

HESPIRIDINA E DIOSMINA COMO ANTIOXIDANTES NATURAIS PARA BIODIESEL.

Magno Vinicius de Paula, Everson do Prado Bancezk, André Lazarin Gallina¹

¹Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO)

Palavras-chave

Flavonoides, Estabilidade Oxidativa, Biocombustível.

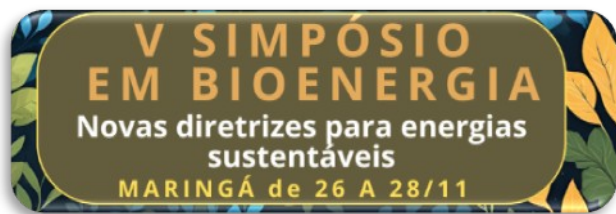
Resumo

A hespiridina e a diosmina, são flavonoides extraídos de frutas cítricas e tem potencial para diminuir o processo de oxidação, sendo estudadas mais no campo da medicina, demonstraram potencial ampliado como antioxidantes, visto isso, este trabalho busca viabilizar e testar o uso dos mesmos como antioxidantes para biodiesel, sendo extraídos de produtos naturais poder ser um substituto dos antioxidantes sintéticos, até atualmente utilizados, visto que, o principal problema do biodiesel é a estabilidade oxidativa, com os resultados promissores da hespiridina e diosmina, justamente na parte de diminuir a oxidação elas se tornam viáveis para serem utilizadas na estabilização oxidativa do biodiesel, para caracterização dos compostos será por meio das técnicas de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Índice de Acidez e Índice de Peróxidos, Estabilidade Oxidativa por Rancimat, Espectroscopia UV-Vis, Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), e com isso, busca-se entender o comportamento da hespiridina e diosmina e concluir se elas foram eficazes na estabilidade oxidativa e se em comparação os sintéticos obtiveram resultados satisfatórios.

Introdução

O biodiesel possui um papel muito importante na matriz energética brasileira, sendo um biocombustível renovável produzido principalmente a partir de óleos vegetais, extraídos por exemplo de soja e gordura de animais (CNA, 2021). Em 2023 o Brasil produziu cerca de 7,5 milhões de metros cúbicos de biodiesel, com cerca de 70% dessa produção sendo utilizado a soja como matéria prima. O uso do biodiesel contribui de forma significativa para a redução das emissões de gases de efeito estufa, promovendo uma matriz energética mais limpa e sustentável (CNA, 2021). Com o aumento da demanda por combustíveis renováveis, aumentou se a demanda do desenvolvimento de novas alternativas cada vez mais sustentáveis, como o biodiesel que vem como alternativa cada vez mais promissora para diminuir o uso do diesel fóssil. No entanto, como qualquer composto, o biodiesel tem limitações técnicas, sendo a mais preocupante a baixa estabilidade à oxidação, que pode comprometer a qualidade durante o armazenamento (KNOTHE, 2007). Para que a oxidação seja minimizada ou extinguida são utilizados em larga escala, antioxidantes sintéticos, mas que possuem algumas restrições do ponto de vista ambientais e toxicológicos (SILVA et al., 2020). Diversos estudos têm investigado o uso de compostos naturais com atividade antioxidante como alternativa aos aditivos sintéticos.

Autores como Bastos (2017) e Silva et al. (2020) demonstraram o potencial de extratos vegetais, taninos e compostos fenólicos oriundos de resíduos agroindustriais como agentes antioxidantes para biodiesel. Por exemplo, extratos de alecrim, chá verde, cravo-da-índia e resíduos de uva têm apresentado bons resultados na estabilização oxidativa do combustível, promovendo não apenas maior segurança toxicológica, mas também ganhos ambientais por aproveitamento de biomassa descartada, assim como os exemplos citados a hespiridina e a diosmina, também extraídas de frutas cítricas, contribui para o meio ambiente.



Existem alguns compostos pouco explorados como a hesperidina e a diosmina, como antioxidantes naturais. Estes compostos são extraídos principalmente de frutas cítricas, sendo assim uma alternativa ecologicamente correta (GONÇALVES e LIMA, 2019). Os presentes compostos apresentam reconhecida atividade antioxidante e podem contribuir para melhorar a estabilidade de biodiesel.

O potencial antioxidante tem sido objeto de diversos estudos científicos, com resultados promissores para aplicação na estabilização oxidativa de combustíveis renováveis como o biodiesel. A hesperidina, por exemplo, apresenta capacidade comprovada de neutralizar espécies reativas de oxigênio (ROS) e de modular enzimas antioxidantes, como superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e glutathione peroxidase (GPx) (GONÇALVES; LIMA, 2019).

Segundo Selvaraj e Pugalandi (2010), a administração dessa substância em modelos animais resultou na redução da peroxidação lipídica e no aumento da atividade dessas enzimas, evidenciando sua eficácia antioxidante. Bouasla et al. (2017) também destacaram seu efeito protetor frente à toxicidade induzida por metais, atribuindo-lhe propriedades quelantes.

A diosmina, por sua vez, também tem sido investigada pela ação antioxidante. Fernandes et al. (2019) identificaram, em revisão integrativa, que o uso desta substância está associado à elevação da atividade de catalase e SOD, além da redução dos níveis de malondialdeído (MDA), um marcador de estresse oxidativo. Em contextos clínicos simulados, como nos estudos de Vieira (2018), a administração da diosmina resultou em menor dano oxidativo ao tecido cardíaco e menor ocorrência de apoptose celular.

A capacidade desses compostos em prevenir processos oxidativos sugere que podem atuar de forma eficaz como aditivos naturais no biodiesel. Além do efeito protetor, o uso de flavonoides extraídos de resíduos cítricos promove a reutilização de biomassa descartada, agregando valor econômico e ambiental ao processo, em substituição aos antioxidantes sintéticos tradicionais como BHT e TBHQ. (SELVARAJ; PUGALENDI, 2010)

Material e métodos

Obtenção dos antioxidantes

A hesperidina e a diosmina serão adquiridas em grau analítico. Ambas são compostos flavonoides de baixa solubilidade em solventes apolares, apresentando maior solubilidade em soluções hidroalcoólicas e metanólicas.

Assim, antes da adição ao biodiesel, os compostos serão previamente solubilizados em metanol anidro, em concentrações entre 500 e 1000 ppm, garantindo completa dispersão e evitando precipitação durante o processo.

Essa escolha se baseia no estudo de Boschen et al. (2019), que otimizou a incorporação de antioxidantes naturais durante a etapa de transesterificação, utilizando solvente metanólico e catalisador básico. O mesmo princípio será aplicado, aproveitando o meio reacional metanólico para dispersar a hesperidina e a diosmina, reduzindo etapas adicionais e aumentando a eficiência de incorporação.

Produção do biodiesel

O biodiesel será obtido pela reação de transesterificação alcalina de óleo de soja refinado, utilizando metanol e hidróxido de potássio (KOH) como catalisador, na proporção molar óleo:metanol:catalisador de 1:6:0,01.



A reação será conduzida a 60 °C sob agitação magnética por 60 minutos. Após a separação por decantação, a glicerina será removida e o biodiesel bruto purificado conforme protocolo da ANP (Resolução nº 45/2014).

Adição do antioxidante ao biodiesel

Durante a produção, os antioxidantes naturais (hesperidina e diosmina) serão adicionados no início da etapa de transesterificação, conforme proposto por Boschen et al. (2019), permitindo melhor integração molecular e evitando perdas por evaporação, e que a solubilização dos antioxidantes seja mais efetivo visto que os compostos são solúveis no metanol. O biodiesel será lavado com solução aquosa de NaCl 5% para remover traços de catalisador e glicerina residual. Em seguida, será seco com sulfato de magnésio anidro (MgSO_4) e filtrado.

A pureza será verificada por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e cromatografia gasosa (GC-MS).al.

Caracterização Físico Química

A utilização de antioxidantes naturais na estabilização oxidativa do biodiesel tem sido objeto de estudo em diversos trabalhos científicos.

Para avaliar a eficácia desses compostos, diferentes técnicas de caracterização físico-química são utilizadas, permitindo identificar, quantificar e acompanhar a degradação dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) ao longo do tempo.

Para caracterizar os compostos será utilizado as seguintes técnicas: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Índice de Acidez e Índice de Peróxidos, Estabilidade Oxidativa por Rancimat, Espectroscopia UV-Vis, Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), as presentes técnicas contribuirão para validar os experimentos e a eficácia dos antioxidantes naturais.

Resultados e Discussão

Espera-se que com a adição da hesperidina e diosmina aumente de forma considerável a estabilidade oxidativa do biodiesel, com desempenho comparável ou superior aos antioxidantes sintéticos. O uso desses antioxidantes naturais, contribui para a produção de um biodiesel mais sustentável, menos tóxico e com maior valor agregado, além de fomentar o aproveitamento de resíduos agroindustriais. Após analisar os resultados pretendemos apresentá-los em eventos e publicar artigos das análises e resultados obtidos com a pesquisa.

Agradecimentos

Agradeço a UNICENTRO e Capes. A Prefeitura de Porto Barreiro por meio da Secretaria Municipal de Meio Ambiente, Proteção Animal e Sustentabilidade, do Fundo Municipal de Meio Ambiente e das Unidades de Conservação Municipais. Ao grupo de pesquisa InovaBioS, que estão contribuindo para o bom andamento do projeto.

Referências

SILVA, F. M. da et al. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel com antioxidantes naturais**. Revista Brasileira de Energias Renováveis, v. 9, n. 3, p. 104–113, 2020.



- GONÇALVES, R. M.; LIMA, A. S. **Extração de flavonoides de resíduos cítricos: métodos e aplicações.** Química Nova, v. 42, n. 1, p. 108–115, 2019.
- BASTOS, D. H. M. **Compostos fenólicos e atividade antioxidante: uma abordagem molecular.** São Paulo: Manole, 2017.
- KNOTHE, G. **Oxidative stability of biodiesel.** Fuel Processing Technology, v. 88, n. 7, p. 669–677, 2007.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Especificações para o biodiesel: Resolução ANP nº 45/2014.**
- CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL (CNA). **Mercado em foco nº 18: Biodiesel.** Brasília: CNA, 2021. Disponível em: <https://www.cnabrazil.org.br/storage/arquivos/pdf/mercado-em-foco-18-biodiesel.pdf>. Acesso em: 8 maio 2025.
- BOUASLA, A. et al. **Protective effects of hesperidin against lead-induced oxidative stress in the liver of rats.** Environmental Science and Pollution Research, v. 24, p. 15093–15101, 2017.
- FERNANDES, A. S. et al. **Efeitos antioxidantes da diosmina: uma revisão integrativa.** Revista Brasileira de Plantas Medicinais, v. 21, n. 4, p. 460–467, 2019.
- SELVARAJ, D.; PUGALENDI, K. V. **Hesperidin, a citrus flavonoid, decreases oxidative stress in streptozotocin-induced diabetic rats.** Indian Journal of Pharmacology, v. 42, n. 3, p. 152–156, 2010.
- VIEIRA, M. F. **Avaliação do efeito antioxidante da diosmina em modelo experimental de cardiotoxicidade.** Dissertação (Mestrado em Ciências da Saúde) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.
- ASTM D664. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration.** West Conshohocken: ASTM International, 2011.
- ASTM D3703. **Standard Test Method for Peroxide Number of Aviation Turbine Fuels.** West Conshohocken: ASTM International, 2005.
- BOUARROUA, S. et al. **Effect of natural antioxidants on the oxidative stability of biodiesel: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 145, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111064>.
- CHATURVEDI, N. et al. **Bio-based additives for improving oxidative stability of biodiesel: Recent advances and future perspectives.** Fuel, v. 310, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016>