo dos limites mínimos exigidos pelas normativas vigentes para fins comerciais, os dados consolidam e validam o uso do resíduo de uva como uma alternativa promissora e sustentável para o desenvolvimento de aditivos naturais.

Portanto, diante da necessidade de novos aditivos antioxidantes para retardar a oxidação do biodiesel e da escassez de pesquisas com resíduo de uva nesse contexto, este estudo cumpriu com o objetivo de investigar e avaliar o potencial e a eficiência antioxidantes desse subproduto no biocombustível. Os resultados obtidos confirmam a relevância da aplicação para tais fins, abrindo caminhos para o reaproveitamento desse resíduo com alto valor agregado para o setor de energia renováveis.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Universidade da Fronteira Sul pela disponibilidade do espaço para realização deste estudo e ao CNPq pelo financiamento através da bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

ADEKUNLE, A. S. et al. Biodiesel potential of used vegetable oils transesterified with biological catalysts. Energy Reports, v. 6, p. 2861–2871, 2020.

AMRAN, Nurul Aini; BELLO, Usman; RUSLAN, Muhammad Syafiq Hazwan. The role of antioxidants in improving biodiesel's oxidative stability, poor cold flow properties, and the effects of the duo on engine performance: A review. Heliyon, v. 8, p. e09846, 2022.

ATHAR, M.; ZAIDI, S. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, p. 104523, 2020.

CISNEROS, Miluska et al. The effectiveness of extracts of spent grape pomaces in improving the oxidative stability of grapeseed oil. Applied Sciences, v. 14, n. 22, p. 10184, 2024.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. D.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. D. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química. Química Nova, v. 30, p. 1369-1373, 2007.

HELMI, M. et al. Converting waste cooking oil into biodiesel using phosphomolybdic acid/clinoptilolite as an innovative green catalyst via electrolysis procedure; optimization by response surface methodology (RSM). Fuel Processing Technology, v. 225, p. 107062, 2022.

KIEHBADROUDINEZHAD, M. et al. The role of biofuels for sustainable MicrogridsF: A path towards carbon neutrality and the green economy. Heliyon, v. 9, p. e13407, 2023.

MASSAROLO, Kelly Cristina et al. The impact of Rhizopus oryzae cultivation on rice bran: Gamma-oryzanol recovery and its antioxidant properties. Food Chemistry, v. 228, p. 43-49, 2017.

MATHEW, G. M. et al. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. Science of The Total Environment, v. 794, p. 148751, 2021.

MORADI, P.; SAIDI, M.; NAJAFABADI, A. T. Biodiesel production via esterification of oleic acid as a representative of free fatty acid using electrolysis technique as a novel approach: Non-catalytic and catalytic conversion. Process Safety and Environmental Protection, v. 147, p. 684–692, 2021.

OLEINIK, Giovanna et al. In vitro antioxidant extracts evaluation from the residue of the Hevea brasiliensis seed. Scientific Reports, v. 12, p. 480, 2022.

PINELO, Manuel; SINEIRO, Jorge; NÚÑEZ, María José. Mass transfer during continuous solid–liquid extraction of antioxidants from grape byproducts. Journal of Food Engineering, v. 77, p. 57-63, 2006.

RIYADI, Tri WB et al. Biodiesel for HCCI engine: prospects and challenges of sustainability biodiesel for energy transition. Results in Engineering, v. 18, p. 100916, 2023.

SCHLINDWEIN, Claudia et al. Ação de antioxidantes naturais na estabilidade oxidativa do biodiesel. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 21, p. 30-39, 2017.

SOUSA, M. S. B.; VIEIRA, L. M.; LIMA, A. Brazilian Journal of Food Technology, v. 14, p. 202-210, 2011.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel

fuels. Renewable and sustainable energy reviews, v. 82, p. 2017-2028, 2018.