

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LUCAS BORGES MATHEUS

**PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES DE ÓLEO FÚSEL A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E SUA APLICAÇÃO COMO
BIOSURFACTANTE E COMO BIOPLASTIFICANTE EM FILMES DE POLI
(CLORETO DE VINILA)**

ALFENAS/MG

2025

LUCAS BORGES MATHEUS

**PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES DE ÓLEO FÚSEL A PARTIR DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E SUA APLICAÇÃO COMO
BIOSSURFACTANTE E COMO BIOPLASTIFICANTE EM FILMES DE POLI
(CLORETO DE VINILA)**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes

ALFENAS/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Matheus, Lucas Borges.

Produção sustentável de ésteres de óleo fúsel a partir de matérias-primas renováveis e sua aplicação como biossurfactante e como bioplastificante em filmes de poli (cloreto de vinila) / Lucas Borges Matheus. - Alfenas, MG, 2025.

125 f. : il. -

Orientador(a): Adriano Aguiar Mendes.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Lipases. 2. Imobilização. 3. Bioplastificantes. 4. Biossurfactantes. 5. Catálise Enzimática. I. Mendes, Adriano Aguiar, orient. II. Título.

LUCAS BORGES MATHEUS

PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES DE ÓLEO FÚSEL A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E SUA APLICAÇÃO COMO BIOPLASTIFICANTE EM FILMES DE POLI (CLORETO DE VINILA) E BISSURFACTANTE

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Orgânica

Aprovada em: 15 de agosto de 2025.

Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes
Presidente da Banca Examinadora
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Danielle Ferreira Dias
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Julieta Rangel de Oliveira
Instituição: Universidade Estadual de Santa Cruz



Documento assinado eletronicamente por **Adriano Aguiar Mendes, Professor do Magistério Superior**, em 15/08/2025, às 16:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1591917** e o código CRC **5AFA1D0F**.

Dedico esse trabalho à minha mãe, meu pai e aos meus amigos que me acompanharam nessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus. Gostaria de agradecer meus pais, por todo apoio durante esses anos que não foram nada fáceis. Especialmente à minha mãe, Maria, por sempre estar ao meu lado, até mesmo nos dias mais difíceis.

Aos meus amigos que fizeram desta jornada um caminho mais suportável de se trilhar: Raynara, Karen, Giovana, Mayra e Caren (que, mesmo não estando mais presente neste mundo físico, ainda se fez presente em diversos momentos durante esses anos). Não poderia deixar de agradecer ao meu orientador Adriano pelo suporte, companheirismo e carinho. E, por fim, agradecer a mim mesmo, pela perseverança e vontade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da “Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)” e da “Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-graduação da UNIFAL-MG.

Life's a climb, but the view is great
(Cyrus, 2009)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar ésteres de óleo fúsel por meio de uma rota sustentável, utilizando lipases imobilizadas na reação entre ácidos graxos e óleo fúsel. Além disso, buscou-se avaliar a aplicação desses ésteres como bioplastificantes e biossurfactantes. Inicialmente, procedeu-se à imobilização da lipase em suporte orgânico de poli(estireno-divinilbenzeno). Em seguida, aplicou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) para otimização das condições reacionais, considerando temperatura, razão molar Ácido graxo: Óleo fúsel (AG:OF) e concentração de biocatalisador imobilizado. Também foram realizados ensaios para avaliar a influência do tempo para a reação com ácido decanoico, reusos do biocatalisador imobilizado, caracterização estrutural dos ésteres por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), análise de estabilidade térmica dos ésteres por termogravimetria e a verificação do desempenho catalítico das lipases imobilizadas para outros ácidos carboxílicos: ácido octanoico, dodecanoico e ácidos graxos do óleo de palmiste. Além disso, avaliou-se as propriedades emulsificantes dos ésteres, e por fim, aplicou-se os ésteres em filmes de PVC para realizar testes de envelhecimento, migração e volatilidade. A imobilização resultou em carga proteica de $28,9 \pm 2,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, indicando boa afinidade da enzima com o suporte, via ativação interfacial. As condições ótimas determinadas foram: temperatura: $35,5 \text{ }^\circ\text{C}$; razão molar ácido:álcool: 1:3; e concentração de biocatalisador: $25 \text{ \%m} \cdot \text{m}^{-1}$. As conversões do ácido decanoico, no teste de influência do tempo, superaram 80 % e o biocatalisador imobilizado se manteve estável até seis ciclos de reuso. A síntese do éster foi confirmada por RMN de ^{13}C (sinal em 173 ppm) e de ^1H (sinais em 2,3 e 4,1 ppm). O produto apresentou estabilidade térmica de até $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e o biocatalisador imobilizado apresentou uma ampla seletividade para as outras matérias-primas oleaginosas. Nos filmes de PVC, o éster apresentou desempenho inferior como bioplastificante comparado ao plastificante comercial ftalato de dioctila (FDO) nos ensaios de envelhecimento, volatilidade e migração, sugerindo sua aplicação como plastificante secundário. Nos testes de emulsificação, o éster atingiu 82% de eficiência na mistura de leite e óleo de canola, superando surfactantes comerciais e demonstrando potencial como surfactante lipofílico e como agente emulsificante em formulações cosméticas e alimentícias.

Palavras-Chave: Lipases; Imobilização; Ácidos graxos; Óleo fúsel; Bioplastificantes; Biossurfactantes.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize fusel oil esters using a sustainable route, using immobilized lipases as biocatalysts in the reaction between fatty acids and fusel oil. Furthermore, we sought to evaluate the application of these esters as bioplasticizers and biosurfactants. Initially, the lipase was immobilized on an organic poly(styrene-divinylbenzene) support. Subsequently, a Central Composite Rotational Design (CCRD) was applied to optimize the reaction conditions, considering temperature, fatty acid:fusel oil (FA:FO) molar ratio, and immobilized biocatalyst concentration. Tests were also performed to evaluate the influence of reaction time with decanoic acid, reuse of the immobilized biocatalyst, structural characterization of the esters by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, thermal stability analysis of the esters by thermogravimetry, and verification of the catalytic performance of the immobilized lipases for other carboxylic acids: octanoic acid, dodecanoic acid, and palm kernel oil fatty acids. Furthermore, the emulsifying properties of the esters were evaluated, and finally, the esters were applied to PVC films for aging, migration, and volatility tests. Immobilization resulted in a protein load of $28.9 \pm 2.4 \text{ mg g}^{-1}$, indicating good affinity of the enzyme with the support via interfacial activation. The optimal conditions determined were: temperature: $35.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; acid:alcohol molar ratio: 1:3; and biocatalyst concentration: 25% wt. Decanoic acid conversions exceeded 80% in the time-influenced test, and the biocatalyst remained stable for up to six reuse cycles. Ester synthesis was confirmed by ^{13}C NMR (signal at 173 ppm) and ^1H NMR (signals at 2.3 and 4.1 ppm). The product exhibited thermal stability up to $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and the immobilized biocatalyst demonstrated broad selectivity for other oleaginous feedstocks. In PVC films, the ester performed worse as a bioplasticizer than the commercial plasticizer dioctyl phthalate (DOP) in aging, volatility, and migration tests, suggesting its potential application as a secondary plasticizer. In emulsification tests, the ester achieved 82% efficiency in mixing milk and canola oil, outperforming commercial surfactants and demonstrating potential as a lipophilic surfactant and as an emulsifying agent in cosmetic and food formulations.

Keywords: Lipases; Immobilization; Fatty acids; Fusel oil; Bioplasticizers; Biosurfactants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Teorias da plastificação.....	19
Figura 2 - Exemplo de interação entre o plastificante e a matriz polimérica.....	20
Figura 3 - Estrutura de diferentes tipos de surfactantes.....	22
Figura 4 - Estrutura do surfactante etoxilato de 4-nonilfenol, surfactante comercial tóxico oriundo do petróleo.....	22
Figura 5 - Comparação entre as fórmulas estruturais do ácido octanoico (C8:0), decanoico (C10:0) e dodecanoico (C12:0).....	27
Figura 6- Estruturas químicas: (A) isosorbídeo, (B) furfurílico, (C) cardanol e (D) álcool isoamílico.....	28
Figura 7 - Mecanismo de esterificação enzimática catalisada por lipases.....	30
Figura 8 - Hidrólise sequencial de triacilglicerois em ácidos graxos livres.....	33
Figura 9 - Mecanismo de adsorção física de lipases em suportes hidrofóbicos por ativação interfacial.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da composição dos ácidos graxos dos óleos de coco, palmiste, babaçu e macaúba.....	26
Tabela 2 - Lipases imobilizadas em catalisadores heterogêneos e suas aplicações encontradas na literatura.....	38

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Ácido decanoico
AGL	Ácido graxo livre
AE	Atividade específica
AH	Atividade hidrolítica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CDE	Calorimetria Diferencial Exploratória
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
EG	Éster de ácido graxo
EIVTF	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
ET2.0	Eversa [®] Transform 2.0
EUA	Estados Unidos da América
FDO	Ftalato de dioctila
LCAB	Lipase de <i>Candida antarctica</i> B
LCG	Lipase de <i>Geotrichum candidum</i>
LCR	Lipase de <i>Candida rugosa</i>
LPC	Lipase de <i>Pseudomonas cepacia</i>
LPG	Lipase de <i>Pseudomonas guariconensis</i>
LTL	Lipase de <i>Thermomyces lanuginosus</i>
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
OF	Óleo fúsel
OP	Óleo de palmiste
PEDB	Poli (estireno-divinilbenzeno)
pH	Potencial de hidrogênio iônico
PI	Proteína imobilizada
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Tg	Temperatura de Transição vítrea
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos gerais.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 O PVC e os plastificantes.....	17
3.2 Os surfactantes.....	20
3.3 Problemas relacionados às substâncias derivadas do petróleo.....	22
3.4 Biomoléculas: Bioplastificantes e biosurfactantes.....	24
3.5 Lipases.....	32
3.6 Imobilização de lipases.....	34
4 ARTIGO I - UM PROCESSO SUSTENTÁVEL E OTIMIZADO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE CADEIA MÉDIA DE GRAU ALIMENTÍCIO A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL E ÁCIDO DECANÓICO - AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES COMO AGENTES EMULSIFICANTES LIPOFÍLICOS	44
5 ARTIGO II - AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PLASTIFICANTES DE ÉSTERES PRODUZIDOS A PARTIR DO ÁCIDO DECANÓICO E ÓLEO FÚSEL POR ROTA ENZIMÁTICA NA AUSÊNCIA DE SOLVENTES	93
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	105
REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o meio ambiente, especialmente em relação ao uso intensivo de substâncias oriundas da indústria petroquímica, tem impulsionado debates e iniciativas voltadas para a substituição desses materiais por alternativas mais sustentáveis. Os derivados do petróleo, especialmente ésteres, amplamente utilizados na indústria química, não apenas contribuem para a bioacumulação de substâncias nocivas na natureza, como também podem representar riscos à saúde humana, devido à liberação dessas substâncias durante sua produção, uso e descarte (Junior *et al.*, 2022). Dentre esses compostos, encontram-se a maioria dos plastificantes e dos surfactantes comerciais (Hsu *et al.*, 2025; Hosney *et al.*, 2019).

Os plastificantes são uma classe de aditivos químicos incorporados às matrizes poliméricas conferindo maior flexibilidade e processabilidade aos materiais (Czogala; Pankalla; Turczyn, 2021). O PVC é responsável por 90% do consumo global de plastificantes. Na formulação deste polímero, os ésteres ftálicos são os plastificantes mais utilizados (Same *et al.*, 2023). Existem diferentes plastificantes disponíveis no mercado como o ftalato de dioctila, ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de dibutila, ftalato de butilbenzila e ftalato de di(2-etilhexila) (Fagbemi *et al.*, 2024; Zheng *et al.*, 2018). A expectativa é que, em 2030, a previsão de receita de plastificantes comerciais chegue a US\$25,63 bilhões. Uma vez que os ftalatos, em 2020, representaram 55% do consumo global de plastificantes (GrandView Research, 2022).

Os ftalatos possuem origem fóssil e, devido ao fato de não estarem ligados covalentemente às matrizes poliméricas, pode ocorrer sua migração para a superfície do polímero durante a produção, armazenamento ou descarte, impactando diretamente a saúde humana, causando problemas como infertilidade, câncer e, também, atuando como desreguladores endócrinos (Petrovics *et al.*, 2022; Same *et al.*, 2023). A liberação destes compostos também está associada a problemas ambientais, como uma potencial bioacumulação, relacionada à ingestão dessa substância química por seres vivos e a incapacidade de sua eliminação (Qadeer *et al.*, 2022; Wright *et al.*, 2020; Kumari; Pulime, 2023).

Da mesma maneira, os surfactantes oriundos do petróleo são amplamente empregados em produtos de limpeza e na indústria química devido à sua capacidade de reduzir a tensão superficial entre líquidos de forma eficaz (Reyane; Haddad; Rafati, 2023). Essas substâncias são sintetizadas a partir de derivados petroquímicos como benzeno, tolueno, eteno e

propileno, todos resultantes do processo de refino do petróleo. No entanto, apesar de sua eficiência, esses surfactantes geram preocupações ambientais pelo risco de bioacumulação em organismos marinhos e também riscos à saúde humana (Adhikari *et al.*, 2025).

Nesse sentido, a busca por biomoléculas sustentáveis tem se intensificado cada vez mais na última década. Dentre eles destacam-se os bioplastificantes e os biosurfactantes. Esses compostos podem ser sintetizados a partir de fontes renováveis, como o uso de ácidos orgânicos (cítrico, fosfórico, sebácico, adípico) ou triacilgliceróis (óleos ou gorduras) e seus ácidos graxos (Pannico; Musto, 2024; Alves; Cren; Mendes, 2016; Mukherjee *et al.*, 2024; Hosney *et al.*, 2017; Boushoul; Bananiba; Massadier, 2014; Jia *et al.*, 2017; Fu *et al.*, 2018; Ye *et al.*, 2019; Gama *et al.*, 2019).

Dentre os diferentes triacilgliceróis, os óleos láuricos possuem uma importância significativa para a indústria química nacional como o óleo de babaçu, óleo de palmiste, óleo de macaúba e óleo de coco (Serra *et al.*, 2019; Deen *et al.*, 2020; Naiggolan; Sinaga, 2021; Magalhães *et al.*, 2020). Os ésteres desses óleos e de seus ácidos graxos têm o potencial de serem utilizados em diversos processos químicos, farmacêuticos e biotecnológicos como na produção de biodiesel, emulsificantes e detergentes (Teixeira; Ibáñez; Block, 2022; Jawale; Bhanage, 2024).

A síntese de bioplastificantes e biosurfactantes, em geral, ocorre a partir de reações de esterificação, hidroesterificação, transesterificação e epoxidação, utilizando álcoois específicos para a formação do éster desejado (Hosney, 2019; Waskiewicz *et al.*, 2024; Lenzi *et al.*, 2022; Mattos *et al.*, 2023; Jawale; Bhanage, 2024). Estas reações utilizam catalisadores, preferencialmente químicos homogêneos como hidróxido de sódio (NaOH), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido clorídrico (HCl). Todavia, o uso desses catalisadores, embora promova alta produtividade e atividade catalítica, há uma dificuldade na recuperação do catalisador e implica, também, em problemas ambientais devido aos resíduos químicos gerados nestas reações (Zhong *et al.*, 2020).

Nesse sentido, a produção dessas biomoléculas pela catálise enzimática têm se mostrado uma alternativa segura e sustentável. Estudos anteriores mostram que o uso de lipases imobilizadas se torna uma alternativa viável uma vez que essa enzima possui um alto poder catalítico, é de fácil separação, facilita o seu reuso, trabalha em condições brandas de temperatura e pressão e possui alta seletividade (Júnior *et al.*, 2022; Sabi *et al.*, 2022; Carlos *et al.*, 2024).

Diante disso, a proposta de Dissertação de Mestrado baseia-se na produção de ésteres utilizando como matéria-prima o óleo fúsel, matéria-prima inexplorada para a produção de

bioplastificantes e biossurfactantes, a partir de uma catálise enzimática sustentável de ácidos graxos de óleos láuricos, óleos abundantes no país. Especificamente para a síntese de um biossurfactante lipofílico não iônico, que possui características que o faz importante para a indústria de cosméticos e alimentícia, como a sua não toxicidade, alta estabilidade e não irritabilidade da pele (Hsu *et al.*, 2025). Além disso, alguns trabalhos têm utilizado o óleo fúsel como material de partida em reações de esterificação, uma alternativa sustentável, justamente por ser um subproduto da destilação do etanol (Suriya *et al.*, 2023; Mattos *et al.*, 2023; Carlos *et al.*, 2024).

Este trabalho está alinhado com os objetivos 09, 12, 13, 14 e 15 da ODS (Objetivos de Desenvolvimento Sustentável), em que se busca: promover a industrialização inclusiva e sustentável (09), assegurar padrões de produção e consumo sustentáveis (12), adotar medidas para combater o aquecimento global (13), a conservação e uso sustentável dos oceanos, mares e vida marinha (14) e incentivar o uso sustentável dos ecossistemas terrestres (15). Portanto, este trabalho pretende promover contribuições para a sociedade e para a indústria química nacional.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Produzir ésteres oriundos de matérias-primas renováveis por esterificação enzimática e avaliá-los como biossurfactantes e aplicá-los como bioplastificantes, na preparação de filmes flexíveis de PVC.

2.2 Objetivos específicos

São objetivos específicos:

- a) preparar e caracterizar o biocatalisador por imobilização de lipase Eversa[®] Transform 2.0 em partículas hidrofóbicas de poli(estireno-divinilbenzeno);
- b) otimizar a reação de esterificação do ácido decanoico e do óleo fúsel utilizando lipase imobilizada por Delineamento Rotativo Composto Central (DRCC);
- c) avaliar a influência do tempo na produção dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico nas condições ótimas;
- d) estudar o desempenho catalítico do biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) para diferentes ácidos carboxílicos de matérias-primas oleaginosas nas condições ótimas: ácido octanoico, dodecanoico e mistura de ácidos graxos (AGLs) presentes no óleo de palmiste;
- e) avaliar a influência do tempo na produção dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico nas condições ótimas;
- f) estudar o desempenho catalítico do biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) para diferentes ácidos carboxílicos de matérias-primas oleaginosas nas condições ótimas: ácido octanoico, dodecanoico e mistura de ácidos graxos (AGLs) presentes no óleo de palmiste;
- g) avaliar a estabilidade do biocatalisador imobilizado;
- h) avaliar a propriedade emulsificante dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico e sua aplicação como biossurfactante;
- i) preparar filmes flexíveis de PVC utilizando como bioplastificante os ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico;
- j) realizar testes de envelhecimento, migração e volatilidade com os filmes de PVC produzidos utilizando como bioplastificante os ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O PVC e os plastificantes

De acordo com o relatório da Business Research, o mercado global de PVC foi estimado em US\$ 86,93 bilhões em 2024, com a expectativa de alcançar US\$ 115,70 bilhões até 2034 (Precedence Research, 2024). Este aumento demonstra uma crescente procura por PVC em várias indústrias, incluindo a de construção, a automobilística e a de embalagens. No Brasil, a produção PVC em 2024 foi de 712 mil toneladas (Lucena, 2025). Este contexto ressalta a relevância estratégica do PVC na economia do Brasil, destacando sua função vital no avanço da infraestrutura e na fabricação de produtos de consumo.

A regulamentação global sobre plastificantes nos filmes de PVC ainda está em andamento, mas a Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), na União Europeia já caracterizou alguns ftalatos como substâncias tóxicas, limitando a concentração de algumas dessas substâncias nos materiais a uma concentração inferior ou igual a 0,1% (m.m⁻¹), em 2018. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da RDC nº 326 de 2019, estabelece o limite máximo de migração específica de ftalatos como o ftalato de dibutila (0,3 mg.kg⁻¹) em materiais que entram em contato com alimentos, no intuito de proteger a saúde pública, reduzindo a exposição a estas substâncias tóxicas (ANVISA, 2019).

Os plastificantes podem ser definidos como materiais adicionados a um polímero com a finalidade de aumentar sua flexibilidade e processabilidade, afetando propriedades físicas como viscosidade, densidade, dureza e temperatura de transição vítrea (Tg). Estes compostos são orgânicos, líquidos, incolores, com baixa volatilidade e possuem uma alta massa molecular, entre 300 e 600 g.mol⁻¹. Como consequência de sua alta massa molecular, possuem alto ponto de fusão e ebulição (Huang *et al.*, 2024; Eslami *et al.*, 2023; Pannico; Musto, 2024).

Esses plastificantes podem ser classificados de acordo com o seu nível de afinidade com a matriz polimérica do PVC. Os plastificantes primários são usados como único plastificante ou como o principal. Ele deve gelificar o polímero rapidamente na faixa de temperatura normal e deve exsudar o mínimo possível do polímero. O plastificante secundário, por outro lado, tem menor capacidade de gelificação e compatibilidade limitada com o polímero. Eles normalmente são misturados com os plastificantes primários para melhorar as propriedades do produto ou reduzir o custo (Vieira *et al.*, 2011).

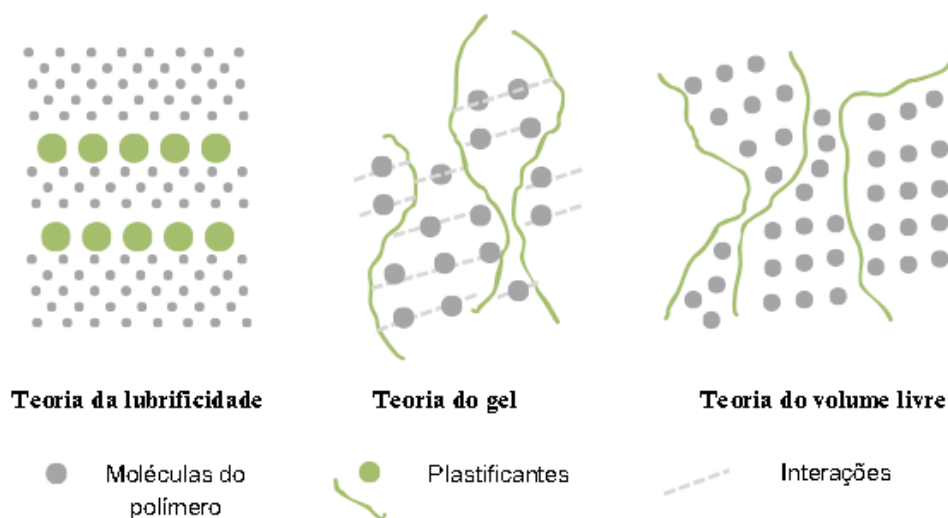
O mecanismo pelo qual os plastificantes são adicionados à matriz polimérica é denominado plastificação (Muobom *et al.*, 2020). Durante as décadas de 1940 e 1950, foram desenvolvidas três teorias fundamentais que explicam esse processo: a Teoria da Lubricidade, a Teoria do Gel e a Teoria do Volume Livre (Czogala; Pankalla; Turczyn, 2021; Marcilla; Beltrán, 2017). É importante destacar que essas teorias não são excludentes, mas complementares, contribuindo para o entendimento do fenômeno de plastificação.

A Teoria da Lubricidade se baseia na concepção de que a rigidez do polímero é resultado de fricções entre as resinas poliméricas. Nesse sentido, a Teoria da Lubricidade propõe que os plastificantes lubrificam o movimento das moléculas do polímero, reduzindo seu atrito, garantindo, assim, uma maior flexibilidade. A Teoria do Gel considera os polímeros como estruturas tridimensionais, cuja rigidez é determinada pelas interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Nessa teoria, os plastificantes reduzem as interações das cadeias, diminuindo as agregações das cadeias e conferindo maior flexibilidade ao polímero (Czogala, Pankalla; Turczyn, 2021; Eslami *et al.*, 2023; Muobom *et al.*, 2020; Marcilla; Beltrán, 2017).

A Teoria do Volume Livre foi desenvolvida na década de 1950 e proposta inicialmente por Fox e Flory (1950). Essa teoria visa explicar diversos conceitos químicos e físicos, como o volume específico, a viscosidade e a relação dessas propriedades com as estruturas poliméricas. O Volume Livre é o espaço entre as cadeias da matriz polimérica e, segundo a teoria mencionada, a função principal do plastificante é aumentar esse volume livre entre as cadeias poliméricas, diminuindo as interações intermoleculares entre elas e, conseqüentemente, aumentando a mobilidade dessas macromoléculas (Eslami *et al.*, 2023; Muobom, 2020).

A Figura 1 apresenta a representação molecular das três teorias da plastificação mencionadas anteriormente, nas quais, em resumo, pode-se observar a função do plastificante no aumento dos espaços livres entre as cadeias poliméricas, garantindo, assim, maior flexibilidade a esse material.

Figura 1 - Teorias da plastificação

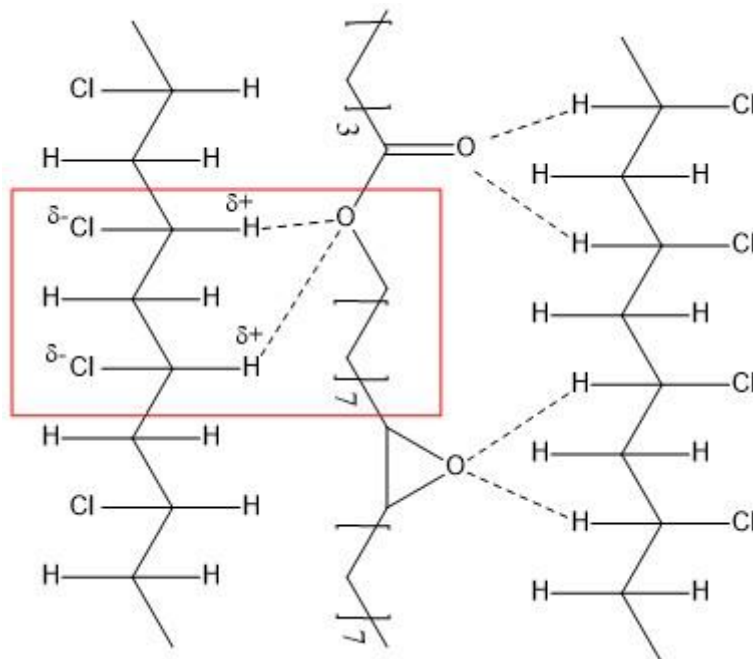


Fonte: Adaptado de Muobom (2020).

No caso do PVC, para que um plastificante interaja de forma significativa, ele deve conter uma porção polar em sua molécula, a qual interage com a resina do polímero de forma reversível, por meio de interações dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio, e uma porção apolar, que contribui com o volume. Essa interação ocorre por meio dos hidrogênios alfa da matriz polimérica, hidrogênios cuja nuvem eletrônica é deslocada em direção ao átomo de cloro devido à sua alta eletronegatividade, gerando uma carga parcial positiva ao hidrogênio alfa, o que facilita a interação com os grupos polares do plastificante (Czogala; Pankalla; Turczyn, 2021).

A Figura 2 apresenta a estrutura da matriz polimérica do PVC, mostrando um exemplo de éster (oleato de 2-etilhexila epoxidado) interagindo com a matriz polimérica do PVC por meio de interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio (Hosney *et al.*, 2019).

Figura 2 - Exemplo de interação entre o plastificante e a matriz polimérica



Fonte: Do autor (2025).

Os ésteres ftálicos são as substâncias mais utilizadas como plastificantes (Aldegunde-Louza, Lolo-Aira e Herrero-Latorre, 2024). Eles podem ser sintetizados por esterificação, utilizando razão molar de 2:1 de álcool (ou uma mistura de álcoois) e anidrido ftálico respectivamente (Godwin, 1933). Entretanto, esse grupo de ésteres, por estarem adsorvidos à matriz polimérica, podem se desprender e migrarem para a superfície, entrando em contato com outros materiais, como o alimento ou também para a natureza, o que traz inúmeras consequências para a saúde humana e para o meio ambiente (Kumari; Pulime, 2023)

3.2 Os surfactantes

De acordo com a GrandView Research, o mercado global de surfactantes foi avaliado em 43,2 bilhões de dólares em 2023, com projeção de crescimento anual de 5,3% entre 2024 e 2030. Segundo o mesmo relatório, o aumento da demanda por produtos de cuidados pessoais impulsionou o mercado de surfactantes, devido à crescente busca por xampus, sabonetes líquidos e loções, aprimorando suas propriedades de limpeza e formação de espuma (GrandView Research, 2023).

Surfactantes são uma classe de substâncias químicas capazes de alterar as propriedades de superfícies e interfaces, promovendo a diminuição da tensão superficial e favorecendo processos como emulsificação, solubilização e dispersão (Gao *et al.*, 2025). Isso ocorre porque essas moléculas são anfipáticas, ou seja, possuem uma região apolar e outra

polar. A porção apolar é tipicamente uma cadeia carbônica hidrofóbica, enquanto a porção polar é composta por um grupo iônico ou grupos altamente eletronegativos (Jahan *et al.*, 2020). Eles possuem um papel importante na indústria alimentícia, pois auxiliam na mistura de ingredientes de diferentes naturezas químicas, aprimorando sua consistência, sabor e estrutura.

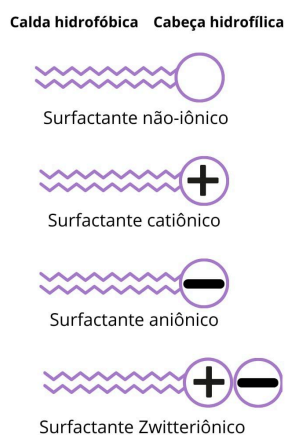
Dentre os tipos de surfactantes, os lipofílicos constituem uma categoria que interage mais facilmente a ingredientes lipofílicos, como óleos e gorduras. São usados em formulações com alto teor de lipídeos, onde a fase dispersa é a água e a fase contínua é oleosa, ou seja, ele é utilizado em emulsão do tipo água em óleo (A/O) (Hena-Ardila; Quintanilla-Carvajal; Moreno, 2024).

Para classificar um surfactante como lipofílico é necessário considerar o conceito de equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB), equilíbrio entre o tamanho e a força das frações lipofílicas e hidrofílicas da molécula de surfactante. O valor de HLB é calculado a partir das porcentagem em peso dos grupos hidrofílicos em relação aos grupos lipofílicos em uma molécula, com valores variando de 1 a 20. Os surfactantes lipofílicos possuem índice HLB baixos, geralmente, em sua maioria, entre 3,0 e 6,0 (Zheng *et al.*, 2015; Ng; Roger, 2019).

Esses compostos podem ser classificados, ainda, em quatro categorias: surfactantes aniônicos, catiônicos, zwitteriônicos e não-iônicos. Essa classificação baseia-se na característica da região hidrofílica da molécula chamada “cabeça”. Surfactantes não-iônicos não apresentam cargas elétricas nessa região, ou seja, não são ionizáveis. Geralmente são álcoois, ácidos etoxilados (com grupos de óxido de etileno adicionados à estrutura) ou aminas etoxiladas. Muitos surfactantes não-iônicos são utilizados em alimentos e cosméticos devido à sua baixa irritabilidade e toxicidade. Surfactantes aniônicos, que apresentam carga elétrica negativa, incluem sais de ácido sulfônico, alquilbenzeno sulfonatos, ésteres de ácido fosfórico e sais de ácido carboxílico, amplamente empregados na indústria de detergentes. Surfactantes catiônicos, por sua vez, possuem carga positiva e são frequentemente utilizados para estabilizar emulsões em asfaltos, revestimentos e tintas. Quando a “cabeça” da molécula possui simultaneamente cargas positiva e negativa, o surfactante é classificado como zwitteriônico, como ocorre com as alquilbetainas, utilizadas, por exemplo, em cosméticos e shampoos infantis devido a sua baixa irritabilidade (Hsu *et al.*, 2025).

A Figura 3 apresenta a representação estrutural desses quatro tipos de surfactantes, destacando a região da molécula que possui diferentes cargas elétricas (Bustamante; Durán; Diez, 2012; Hsu *et al.*, 2025; Hafidi *et al.*, 2025; Golab *et al.*, 2024).

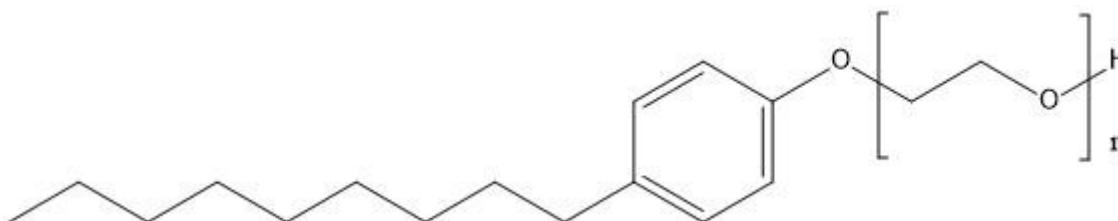
Figura 3 - Estrutura de diferentes tipos de surfactantes



Fonte: Adaptado de Hsu *et al.* (2025).

Os surfactantes comerciais (Figura 4) mais produzidos mundialmente são derivados de compostos oriundos do petróleo, como é o caso do alquilbenzeno sulfonato linear (LAS), dos etoxilatos de nonilfenol (NPEs), dos alquil sulfatos, entre outros. Entretanto, devido à natureza química dessas substâncias, especialmente sua baixa degradabilidade, elas tendem a se acumular, principalmente em corpos d'água, resultando em impactos ambientais significativos e riscos à saúde humana, em razão do contato com essas moléculas (Baute-Pérez *et al.*, 2022; Klontza; Koukouraki; Diamadopoulos, 2010).

Figura 4 - Estrutura do surfactante etoxilato de 4-nonilfenol, surfactante comercial tóxico oriundo do petróleo



Fonte: Do autor (2025).

3.3 Problemas relacionados às substâncias derivadas do petróleo

Os plastificantes comerciais de origem fóssil, por serem bastante instáveis devido à sua baixa aderência aos plásticos, sofrem um processo denominado migração (Babich; Bevington; Dreyfus, 2020). O mecanismo de migração dos plastificantes nas matrizes

poliméricas do PVC pode ocorrer por meio da exsudação sob pressão, relacionada à migração dos plastificantes para superfícies que estejam em contato físico com o plástico; extração, quando os materiais de PVC entram em contato com líquidos, podendo diluir e extrair o plastificante de sua matriz; e migração do plastificante do PVC para um sólido ou semi-sólido, por meio de contato físico (Chen *et al.*, 2022; Marcilla; Garcia; Garcia-Quesada, 2008).

Os surfactantes comerciais também apresentam diversos problemas ambientais e riscos à saúde humana devido à sua origem petroquímica (Martinez-Arcor *et al.*, 2025). Um dos principais problemas é a baixa biodegradabilidade de certos tipos de surfactantes, como aqueles que contêm etoxilatos de nonilfenol (NPEs), os quais persistem no meio ambiente e podem se acumular em organismos aquáticos. Isso contribui para a bioacumulação e pode causar efeitos tóxicos em peixes, moluscos e outros seres vivos (Bauté-Perez *et al.*, 2022; Klontza; Koukouraki; Diamadopoulos, 2010; Johnson *et al.*, 2021).

Babich, Bevington e Dreyfus (2020) investigaram a exposição de crianças aos plastificantes por meio de brinquedos infantis em contato com a boca. Para isso, os autores buscaram identificar o tipo de plástico presente no brinquedo, identificar o tipo de plastificante (se presente), quantificá-lo e estimar a migração dos plastificantes para a saliva. Foi observado, por meio da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (EIVTF), que a composição majoritária dos brinquedos era de PVC (30%), seguido por polipropileno (20%), no qual os plastificantes mais encontrados no PVC foram o citrato de acetil tributila (50%) e o tereftalato de di(2-etilhexila) (37%), de acordo com o método adaptado da Comissão de Segurança de Produtos de Consumo para a identificação dos ésteres. Além disso, o estudo revelou que, quanto menor a massa molecular do plastificante, maior a sua migração, e a taxa de migração do plastificante na saliva aumenta com a sua concentração. Portanto, o estudo destaca a importância de considerar a segurança dos plastificantes e as múltiplas exposições das crianças a esses brinquedos (Babich; Bevington; Dreyfus, 2020).

Kim *et al.* (2020) também estudaram a presença de ftalatos em produtos utilizados por crianças, destacando a importância de entender o nível de migração dos plastificantes para estimar o grau de exposição a essas substâncias químicas. O estudo analisou 3.345 produtos entre os anos de 2017 e 2019 na Coreia do Sul, dos quais 387 continham ao menos um plastificante acima do limite de detecção, em que o ftalato de di(2-etilhexila) e o ftalato de di-isononila foram os mais detectados. Em relação ao nível de exposição, foi feita uma estimativa determinística e probabilística, as quais indicaram que as margens de exposição

estimadas foram superiores aos valores relatados na literatura, sugerindo uma possível incerteza nos parâmetros-chave utilizados nos demais estudos, como a taxa de migração. O estudo aconselha, portanto, um refinamento desses parâmetros e sugere o uso da fração de absorção como um parâmetro chave para estimar a exposição desses plastificantes pela pele.

Tendo em vista os problemas mencionados relacionados aos compostos oriundos do petróleo, surgiu a necessidade de desenvolver substâncias ecológicas e sustentáveis. Os bioplastificantes e os biossurfactantes atendem a essa demanda, oferecendo uma produção mais limpa e renovável, que minimiza os efeitos colaterais ao meio ambiente e a saúde humana associados aos compostos de origem fóssil e alinha a indústria aos valores da química verde (Chandraraj *et al.*, 2024).

3.4 Biomoléculas: Bioplastificantes e biossurfactantes

Segundo o relatório da Grandview Research de 2022, o mercado global de bioplastificantes foi avaliado em 3,05 bilhões de dólares em 2023, com uma previsão de crescimento anual de 8,7% entre 2024 e 2030. Da mesma maneira, o mercado global para os biossurfactantes foi avaliado de 4,27 bilhões de dólares em 2021 e a expectativa é de que até 2030 esse mercado chegue a 6,07 bilhões de dólares (Spherical Insights, 2021). Esse aumento na demanda por essas biomoléculas contribui significativamente para a redução de resíduos tóxicos no meio ambiente e abre novas possibilidades para inovações e avanços científicos.

As principais vantagens do uso dessas biomoléculas incluem sua natureza atóxica, origem renovável e biodegradabilidade (Divakaran *et al.*, 2023; Hsu *et al.*, 2025). Além disso, os biossurfactantes possuem uma concentração micelar crítica (CMC) menor que os compostos oriundos do petróleo, o que abre diversas possibilidades de seu uso em medicamentos, cosméticos e alimentos (Geetha; Banat; Joshi, 2018).

Os bioplastificantes e os biossurfactantes são compostos orgânicos que podem ser produzidos a partir de diferentes fontes, no qual destaca-se os ésteres de óleos vegetais (Chandraraj *et al.*, 2024; Divakaran *et al.*, 2023; Sabi *et al.*, 2022; Peng *et al.*, 2024). Os óleos mais comuns incluem óleo de soja, óleo de girassol e óleo de palma (Guimarães *et al.*, 2024; Wadhi; Weliam, 2014; Al Mulla *et al.*, 2014). Diferentes ácidos orgânicos também podem ser utilizados, como ácido cítrico, encontrado em diversas frutas como limão e laranja (ou também produzidos por meio da fermentação usando cana-de-açúcar), o ácido succínico, o tartárico e o gálico (Mazidi; Arezoumand; Zare, 2024; Muobom *et al.*, 2020). No caso dos bioplastificantes, sua estrutura química permite que estes compostos interajam efetivamente com a matriz polimérica do plástico, proporcionando uma maior mobilidade e flexibilidade ao

polímero (Muobom *et al.*, 2023). Já os biossurfactantes possuem a capacidade de redução da tensão superficial entre dois líquidos, facilitando sua emulsificação (Hsu *et al.*, 2025).

Nessa perspectiva, os ácidos presentes na composição dos óleos láuricos podem ser utilizados para a produção dessas biomoléculas (Bhasney *et al.*, 2017). Recentemente, o óleo de coco tem sido estudado por sua natureza biodegradável. O óleo de coco é mais utilizado em países tropicais com temperaturas entre 21°C e 30 °C, apresentando-se em estado sólido nessas condições devido a sua alta viscosidade. Ele é amplamente utilizado na fabricação de ésteres, que servem como aditivos em produtos de cosméticos, na indústria de lubrificantes, emulsificantes, surfactantes e detergentes (Mishra *et al.*, 2024; Ungcharoenwiwat; Kittikun, 2020).

O óleo de palmiste é um óleo vegetal comestível derivado do caroço da palmeira *Elaeis guineensis*, com 80% da produção global destinada a fins comestíveis. Ele é utilizado como gordura na confeitaria, na composição de leite de coco, além de ser usado também na sua forma em pó na indústria de alimentos. Sua aplicação na área de alimentos pode ser explicada pelo alto teor de ácidos graxos saturados presentes nesse óleo, chegando a 20,8% de ácido láurico (Dian *et al.*, 2017; Alkhalaf; Churchill; Mirghani, 2023). Além de ser usado na medicina popular para tratamento de irritações na pele e micoses devido à sua atividade antimicrobiana (Paulin; Irène, 2019; Oguegbulu; Nwadibia, 2020).

O óleo de babaçu é obtido das sementes da palmeira Babaçu (*Orbignya speciosa*), uma árvore encontrada em regiões úmidas da Floresta Amazônica, desempenhando um papel fundamental tanto na ecologia quanto na sociedade (Andrade *et al.*, 2023). Esse óleo é sólido à temperatura ambiente e apresenta um perfil de lipídios rico em ácido láurico, chegando a 47,61% (Sales *et al.*, 2020). É amplamente utilizado na produção de cosméticos, produtos de higiene e limpeza, biodiesel e na indústria farmacêutica (Bauer *et al.*, 2019; Bauer *et al.*, 2020). Por fim, o óleo de macaúba pode ser extraído tanto da polpa quanto da amêndoa da palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) e é possível utilizá-lo na produção de biodiesel, cosméticos e alimentos, apresentando também uma alta concentração de ácidos graxos saturados, principalmente o ácido láurico (31,96%) (Silva, 2023; Del Rio *et al.*, 2016).

A composição dos óleos láuricos mencionados pode ser observada na Tabela 1. Nota-se que todos os óleos apresentam um alto conteúdo de ácido dodecanoico (láurico) (C12:0). Além disso, os ácidos octanoico (caprílico) (C8:0) e decanoico (cáprico) (C10:0), embora em menor quantidade, estão presentes nos quatro óleos. A estrutura dos três ácidos saturados está ilustrada na Figura 5.

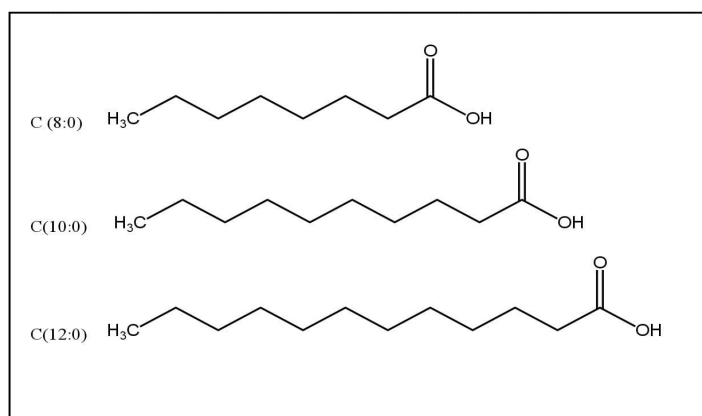
Tabela 1 - Comparação da composição dos ácidos graxos dos óleos de coco, palmiste, babaçu e macaúba

Referências	Composição (%m.m ⁻¹)			
	Sun <i>et al.</i> (2012)	Li <i>et al.</i> (2012)	Teixeira, Ibañez e Block (2022)	Teixeira, Ibañez e Block (2022)
Ácido graxo	Óleo de coco	Óleo de palmiste	Óleo de babaçu	Óleo de macaúba*
Ácido caproico (C6:0)	0,7	-	0,54	0,03
Ácido caprílico (C8:0)	8,4	4,2	7,5	1,06
Ácido cáprico (C10:0)	6,9	3,6	6,5	3,9
Ácido láurico (C12:0)	47,6	48,0	47,6	31,96
Ácido mirístico (C14:0)	17,7	16,6	13,8	8,3
Ácido palmítico (C16:0)	9,0	7,8	6,5	6,9
Ácido esteárico (C18:0)	2,9	1,9	2,69	2,4
Ácido oleico (C18:1)	6,7	14,8	8,6	24,10
Ácido linoleico (C18:2)	1,7	2,6	0,27	2,8

Fonte: Do autor (2024).

Nota: *Óleo retirado da castanha da macaúba.

Figura 5 - Comparação entre as fórmulas estruturais do ácido octanoico (C8:0), decanoico (C10:0) e dodecanoico (C12:0)

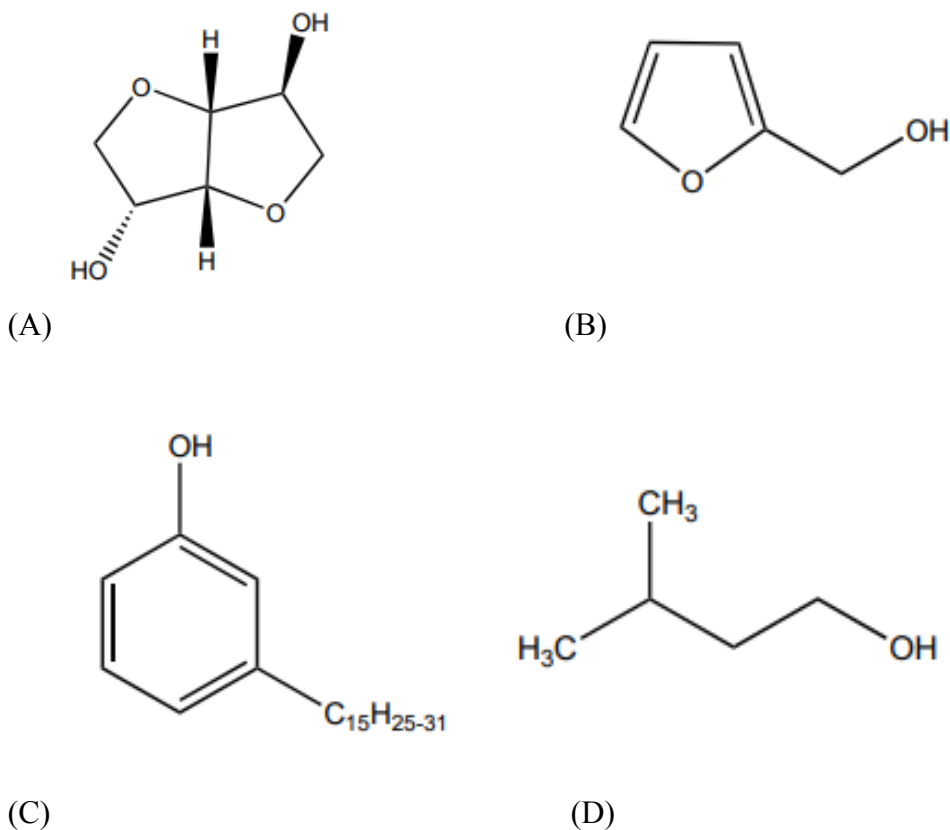


Fonte: Do autor (2024).

Além do uso de óleos e ácidos graxos renováveis, também é possível utilizar álcoois de origem renovável, provenientes de resíduos lignocelulósicos. Nesse contexto, destaca-se o álcool isosorbídeo (Figura 6A), obtido a partir da desidrociclicização da glicose (Delbecq *et al.*, 2020). A hidrólise ácida da celulose resulta na produção de hidroxifurfural e furfural, sendo o último utilizado como material de partida para a preparação de outros solventes orgânicos, como o álcool furfurílico (Figura 6B), por meio de hidrogenação catalítica (Ribeiro *et al.*, 2012). E também fenóis como o cardanol (Figura 6C), um composto extraído do óleo das castanhas de caju, cuja composição pode variar de acordo com a alteração da cadeia alifática de sua estrutura química, podendo resultar em quatro possibilidades: uma cadeia alifática saturada, monoinsaturada e poliinsaturada (com duas ou três ligações duplas). É um subproduto da indústria de alimentos, o que contribui para a redução do desperdício (Caillol, 2023).

O óleo fúsel é um subproduto da fermentação alcoólica gerado durante a destilação do etanol, e sua composição química varia conforme o produto da fermentação (Safieddin *et al.*, 2020). Geralmente, o óleo fúsel é composto por álcool isoamílico (Figura 6D), isobutílico, butanol, propanol, etanol e água (Ardebili *et al.*, 2020). O álcool isoamílico é o componente principal do óleo fúsel, representando 65% de sua composição (Calam *et al.*, 2013). Ele pode ser utilizado na produção de ésteres orgânicos, agentes aromatizantes e plastificantes conforme Ferreira, Meirelles e Batista (2013) e biodiesel (Monroe *et al.*, 2020). A Figura 6 apresenta as estruturas químicas das substâncias mencionadas.

Figura 6- Estruturas químicas: (A) isosorbídeo, (B) furfurílico, (C) cardanol e (D) álcool isoamílico



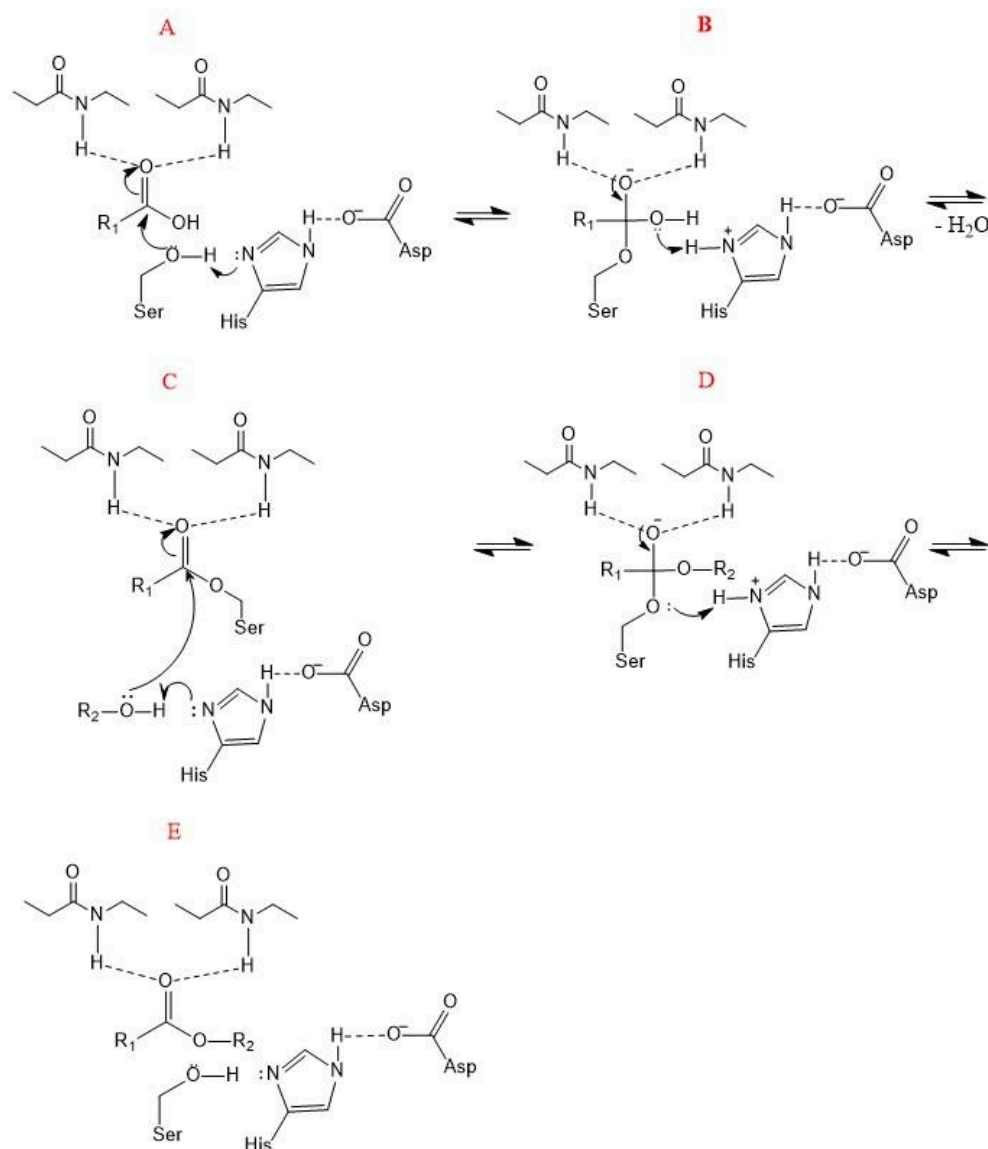
Fonte: Do autor (2024).

Os ésteres que podem ter aplicação como bioplastificantes e biosurfactantes podem ser produzidos a partir das seguintes reações químicas: esterificação, hidroesterificação, transesterificação e epoxidação (Hosney, 2019; Waskiewicz *et al.*, 2024; Lenzi *et al.*, 2022; Mattos *et al.*, 2023; Jawal; Bhanage, 2024; Peng *et al.*, 2018). O processo de esterificação consiste na reação entre um ácido carboxílico e um álcool para formar o éster desejado (Monteiro *et al.*, 2023). E uma maneira de controlar a formação dos produtos é controlar a formação de água durante a reação, alterando o equilíbrio para a formação dos ésteres (Zulkeflee *et al.*, 2022).

Uma reação de esterificação pode ocorrer utilizando catalisadores químicos ou biológicos (enzimas). Por mais que a catálise química seja mais eficiente, uma grande quantidade de resíduos de difícil tratamento é produzida (Sabi *et al.*, 2025). Nesse sentido a catálise enzimática se apresenta como uma opção. Em uma reação de esterificação enzimática catalisada por lipases, (Figura 7) os aminoácidos localizados no sítio ativo da enzima são responsáveis pelas transformações químicas: serina (Ser), histidina (His) e glutamato (Glu) ou

aspartato (Asp). Primeiramente o resíduo de serina ativado pela histidina e glutamato ou aspartato, realiza um ataque nucleofílico (Etapa A) à carbonila do substrato (ácido carboxílico), formando um composto tetraédrico, o qual se estabiliza por meio de interações de hidrogênio entre o oxigênio e as amidas, localizadas no Orifício Oxiânion. Em seguida, um dos pares de elétrons da hidroxila abstrai um próton do resíduo de histidina, liberado na forma de água (Etapa B), formando um complexo acil-lipase (Etapa C). O resíduo de histidina abstrai um próton da molécula de álcool, fazendo com que ele se torne uma base forte (alcóxido), para que ele realize outro ataque nucleofílico à carbonila (Etapa C). Por fim, o oxigênio da molécula de serina abstrai um próton do resíduo de histidina (Etapa D) reconfigurando a conformação inicial do sítio ativo da lipase e formando o éster (Etapa E) (Sterggiou, 2013).

Figura 7 - Mecanismo de esterificação enzimática catalisada por lipases



Fonte: Adaptado de Sterggiou (2013).

O processo de hidroesterificação compreende um processo de hidrólise, para obtenção dos ácidos graxos livres, seguido de uma etapa de esterificação (Bolina *et al.*, 2021). A hidrólise é um processo químico no qual uma molécula de água participa da clivagem de ligações de óleos e gorduras, na presença de catalisadores químicos ou biológicos. No caso da hidrólise enzimática, as enzimas identificam o substrato lipídico e facilitam a reação, acelerando a clivagem das ligações éster através de um mecanismo enzimático que envolve a formação de um intermediário acil-enzima. O resultado desse processo é a liberação de ácidos graxos livres e glicerol (Monteiro *et al.*, 2023). Após a hidrólise, ocorre o processo de esterificação (Figura 7) com os ácidos graxos formados e um álcool.

O processo de transesterificação trata-se de um processo no qual um éster reage com

um álcool resultando na formação de um novo éster, por meio da substituição do grupo alcóxido do éster inicial, e um subproduto alcoólico, como a glicerina no caso dos óleos vegetais ou gorduras animais (Bolina *et al.*, 2021; Leung; Leitao; Verbeek, 2023). Em um contexto de desenvolvimento sustentável, a transesterificação utilizando catalisadores enzimáticos se destaca por ser amplamente utilizada na produção de biodiesel (Passos *et al.*, 2024; Karmakar; Ghosh; Sharma, 2017; Heikal *et al.*, 2016).

Por fim, no processo de epoxidação há a transformação de um alceno em epóxidos com o uso de agentes oxidantes como peróxidos (H_2O_2), por meio da reação entre o alceno e um peróxiácido (De haro *et al.*, 2016). As reações de epoxidação podem ocorrer por meio de catalisadores químicos ou enzimáticos. Os catalisadores químicos mais utilizados são ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Entretanto, esses catalisadores geram subprodutos e podem danificar os equipamentos por serem corrosivos (Budiyati *et al.*, 2020; Gunawan *et al.*, 2018; Gunawan *et al.*, 2023). As reações de epoxidação utilizando catálise enzimática não requer uma temperatura elevada e não gera tanto subproduto devido à especificidade das enzimas, tornando-se uma alternativa ecologicamente correta (Mattos *et al.*, 2023; Schneider *et al.*, 2009; Bhalerao *et al.*, 2018; Kulkarni; Patwandhan, 2018).

O processo de esterificação com óleos láuricos tem sido pesquisado nas últimas décadas. Ungcharoenwiwat e Kittikun (2020) produziram ésteres de óleo de coco utilizando o álcool oleílico em uma reação de transesterificação por meio de uma catalise enzimática utilizando duas enzimas, a lipase EQ3 (produzida pela bactéria *Burkholderia sp.*), imobilizada no suporte Accurel EP 100 à base de polipropileno hidrofóbico, e a enzima Lipozyme TL IM, imobilizada em DuoLite A568, uma resina aniônica fraca. A porcentagem de ésteres sintetizados foi superior a 88% para ambas as enzimas e, segundo os autores, as propriedades desses ésteres mostraram grande potencial para produtos de cosméticos e skin care.

Sun *et al.*, (2012) também utilizaram o óleo de coco para a produção de ésteres de aroma, por meio de uma reação de transesterificação com óleo fúsel, utilizando a enzima imobilizada Lipozyme TL IM, preparada a base de sílica de gel. Nesse estudo, formaram-se diferentes ésteres como o decanoato de etila, dodecanoato de propila, resultantes dos diferentes ácidos graxos presentes no óleo de coco e da composição do óleo fúsel, mostrando um modo efetivo e sustentável de produção de ésteres aromáticos para uma possível aplicação industrial.

Nesse sentido, esses ésteres podem ser produzidos utilizando catalisadores enzimáticos na reação de esterificação. A catálise enzimática vem sendo cada vez mais estudada para a produção de bioplastificantes e biosurfactantes nos quais seus resíduos não

sejam tóxicos e nem de difícil descarte (Sabi *et al.*, 2022; Roque *et al.*, 2022; Gómez-Rodríguez *et al.*, 2024; Mukherjee *et al.*, 2024). Dentre as enzimas que podem ser utilizadas como catalisadores em reações de esterificação estão as lipases.

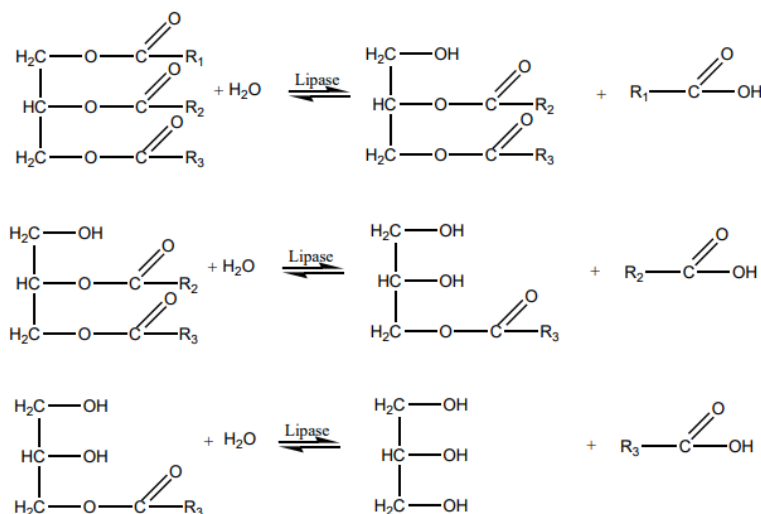
As lipases são enzimas versáteis com diversas aplicações industriais, como na indústria alimentícia, em processos de fermentação, produção de queijos e panificação, para realçar sabores, melhorar texturas e aumentar a vida de prateleira; na indústria farmacêutica, para a síntese de fármacos por conta da sua especificidade e mudança de propriedades dos medicamentos; na produção de biodiesel, realizando transesterificação de óleos vegetais; e empregadas na formulação de cosméticos (Guerrand, 2017; Kumar *et al.*, 2023; Houde *et al.*, 2004; Chandra *et al.*, 2020; Parikh; Lanjekar; Rathod, 2021).

3.5 Lipases

O mercado mundial de lipases microbianas no ano de 2023 foi de US\$ 591 milhões e a expectativa é registrar um aumento anual de 6,70% entre 2024 a 2032. Essa crescente na demanda de lipases pode ser explicada pela crescente demanda de produtos processados, aliada à conscientização do consumidor sobre os benefícios da tecnologia enzimática para a produção de alimentos. Além disso, o aumento de aplicações de lipases microbianas nas indústrias também contribui para o aumento desse mercado (Global Market Insights, 2024).

Lipases, em sua maioria, são conhecidas como serina-hidrolases e catalisam a hidrólise de ligações éster, preferencialmente sobre substratos insolúveis em água como óleos e gorduras, liberando ácidos graxos como diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol (Figura 8). Isso acontece, pois o sítio ativo da enzima se localiza dentro de uma cavidade hidrofóbica, local onde o lipídio se aloja de modo a posicionar a ligação éster alinhada com a região catalítica (Almeida *et al.*, 2021; Sampaio *et al.*, 2022). As lipases são produzidas por todos os seres vivos, podendo ser encontradas em células de animais, vegetais e microrganismos como bactérias e fungos, possuindo um papel fundamental para o metabolismo de lipídeos dos seres vivos, atuando como enzimas digestivas e também no metabolismo intracelular (Akram *et al.*, 2023).

Figura 8 - Hidrólise sequencial de triacilgliceróis em ácidos graxos livres



Fonte: Adaptado de Castro *et al.* (2004).

As lipases podem ser classificadas com base em sua seletividade em relação ao substrato, regiosseletividade e estereoespecificidade. No que diz respeito à seletividade, essas enzimas reconhecem um tipo específico de ácido graxo, permitindo sua categorização segundo a hidrólise de ligações éster de ácidos graxos de cadeias carbônicas de diferentes comprimentos. As cadeias podem ser classificadas como curtas (até 10 átomos de carbono), médias (12 a 14 átomos de carbono), longas (acima de 16 átomos de carbono) e muito longas (acima de 22 átomos de carbono). Além disso, ainda em relação à seletividade, a classificação também considera o grau de insaturação dos ácidos graxos, que podem ser saturados, monoinsaturados, di-insaturados e poliinsaturados (Koblitz, 2019).

Em relação à regiosseletividade, pode-se classificá-las em lipases 1,3-específicas, no qual hidrolisam apenas ésteres primários e as lipases não específicas, as quais hidrolisam igualmente as ligações de ésteres. Por fim, em relação a sua estereoespecificidade, ou seja, propriedade das enzimas em gerar como produto um enantiômero específico, as lipases apresentam um nível de seletividade variado e, quando a reação é catalisada por lipases e gera uma concentração maior de algum enantiômero, essa concentração pode ser denominada como excesso enantiomérico (Cortez; Castro; Andrade, 2017).

Em relação à conformação estrutural das lipases, a maioria delas pertencem ao grupo das α/β hidrolases junto com as proteases, esterases e peroxidases. Esse padrão de dobramento das lipases consiste em oito cadeias de folha beta coordenadas entre si com uma orientação paralela, exceto $\beta 2$, no qual se dispõe na orientação antiparalela. As cadeias betas estão conectadas por cadeias alfa-hélices, formando então uma estrutura terciária estável. Além

disso, as lipases apresentam uma região central responsável pela atividade catalítica desta enzima, denominada sítio ativo. Essa região é formada por uma tríade catalítica de resíduos de aminoácidos: Ser, His, e Glu ou Asp (Figura 7, p.29). As lipases também apresentam o orifício de Oxiânion, região da enzima localizada próximo ao resíduo de serina do sítio ativo, sendo responsável pela estabilização do intermediário carregado, formado durante a lise da ligação do éster. Os aminoácidos presentes nessa região interagem por meio de ligações hidrogênio com o oxigênio negativamente carregado do intermediário tetraédrico, para que o procedimento da reação seja sucedido (Akran *et al.*, 2023; Qiu; Han; Wang, 2021; Fatima *et al.*, 2021; Constantini e Califano, 2021).

O mecanismo de ação da maioria das lipases é chamado de ativação interfacial. Isso ocorre porque as lipases são solúveis em ambientes aquosos, entretanto, elas conseguem atuar em soluções com uma superfície hidrofóbica. A maioria das lipases possuem uma camada polipeptídica chamada de tampa ou “lid”. Essa camada recobre o sítio ativo da enzima em soluções aquosas, não permitindo sua interação com o meio exterior, essa conformação da enzima é chamada de conformação fechada. Entretanto, ao entrar em contato com um substrato orgânico, a tampa se desloca deixando o sítio ativo exposto, essa conformação é denominada de conformação aberta. Ao expor o sítio ativo da enzima, o substrato orgânico é capaz de interagir, podendo ocorrer a catálise enzimática (Constantine; Califano, 2021).

Diante ao vasto ramo de aplicações das lipases, como na formulação de detergentes, panificação, ésteres de aroma, biodiesel, biolubrificantes e bioplastificantes, elas vêm sendo cada vez mais estudadas para serem utilizadas como biocatalisadores (Phukon *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2020; Stemler; Scherf, 2023; Wikaputri, 2024; Parandi *et al.*, 2022; Kutluk; Kutluk, 2023; Hosney *et al.*, 2017). Nesse sentido, como forma de auxiliar no processo de catálise enzimática, tem sido intensificado o estudo de processos de imobilização de enzimas como forma de propiciar vantagens no processo catalítico para algumas das aplicações citadas acima, como a produção de ésteres de aroma, biodiesel, biolubrificantes, bioplastificantes e biosurfactantes. Logo, as técnicas de imobilização usadas em lipases serão aprofundadas no próximo tópico.

3.6 Imobilização de lipases

Uma enzima imobilizada pode ser definida como uma enzima que está fisicamente confinada em determinada região delimitada e que mantém sua atividade catalítica (Zhao *et al.*, 2015). As lipases podem ser imobilizadas com o objetivo de melhorar suas propriedades como estabilidade, seletividade, especificidade e pureza, além de possibilitar o seu uso em

escala industrial em reatores, devido à facilidade de recuperação dessa enzima, possibilitando sua utilização em várias bateladas (Lima *et al.*, 2024).

Entretanto, a imobilização de lipases apresenta alguns cuidados que precisam ser levados em consideração, por exemplo, a escolha de suporte e as condições de imobilização, para evitar problemas como a perda de sua atividade catalítica. A causa para essa perda de atividade da enzima pode estar atrelada a problemas de transferência de massa (difusão) entre o suporte e a enzima livre, as interações da enzima com regiões desnaturantes do suporte e a perda de atividade da enzima por conta das condições de temperatura durante o processo de imobilização (Bolivar; Woodly; Fernandez-Lafuente, 2022).

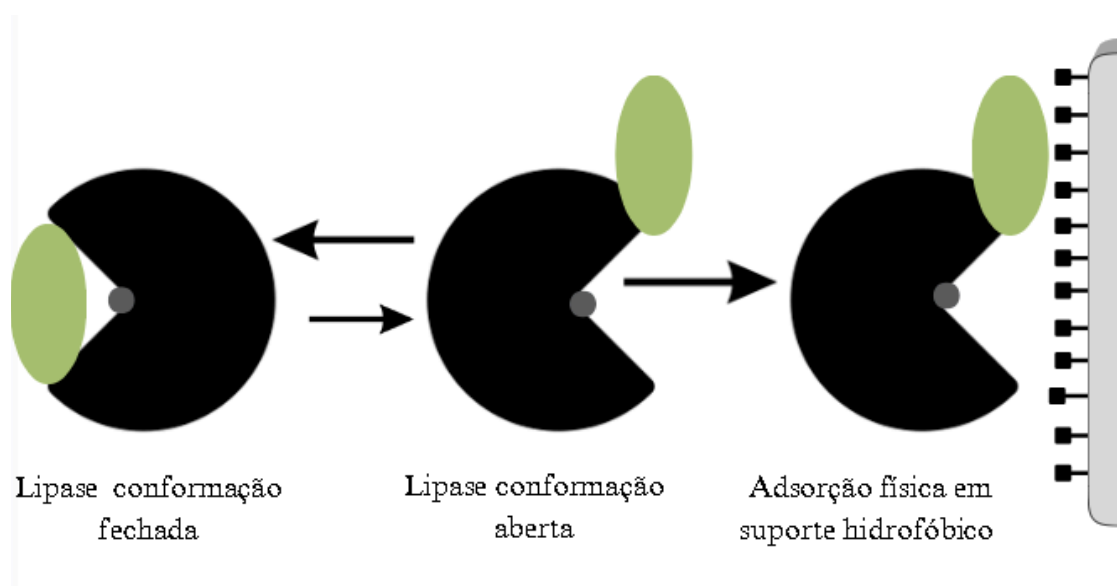
Diferentes protocolos de imobilização de enzimas podem ser encontrados na literatura. Como métodos químicos, tem-se a imobilização por meio de ligação covalente, em que são formadas ligações entre os resíduos de aminoácidos da enzima e grupos reativos na superfície do suporte, garantindo uma estabilidade ao biocatalisador; e a ligação cruzada (*cross-linking*) na qual as enzimas estão fortemente ligadas entre si por meio de agente multifuncionais. Como métodos físicos, tem-se o encapsulamento que consiste em confinar a enzima em um polímero insolúvel e semipermeável, em que a enzima não mantém nenhuma interação química com o suporte, ficando livre no meio reacional, mas confinada em um espaço físico; e também a adsorção, método no qual a enzima está adsorvida na superfície do suporte por interações químicas (Adlercreutz, 2013; Carvalho *et al.*, 2015). Para o caso de lipases, é visto na literatura que o protocolo mais usado é o de adsorção física, mais especificamente, por interações hidrofóbicas (Sabi *et al.*, 2022; Guedes Junior *et al.*, 2022).

O processo de adsorção física é simples, barato (comparado aos outros métodos de imobilização) e não altera facilmente o sítio ativo da enzima, uma vez que ela interage com o suporte por meio de interações intermoleculares (Adlercreutz, 2013; Rodrigues *et al.*, 2019). As forças físicas que envolvem esse protocolo de imobilização são interações fracas para reter a enzima na superfície do suporte que abrange interações hidrofóbicas, eletrostáticas e ligações de hidrogênio (Carvalho *et al.*, 2021). Na adsorção física, os processos podem ser divididos em quatro etapas: transferência de massa de moléculas do adsorbato ao meio líquido; a difusão externa do adsorbato na camada limite; a difusão da lipase nos poros do suporte e a adsorção da enzima nos sítios ativos do adsorvente (Carlos *et al.*, 2024).

No processo de adsorção física por interações hidrofóbicas, a enzima pode ser adsorvida no suporte por meio da ativação interfacial (Arana-Peña *et al.*, 2021). Esse processo ocorre devido às propriedades estruturais das lipases, que possuem a capacidade de alterar sua conformação. Em meio aquoso, a lipase se apresenta inicialmente em uma forma fechada, na

qual uma camada polipeptídica protege o sítio ativo. Porém, sob certas condições, a enzima sofre uma transição para uma conformação aberta, em que o sítio catalítico fica exposto ao meio reacional. Esses rearranjos conformacionais permitem que a lipase seja adsorvida na presença de uma interface hidrofóbica, com o sítio ativo acessível para interagir com os substratos (Figura 9) (Mokhtar *et al.*, 2020).

Figura 9 - Mecanismo de adsorção física de lipases em suportes hidrofóbicos por ativação interfacial



Fonte: Adaptado de Rodrigues *et al.* (2019).

Conforme indicado por Rodrigues *et al.*, (2019), a imobilização de enzimas em suportes hidrofóbicos proporciona diversas vantagens significativas. Em primeiro lugar, em condições de baixa força iônica, as lipases se destacam como as únicas proteínas solúveis em água capazes de adsorver nos poros hidrofóbicos do suporte, facilitando, assim, a purificação da enzima. Outro ponto relevante é que, ao serem adsorvidas em sua conformação aberta e na forma de monômero, as lipases evitam a formação de misturas indesejadas entre monômeros e dímeros. Por último, cabe ressaltar que esse método de imobilização é reversível, permitindo a reutilização do suporte após lavagem com detergentes (Rodrigues *et al.*, 2019).

Nesse sentido, a escolha do suporte é essencial para que a imobilização ocorra da melhor forma possível para que a atividade catalítica da enzima seja mantida. É ideal que o suporte para a catálise heterogênea tenha resistência mecânica, não solubilidade no meio reacional, elevada área superficial, com poucas barreiras difusionais para que o transporte do substrato e produto ocorra de maneira adequada (Carvalho *et al.*, 2015). No geral, materiais

que sejam mesoporosos ou macroporosos são mais aplicados como suportes catalíticos (Juliano *et al.*, 2023).

O PEDB poli (estireno-divinilbenzeno) é um polímero orgânico hidrofóbico, sintetizado a partir do monômero estireno e do agente de reticulação divinilbenzeno. Este material apresenta uma área superficial de $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio de poros de 260 \AA , características que favorecem a interação da lipase durante o processo de imobilização (Alves *et al.*, 2017; Carlos *et al.*, 2024). A relação entre o tamanho dos poros e a taxa de imobilização foi investigada por Li *et al.*, (2010), que utilizaram o poli (estireno-divinilbenzeno) para analisar essa correlação. Os resultados indicaram que existe uma relação direta entre a atividade da enzima imobilizada e o diâmetro dos poros do suporte. Especificamente, quando o diâmetro do poro é significativamente maior do que a dimensão molecular da lipase, há um aumento tanto na atividade específica quanto na reutilização da enzima.

A Tabela 2 apresenta uma revisão a respeito da catálise enzimática, abordando os diferentes tipos de lipases, suportes, protocolos de imobilização e aplicação dos biocatalisadores imobilizados encontrados na literatura, com ênfase na imobilização por adsorção física hidrofóbica (mecanismo de ativação interfacial):

Tabela 2 - Lipases imobilizadas em catalisadores heterogêneos e suas aplicações encontradas na literatura (Continua)

Lipase	Suporte	Tipo de imobilização	Aplicação	Referência
<i>Candida rugosa</i> (LCR)	Resina hiper-reticulada funcionalizada com partículas magnéticas	Adsorção física eletrostática, hidrofóbica e ligação cruzada	Transesterificação de óleo de peixe e álcool oleílico para produção de ésteres emolientes	(Juliano <i>et al.</i> , 2023)
<i>Pseudomonas cepacia</i> (LPC)	Imidazolato Zeolítico (ZIF-8)	Adsorção hidrofóbica	Hidrólise enantiosseletiva de ésteres do ácido 2-fenilpropiónico (PPA) e transesterificação de enantiômeros do 1-feniletanol	(Ou <i>et al.</i> , 2021)
<i>Pseudomonas guariconensis</i> (LPG)	Nanopartículas ferromagnéticas ativadas por glutaraldeído	Ligação cruzada	Hidrólise do óleo de rícino em ácido ricinoleico	(Rajan; Benesh; Nampoothiri, 2024)
<i>Candida antarctica</i> (LCAB)	Lewatit B 1600 ^a	VP OC Adsorção hidrofóbica	Transesterificação de óleo de alga <i>Nannochloropsis</i> com etanol para produção de biodiesel	(Mirsalami; Mirsalami, 2024)

Tabela 2 - Lipases imobilizadas em catalisadores heterogêneos e suas aplicações encontradas na literatura (Continuação)

Lipase	Suporte	Tipo de imobilização	Aplicação	Referência
<i>Candida antarctica</i> B (LCAB)	Lignina extraída do bagaço do caju com nanopartículas magnéticas	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação do ácido butírico e citronelol para a produção de butirato de citronelila	(Neto <i>et al.</i> , 2023)
<i>Thermomyces lanuginosus</i> (LTL)	Sílica funcionalizadas com peptídeos	Adsorção física hidrofóbica	Transesterificação do óleo de <i>Jatropha curcas</i> com metanol para produção de biodiesel	(Ji <i>et al.</i> , 2023)
<i>Candida antarctica</i> B (LCAB)	Lewatit VP OC 1600 ^a	Adsorção física hidrofóbica	Transesterificação do éster metílico de palma com trimetilolpropano (TMP) para produção de biolubrificantes	(Wafti <i>et al.</i> , 2022)
<i>Candida antarctica</i> B (LCAB)	Bagaço de Sorgo	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação do óleo fólico e metanol para produção de bioplastificantes	(Cui; Cai, 2018)

Tabela 2 - Lipases imobilizadas em catalisadores heterogêneos e suas aplicações encontradas na literatura (Continuação)

Lipase	Suporte	Tipo de imobilização	Aplicação	Referência
<i>Candida antarctica</i> B (LCAB)	Nanocompósito Híbrido Fe ₃ O ₄ magnético e sílica	Adsorção física hidrofóbica	Transesterificação de óleo de cozinha residual com metanol para produção de biodiesel	(Parandi <i>et al.</i> , 2022)
<i>Candida antarctica</i> B (LCAB)	Lewatit VP OC 1600 ^a	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação do ácido oleico com 2-etilhexanol com epoxidação para a produção do bioplastificante oleato de 2-etilhexila epoxidado	(Hosney <i>et al.</i> , 2019)
<i>Thermomyces lanuginosus</i> (LTL)	Sílica gel	Adsorção física hidrofóbica	Transesterificação do óleo de palma com metanol para produção de biodiesel	(Khor <i>et al.</i> , 2010)
<i>Geotrichum candidum</i> (LGC)	Casca de arroz funcionalizada	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação do ácido oleico com decanol para a síntese de oleato de decila	(Santos <i>et al.</i> , 2021)

Tabela 2 - Lipases imobilizadas em catalisadores heterogêneos e suas aplicações encontradas na literatura (Continuação)

Lipase	Suporte	Tipo de imobilização	Aplicação	Referência
<i>Thermomyces lanuginosus</i> (Eversa Transform 2.0)	PEDB	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação do ácido octanoíco com diferentes álcoois de cadeias curtas para a produção de ésteres aromáticos	(Júnior, 2022)
Lipase de pâncreas suíno	Lipase de pâncreas suíno agregados	Ligação cruzada	Transesterificação de óleo vegetal composto (óleo de palma, óleo de amendoim e óleo de gergelim) com etanol para produção de biodiesel	(Mahmod <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 2 - Lipases imobilizadas em catalisadores heterogêneos e suas aplicações encontradas na literatura (continuação)

Lipase	Suporte	Tipo de imobilização	Aplicação	Referência
<i>Candida antarctica</i> B (LCAB)	Lewatit VP OC 1600 ^a	Adsorção física hidrofóbica	Transesterificação do 2,5-furanodicarboxilato de isooctila a partir do 2,5-furanodicarboxilato de dimetila e do álcool isooctílico para produção de bioplastificantes	(Zhou <i>et al.</i> , 2022)
<i>Candida antarctica</i> B (LCAB)	Lewatit VP OC 1600 ^a	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação a partir do óleo de rícino e álcool furfurílico para produção de bioplastificantes	(Mukherhee; Gosh, 2017)
<i>Thermomyces lanuginosus</i> (LTL)	PEDB	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação do ácido decanóico e álcool cetílico para produção de ésteres emolientes	(Alves; Cren; Mendes, 2016)

Tabela 2 - Lipases imobilizadas em catalisadores heterogêneos e suas aplicações encontradas na literatura (Conclusão)

Lipase	Suporte	Tipo de imobilização	Aplicação	Referência
<i>Candida antarctica B</i> (LCAB)	Lewatit VP OC 1600 ^a	Adsorção física hidrofóbica	Esterificação do ácido decanóico com poliglicerol para produção de ésteres emulsificantes	(Peng <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Do autor (2024).

Nota:* Suporte comercial composto por poli(metil metacrilato) polimerizado com divinilbenzeno.

Este trabalho é de grande importância, pois propõe o desenvolvimento de uma tecnologia capaz de substituir substâncias derivadas de fontes fósseis, que são prejudiciais ao organismo humano e ao meio ambiente, por compostos de origem renovável. Para isso, é aplicado um processo sustentável de catálise enzimática em meio livre de solventes. Esse processo não só promove a sustentabilidade, mas também impulsiona inovações científicas, ampliando o conhecimento na área e demonstrando sua relevância para a indústria e para a sociedade. Dentro desse contexto, as contribuições deste estudo incluem a superação de lacunas na cadeia de produção de bioplastificantes e biosurfactantes, com a utilização do óleo fúsel como matéria prima e ET 2.0 imobilizado como biocatalisador para produção de ésteres de óleo fúsel.

4 ARTIGO 1 - UM PROCESSO SUSTENTÁVEL E OTIMIZADO PARA A PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE CADEIA MÉDIA DE GRAU ALIMENTÍCIO A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL E ÁCIDO DECANÓICO - AVALIAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES COMO AGENTES EMULSIFICANTES LIPOFÍLICOS

RESUMO

Uma nova abordagem para a produção enzimática de ésteres de óleo fúsel de cadeia média por meio da esterificação direta de ácido decanoico (AD) e óleo fúsel (OF) em um sistema livre de solventes foi investigada. A Lipase Eversa[®] Transform 2.0 imobilizada por ativação interfacial em esferas de poli(estireno-divinilbenzeno) (PEDB), ou também conhecido como, DIAION HP 20, foi usada como biocatalisador heterogêneo. Um delineamento rotativo composto central (DRCC) foi usado para otimizar a reação. O biocatalisador imobilizado mostrou alto desempenho catalítico e reutilização para converter eficientemente o ácido decanoico em ésteres de óleo fúsel com alta conversão (cerca de 85% em 90 minutos de reação) sob condições ótimas: 35,5 °C, concentração de biocatalisador de 25% m.m⁻¹ e razão molar AD:OF 1:3. Resultados semelhantes também foram obtidos para a lipase solúvel sob as mesmas condições. A estrutura química dos ésteres sintetizados foi identificada por análise de RMN. O biocatalisador imobilizado reteve 90% de sua atividade original após seis reutilizações. Além disso, o biocatalisador imobilizado exibiu ampla especificidade e alta atividade para ácidos octanoico e dodecanoico e ácidos graxos livres (AGL) do óleo de palmiste (OP) – conversão ácida em torno de 85% para 45-90 min de reação. Os ésteres de óleo fúsel demonstraram alta estabilidade térmica até 120 °C e propriedades interessantes como agentes emulsificantes lipofílicos não iônicos, que podem ser considerados ingredientes funcionais para aplicações cosméticas e alimentícias.

Palavras-chave: Ésteres de óleo fúsel, Ácidos graxos de cadeia média, Otimização, Lipase Eversa[®] Transform 2.0, Emulsificantes lipofílicos.

4.1 Introdução

O ácido decanoico (AD), também conhecido como ácido cáprico ou ácido decílico, é um ácido graxo de cadeia média saturado (AGCM) que está presente em diferentes óleos láuricos (óleos de palmiste, coco, babaçu, macaúba e louro) [1–3], óleos de cuphea (de várias espécies do gênero *Cuphea*) [4,5] e gorduras do leite [1,6]. O mercado global de AD atingiu US\$ 0,35 bilhão em 2022. As projeções indicam que crescerá para US\$ 0,54 bilhão até 2030, a uma taxa de crescimento anual de 5,6% [7], devido ao seu uso versátil em uma variedade de produtos químicos industriais [8,9]. Estudos recentes demonstraram suas propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias, antioxidantes, neuroprotetoras e antiapoptóticas [10–12]. Além disso, o AD foi considerado Geralmente Reconhecido como Seguro (GRAS) pela Food and Drug Administration (FDA) dos EUA para uso em alimentos e produtos farmacêuticos [13].

Uma revisão bibliográfica baseada em estudos publicados nos últimos dez anos mostra o amplo uso de AD e seus derivados (decanoato de metila e vinila) em reações de síntese orgânica, como esterificação, transesterificação e acidólise, para a produção de uma variedade de ésteres valiosos com diferentes aplicações industriais, conforme mostrado na Tabela 3. Diversos álcoois (monoálcoois e polióis lineares, ramificados e cíclicos) [14–22], carboidratos (di e polissacarídeos) [23–26], fosfolipídios [27] e óleos vegetais [28,29] têm sido utilizados como matérias-primas. Esses estudos demonstram a alta versatilidade do ácido decanoico e seu papel significativo na indústria oleoquímica. Curiosamente, esses processos têm sido conduzidos preferencialmente utilizando lipases (preparações brutas liofilizadas ou imobilizadas em suportes sólidos) como catalisadores heterogêneos. Essa maior tendência à adoção de processos biocatalíticos tem sido caracterizada por sua alta especificidade e seletividade, que reduzem a geração de subprodutos indesejáveis, eficiência catalítica em condições de reação mais brandas para uma ampla variedade de matérias-primas naturais e não naturais, e respeito ao meio ambiente – redução do volume de resíduos durante os processos subsequentes [30–32].

Processos biocatalíticos realizados com lipases livres demonstraram algumas limitações operacionais, visto que frequentemente são difíceis de recuperar e reutilizar, e são facilmente suscetíveis a efeitos de inativação e/ou distorção [32,33]. Além disso, as lipases têm uma alta tendência a formar agregados bimoleculares que reduzem drasticamente seu desempenho catalítico (efeitos de limitação da transferência de massa) [34,35]. Para abordar essas questões, vários protocolos de imobilização adequados foram propostos para melhorar

sua atividade catalítica e estabilidade em sínteses orgânicas. Lipases imobilizadas comerciais como Novozym[®] 435 – Lipase de *Candida antarctica* B (LCAB) imobilizada por ativação interfacial em Lewatit VP OC 1600 [36], Fermase LCAB[™] 10.000 – LCAB imobilizada covalentemente em uma resina de poliacrilato microporosa [16] e Lipozyme[®] TL IM – Lipase de *Thermomyces lanuginosus* adsorvida fisicamente em gel de sílica [37], têm sido amplamente utilizadas como biocatalisadores na produção de ésteres decanoato (ou caprato) (ver Tabela 3). Com base nos relatórios recentes resumidos na Tabela 3, há um número crescente de estudos relevantes conduzidos usando biocatalisadores heterogêneos não comerciais preparados por adsorção física preferencial de lipases em conformação aberta em vários suportes hidrofóbicos. Este protocolo, baseado na ativação interfacial de lipases [31,32,34,38], tem sido a técnica de imobilização mais utilizada para imobilizar/estabilizar lipases [34,38].

Neste contexto, este estudo consiste na produção enzimática otimizada de ésteres de óleo fúsel a partir de matérias-primas renováveis, conduzida em um processo sem solventes, uma abordagem ecologicamente correta para síntese orgânica [39]. O óleo fúsel, um subproduto das destilarias de bioetanol, combustível constituído por uma mistura de álcoois de alto teor alcoólico, como propanol, butanol, isobutanol, álcool amílico e álcool isoamílico, seu componente predominante [40], foi utilizado como matéria-prima. Para tal propósito, a lipase Eversa[®] Transform 2.0 (ET2.0), uma formulação líquida de baixo custo de *Aspergillus oryzae* geneticamente modificado [33,41], imobilizada por ativação interfacial em esferas de poli(estireno-divinilbenzeno) (PEDB) foi usada como biocatalisador heterogêneo devido ao seu alto desempenho catalítico e estabilidade em reações de esterificação [42,43]. A influência de parâmetros relevantes no processo biocatalítico proposto foi avaliada usando uma abordagem estatística – modelo central rotativo composto (DRCC). Testes de reusos após reações sucessivas em modo de batelada também foram conduzidos sob condições ótimas. Os ésteres de óleo fúsel resultantes foram testados como potenciais agentes emulsificantes lipofílicos na interface de três diferentes sistemas bifásicos sob condições simuladas. A produção biocatalítica de ésteres de óleo fúsel também foi conduzida utilizando outros ácidos graxos de cadeia média como o octanóico (caprílico), dodecanóico (láurico) e AGLs de óleo de palmiste (OP), o quinto óleo vegetal mais produzido no mundo na safra 2023/2024 (9,1 milhões de toneladas métricas) [44].

Com base nos estudos recentes resumidos na Tabela 3, demonstramos que este é um estudo original, visto que a utilização de óleo fúsel como matéria-prima e ET 2.0 imobilizado como biocatalisador heterogêneo na produção de ésteres a partir de ácidos graxos oriundos de

óleos láuricos (decanoatos) ainda é inexplorada. Portanto, este estudo pode oferecer novos insights sobre a produção biocatalítica aprimorada de ésteres valiosos para aplicações industriais a partir de matérias-primas renováveis.

Tabela 3 - Levantamento bibliográfico sobre a produção catalítica de ésteres decanoato (ou caprato) com diferentes aplicações industriais utilizando diversas matérias-primas. (Continua)

Matéria-prima	Catalisador	Tipo de catalisador	Reação	Produto	Aplicação	Testes de reuso (% residual)	Ano	Referência
Dextrana e Decanoato de vinila	Lipase de liofilizada de <i>Candida rugosa</i> (Lipase AY)	Heterogêneo	Transesterificação em DMSO ^a	Decanoato de Dextrana	Emulsificante	-	2012	[23]
Ácido decanoico e Álcool cetílico	LTL ^b imobilizada em PEDB ^c	Heterogêneo	Esterificação em sistema ausente de solventes	Decanoato de cetila	Emoliente	8 (≈100%)	2016	[14]
Sacarose e Decanoato de vinila	Lipase de liofilizada de <i>Candida rugosa</i> (Lipase AY)	Heterogêneo	Transesterificação em DMSO ^a	Monocaprato de sacarose	Emulsificante	-	2017	[24]
Ácido decanoico e Etanol	Amberlyst 15 ^d	Heterogêneo – Químico	Esterificação em sistemas ausente de solventes	Decanoato de etila	Biodiesel	-	2018	[15]
Poliglicerol e Ácido decanoico	Novozym 435 ^e	Heterogêneo	Esterificação em sistema ausente de solventes	Decanoato de poliglicerol	Emulsificante	-	2018	[78]

Tabela 3 - Levantamento bibliográfico sobre a produção catalítica de ésteres decanoato (ou caprato) com diferentes aplicações industriais utilizando diversas matérias-primas. (Continuação)

Matéria-prima	Catalisador	Tipo de catalisador	Reação	Produto	Aplicação	Testes de reuso (% residual)	Ano	Referência
Poliglicerol e Ácido decanoico	Novozym 435 ^e	Heterogêneo	Esterificação em sistema ausente de solventes	Decanoato de poliglicerol	Emulsificante	-	2018	[78]
Ácido decanoico e Álcool cetílico	Fermase LCAB TM 10000 ^e	Heterogêneo	Esterificação em sistema ausente de solventes	Decanoato de cetila	Emoliente	6 (≈90%)	2019	[16]
Fosfatidilcolina e Ácido decanoico	Novozym 435 ^e	Heterogêneo	Acidólise em sistema com hexano	Fosfolipídeos	Emulsificante	-	2020	[27]
Caprilato/Caprato de metila e 2-etil-hexanol	Metóxido de sódio	Homogêneo – Químico	Transesterificação	Decanoato de 2-etil hexila	Fluído de perfuração	-	2020	[77]
Ácido decanoico e Lactose	Lipase de <i>Candida rugosa</i> imobilizada em ZIF-8 ^j	Heterogêneo	Esterificação em sistema com cetona	Decanoato de lactose	Agente anti-cancer	6 (63%)	2023	[25]

Tabela 3 - Levantamento bibliográfico sobre a produção catalítica de ésteres decanoato (ou caprato) com diferentes aplicações industriais utilizando diversas matérias-primas. (Continuação)

Matéria-prima	Catalisador	Tipo de catalisador	Reação	Produto	Aplicação	Testes de reuso (% residual)	Ano	Referência
Di-etilenoglicol monoetiléter e Ácido decanoico	TLL ^b modificada quimicamente com dodecanal	Heterogêneo	Esterificação em sistema ausente de solventes	Decanoato de 2-(2-etoxietoxi) etila	Emulsificante	-	2025	[22]
Glicerol e Ácido decanoico	Amberlyst 15 ^d	Heterogêneo – Químico	Esterificação em sistema ausente de solventes (irradiação de ultrassom e micro-ondas)	Tricaprina	Lipídio estruturado	8(100%)	2021	[78]
Propanol e Ácido decanoico	Fermase CALB TM 10,000 ^g	Heterogêneo	Esterificação em sistema ausente de solventes – reator de ultrassom)	Decanoato de propila	Agente aromatizante e plastificante	9 (43%)	2021	[17]

Tabela 3 - Levantamento bibliográfico sobre a produção catalítica de ésteres decanoato (ou caprato) com diferentes aplicações industriais utilizando diversas matérias-primas. (Continuação)

Matéria-prima	Catalisador	Tipo de catalisador	Reação	Produto	Aplicação	Testes de reuso (% residual)	Ano	Referência
Decanoato de vinila e vários álcoois	Novozym 435 ^e	Heterogêneo	Transesterificação em solvente eutético	Ésteres decanoatos	Agente aromatizante	4 (≈90%)	2023	[19]
Decanoato de vinila e Galactomanana	Novozym 435 ^e	Heterogêneo	Transesterificação em Dimetilsulfóxido (DMSO)	Decanoato de galactomanana	Emulsificante	-	2024	[26]
Ácido decanoico e óleo de Sacha Inchi	Lipase de <i>Rhizopus oryzae</i> immobilizada em pó de sabugo de milho	Heterogêneo	Acidólise em sistema ausente de solventes	Triglicerídeos de cadeia média-grande-média (MGM)	Lipídio estruturado	5 (≈15%)	2024	[28]
Ácido decanoico e óleo de semente de uva	Lipozyme TL IM ^k	Heterogêneo	Acidólise em sistema ausente de solventes	Triglicerídeos de cadeia média-grande-média (MGM)	Lipídio estruturado	-	2024	[29]

Tabela 3 - Levantamento bibliográfico sobre a produção catalítica de ésteres decanoato (ou caprato) com diferentes aplicações industriais utilizando diversas matérias-primas. (Conclusão)

Matéria-prima	Catalisador	Tipo de catalisador	Reação	Produto	Aplicação	Testes de reuso (% residual)	Ano	Referência
Ácido decanoico e Heptanol ou Decanol	TLL ^b ou quimicamente modificada com dodecanal	Heterogêneo	Esterificação em sistema ausente de solvente	Decanoato de heptila e Decanoato de decila	Não reportado	-	2024	[21]

Fonte: Do autor (2025).

Notas: a – dimetilsulfóxido; b – lipase de *Thermomyces lanuginosus* (Lipolase[®] 100L); c – esferas de poli(estireno-divinilbenzeno); d – resina ácida de troca iônica sulfônica macroporosa; e – lipase imobilizada de *Candida antarctica* B em Lewatit VP OC 1600; f – éster de poliglicerol de ácido graxo de médio carbono; g – Lipase de *Candida antarctica* B BEX 10.000 imobilizada covalentemente em esferas de glicidil metacrilato-ter-divinilbenzeno-ter etilenoglicol dimetacrilato; h – propanol, isobutanol, álcool propargílico, hexanol, octanol, ciclohexanol, álcool furfurílico, álcool benzílico e citrônio; i – glicerol:cloreto de colina (Gly:ChCl); j – estrutura microporosa de zeólita imidazolato; k – lipase imobilizada de *Thermomyces lanuginosus* em partículas de sílica gel.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Materiais

A formulação de lipase solúvel de *Aspergillus oryzae* – Eversa[®] Transform 2.0 (concentração proteica de 33 mg.mL⁻¹ e atividade hidrolítica de 19.900 U.mL⁻¹) foi adquirida da Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, EUA). As esferas PEDB (Diaion[®] HP-20) foram adquiridas da Supelco[®] Analytical Products (Bellefonte, PA, EUA). Os ácidos octanoico (caprílico), decanoico (cáprico) e dodecanoico (láurico) também foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os ácidos graxos livres (AGLs) de óleo de palmiste (OP) (Liacid[®] 1218 P) foram generosamente cedidos pela Miracema-Nuodex Indústria Química Ltda. (Campinas, SP, Brasil), contendo a seguinte composição de ácidos graxos (%m.m⁻¹): caprílico (1,0–9,0), cáprico (2,0–7,0), láurico (47,0–58,0), mirístico (13,0–19,0), palmítico (4,0–11,0), esteárico ($\leq 3,5$), oleico (8,0–16,0) e linoleico ($\leq 4,0$). O óleo fúsel (OF) foi gentilmente fornecido pela Raízen Tarumã Ltda. (Tarumã, SP, Brasil). Sua composição química e processo de desidratação em sulfato de sódio anidro (teor de água ≤ 2 %m.m⁻¹) são relatados em um estudo anterior realizado em nosso laboratório [45]. Óleo de coco (Ducoco Produtos Saudáveis S.A. – São Paulo, SP, Brasil), óleo de semente de uva (RHR Cosméticos – São Paulo, SP, Brasil), óleo de canola (Liza – Cargill Brasil Inc.) e leite de vaca integral (Cooper[®] Rita, Santa Rita do Sapucaí, MG, Brasil) foram adquiridos no mercado local. O Triton X-100 (éter terc-octilfenílico de polietilenoglicol) foi obtido da Sigma-Aldrich, enquanto o Tween 20 (monolaurato de polietilenoglicol sorbitano) foi adquirido da Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. (Duque de Caxias, RJ, Brasil). O detergente comercial Ypê (Química Amparo Ltda., Amparo, SP, Brasil), contendo alquilbenzeno sulfonato linear de sódio como ingrediente ativo, também foi adquirido em um mercado local. Todos os outros produtos químicos eram de grau analítico, adquiridos da Synth[®] (São Paulo, SP, Brasil).

4.2.2 Imobilização de ET2.0 em esferas de PEDB via adsorção física

A lipase ET2.0 foi imobilizada por adsorção física via interações hidrofóbicas (ativação interfacial) em esferas PEDB em baixa força iônica (tampão acetato de sódio 5 mmol L⁻¹ em pH 5,0) usando uma carga de proteína fixa em suporte de 40 mg.g⁻¹ [25,34]. O processo de adsorção foi monitorado medindo-se a atividade hidrolítica residual [46,47] e a quantidade de proteína [35] no sobrenadante. A atividade catalítica do biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) foi avaliada na hidrólise de emulsão de azeite de oliva em

pH 8,0 (tampão fosfato de sódio 100 mmol L⁻¹) e 37 °C sob agitação orbital contínua (200 rpm) [46,47]. Uma unidade internacional (1 U) foi definida como a quantidade de lipase imobilizada necessária para liberar 1 µmol de AGLs por minuto sob tais condições experimentais. O biocatalisador imobilizado apresentou uma quantidade de proteína imobilizada de 31 mg g⁻¹ e atividade hidrolítica de 157,3 ± 12,3 U g⁻¹ de suporte.

4.2.3 Esterificação enzimática de óleo fúsel com ácidos carboxílicos

As reações de esterificação enzimática foram conduzidas em reatores de vidro abertos de 100 mL contendo 6 g de matérias-primas previamente imersas em banho-Maria sob agitação orbital fixa (240 rpm). Essas reações foram realizadas em sistemas livres de solventes (misturas de reação consistindo apenas de ácidos carboxílicos ou AGLs de óleo de palmiste e álcool fúsel). Periodicamente, alíquotas de 50 µL das misturas de reação foram retiradas e suspensas em 10 mL de solução de etanol a 95% m.m⁻¹. A solução foi agitada e titulada com solução de NaOH 30 mmol.L⁻¹ usando fenolftaleína como indicador. A porcentagem de conversão de AGLs (Y) foi determinada com base no consumo de AGLs na mistura de reação – Equação 1 [46,47]. Neste conjunto de experimentos, todas as reações foram realizadas com duas replicatas.

$$Y(\%) = \left(\frac{AGLs_0 - AGLs_t}{AGLs_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde AGLs₀ é a concentração inicial de AGLs (mol.L⁻¹) e AGLs_t é a concentração residual de AGLs após um tempo de reação especificado t (mol.L⁻¹).

4.2.3.1 Otimização da produção de ésteres de óleo fúsel com ácido carboxílico

Neste estudo, uma série de testes foi conduzida para otimizar as condições do processo para a produção de ésteres de óleo fúsel através da esterificação direta de óleo de fúsel e ácido decanoico. Este estudo foi realizado com o objetivo de investigar a interação e os efeitos individuais de três parâmetros operacionais relevantes na reação, tais como razão molar AD:OF (1:1 a 1:4), temperatura de reação (25 °C a 55 °C) e concentração de biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) (5 a 25% m.m⁻¹). Um planejamento fatorial completo (DRCC) consistindo de dezessete execuções (oito pontos fatoriais, seis pontos axiais e três

pontos centrais) foi proposto. As reações foram realizadas em ordem aleatória para evitar erros sistemáticos. Os níveis de entrada de cada parâmetro foram selecionados com base em estudos anteriores realizados em nosso laboratório [48,49]. A variável dependente (resposta) foi a porcentagem de conversão ácida obtida dentro de 25 min de reação (Y). Os dados experimentais foram analisados com nível de confiança de 95% utilizando o software Protimiza Experimental Design [50].

Os efeitos dos três parâmetros independentes e suas interações foram determinados por análise de variância (ANOVA). A adequação do modelo quadrático proposto foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), probabilidade (valor de p), falta de ajuste e teste "F" de Fischer. Gráficos de superfície de resposta e de contorno foram utilizados para avaliar a relação entre os parâmetros de entrada e a resposta (porcentagem de conversão de AD) e para determinar as condições ótimas de reação. A validade do modelo proposto foi verificada pela condução de reações de esterificação em condições ótimas.

4.2.3.2 Efeito do tempo de reação para a produção de ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico

O efeito do tempo de reação na produção de ésteres de óleo fúsel foi estudado sob as condições experimentais ótimas obtidas a partir da análise de superfície de resposta e gráficos de contorno: 35,5 °C, razão molar AD:OF (1:3) e concentração de biocatalisador imobilizado 25 %m.m⁻¹ (ou concentração de proteína imobilizada de 7,75 mg por grama de mistura reacional). Neste conjunto de experimentos, também foi conduzida uma reação de esterificação utilizando ET2.0 não imobilizada, com a mesma carga proteica inicial (1,41 mL de lipase líquida, que corresponde a 7,75 mg de proteína por grama de mistura de reacional).

4.2.3.3 Testes de estabilidade operacional

Esses testes também foram realizados sob condições experimentais ótimas – 35,5 °C, razão molar AD:OF de 1:3 e concentração de biocatalisador imobilizado de 25% m.m⁻¹ (ou concentração de proteína imobilizada de 7,75 mg por grama de mistura reacional) dentro de 90 minutos de reação. No final de cada reação, o biocatalisador imobilizado foi recuperado por filtração em funil de Buchner sob vácuo (papel de filtro Whatman nº 41), seguido por etapa de lavagem com hexano frio a –5 °C para remover matérias-primas residuais e produto (ésteres) em sua superfície. O biocatalisador recuperado foi então armazenado durante a noite a 4 °C em placas de Petri de vidro abertas sob condições estáticas para remover traços de

água, reutilizado no próximo lote de esterificação com uma nova mistura reacional.

4.2.3 Identificação dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico por RMN

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H (300 MHz) e ^{13}C (75 MHz) para o ácido decanoico e para os ésteres óleo fúsel foram registrados em um instrumento Bruker AC 300 (Bruker BioSpin, Ettlingen, BW, Alemanha). As amostras de RMN foram dissolvidas em 0,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) contendo o padrão interno (trimetilsilano).

4.2.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) dos ésteres foi realizada em um analisador térmico Shimadzu DTG-60H (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de 18 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.5 Propriedades emulsificantes dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico

Neste conjunto de experimentos, os ésteres sintetizados foram usados para preparar três diferentes emulsões de água em óleo (óleo de coco/água, óleo de semente de uva/água e óleo de canola/leite de vaca integral). Esses testes foram realizados em tubos de ensaio de vidro fechados (dimensão $15 \times 125\text{ mm}$) contendo 2 mL de cada óleo vegetal e 3,5 mL de uma solução emulsificante preparada na proporção volumétrica de 3 partes de ésteres fúsel e 4 partes de água destilada ou leite de vaca integral [51,52]. Em seguida, os tubos foram agitados eficientemente por 1 minuto a 700 rpm em um vórtice homogeneizador e então armazenados em uma estufa de secagem a $50\text{ }^\circ\text{C}$ sob condições estáticas por 48 h. O desempenho emulsificante dos ésteres de óleo fúsel sintetizados foi comparado com um detergente de lavanderia comercial e dois emulsificantes tradicionais (Tween 20 e Trion X-100). Adicionalmente, esses sistemas foram comparados com um teste controle preparado na ausência de qualquer agente emulsificante (substituição do agente emulsificante por água destilada ou leite de vaca integral). Neste estudo, a porcentagem do índice de emulsificação (IE) foi determinada de acordo com estudo anterior, conforme demonstrado na Equação 2 [53]:

$$IE (\%) = \left(\frac{A_e}{A_t} \right) \times 100 \quad (2)$$

onde A_e e A_t são a altura da emulsão e a altura total do líquido, respectivamente.

4.2.6 Desempenho catalítico do biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) usando ácidos carboxílicos de cadeia média e AGLs de óleo de palmiste como matérias-primas oleaginosas

As reações de esterificação do álcool fúsel com ácidos carboxílicos de cadeia média (ácidos octanoico e dodecanoico) e AGLs de óleo de palmiste foram conduzidas sob condições ótimas previamente determinadas para os ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico: 35,5 °C, razão molar AD:OF de 1:3 e concentração de biocatalisador de 25% $m \cdot m^{-1}$ (ou concentração de proteína imobilizada de 7,75 mg por grama de mistura reacional) ou 1,40 mL de ET2.0 solúvel (lipase livre).

4.3 Resultados

4.3.1 Otimização da produção enzimática de ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico por reação de esterificação

O efeito individual e de interação dos parâmetros (razão molar AD:OF, temperatura de reação e concentração do biocatalisador imobilizado (enzima imobilizada) na produção de ésteres de óleo fúsel foi investigado utilizando uma abordagem estatística: DRCC. Os valores experimentais ($Y_{exp.}$) e previstos ($Y_{pred.}$) para a porcentagem de conversão de AD (resposta) obtidos a partir do planejamento fatorial proposto são apresentados na Tabela 4. O maior valor experimental de porcentagem de conversão de AD de 57,1% após 25 minutos de reação foi observado para o ensaio nº 14. Este resultado foi cinco vezes maior do que o ensaio nº 2, que apresentou a menor conversão experimental de AD (apenas 11,2%). Além disso, uma boa correspondência entre os valores de resposta previstos e experimentais também pode ser observada, o que confirma a alta precisão do modelo empírico proposto.

Tabela 4 - Matriz de planejamento fatorial completo para análise do efeito de três parâmetros operacionais relevantes na produção enzimática de ésteres de óleo fúsel.

Ensaio	Variáveis independentes			Convesão AD	
	Codificadas (reais)			(%)	
	Razão molar AD:OF	Temperatura (°C)	Biocatalisador (%m.m ⁻¹)	Experimental	Predito ^a
1	-1 (1:1.6)	-1 (31)	-1 (9)	24,9	22,5
2	+1 (1:3.4)	-1 (31)	-1 (9)	11,2	12,1
3	-1 (1:1.6)	+1 (49)	-1 (9)	25,9	25,6
4	+1 (1:3.4)	+1 (49)	-1 (9)	16,5	17,4
5	-1 (1:1.6)	-1 (31)	+1 (21)	42,7	41,1
6	+1 (1:3.4)	-1 (31)	+1 (21)	51,5	51,0
7	-1 (1:1.6)	+1 (49)	+1 (21)	38,3	36,6
8	+1 (1:3.4)	+1 (49)	+1 (21)	47,3	48,9
9	-1.68 (1:1)	0 (40)	0 (15)	25,8	29,0
10	+1.68 (1:4)	0 (40)	0 (15)	32,5	30,4
11	0 (1:2.5)	-1.68 (25)	0 (15)	27,7	29,5
12	0 (1:2.5)	+1.68 (55)	0 (15)	30,8	30,2
13	0 (1:2.5)	0 (40)	-1.68 (5)	15,8	16,0
14	0 (1:2.5)	0 (40)	+1.68 (25)	57,1	58,0
15	0 (1:2.5)	0 (40)	0 (15)	39,0	36,7
16	0 (1:2.5)	0 (40)	0 (15)	37,4	36,7
17	0 (1:2.5)	0 (40)	0 (15)	33,9	36,7

Fonte: Do autor (2025)

Nota: ^a valores calculados de acordo com a Equação 3.

A significância estatística de cada parâmetro individual e suas interações na resposta (valores percentuais de conversão de AD) foi determinada pelo teste t de Student (Tabela 5). A análise de variância (ANOVA) mostra que a média, os termos quadráticos da razão molar AD:OF (M^2) e temperatura de reação (T^2), o termo linear da concentração do biocatalisador (B) e as interações razão molar AD:OF/concentração do biocatalisador ($M \times B$) e temperatura de reação/concentração do biocatalisador ($T \times B$) foram estatisticamente significativos no nível de confiança de 95% (valores de $p < 0,05$). Entre eles, a concentração do biocatalisador foi a variável mais significativa e positiva que afetou a reação de esterificação (ver o valor do coeficiente de regressão para o termo linear na Tabela 5). Por outro lado, parâmetros não significativos (valores de $p > 0,1$), como os termos lineares da razão molar AD:OF (M) e temperatura de reação (T), o termo quadrático da concentração do biocatalisador (B^2) e a interação razão molar AD:OF/temperatura de reação ($M \times T$) foram excluídos da equação polinomial que representa o modelo proposto. Portanto, os termos significativos foram utilizados para obter o modelo polinomial com base no efeito funcional dos três parâmetros independentes e suas interações na resposta (porcentagem de conversão de AD prevista – Y predito), conforme mostrado na Equação 3:

$$Y\% = 36,70 - 2,47M^2 - 2,44T^2 + 12,50B + 5,11M \times B - 1,86T \times B \quad (3)$$

Onde M, T e B representam a razão molar AD:OF, a temperatura de reação e a concentração do biocatalisador, respectivamente

Tabela 5 - Coeficientes de regressão, erros padrão e valores de p e análise de variância (ANOVA) do modelo.

Parâmetros	Coeficiente de regressão	Erro padrão	valor- <i>p</i>
Média	36,70	±1,50	0,0000
M	0,44	±0,70	0,5548 [#]
M ²	-2,47	±0,78	0,0153
T	0,21	±0,70	0,7709 [#]
T ²	-2,44	±0,78	0,0163
B	12,50	±0,70	0,0000
B ²	0,11	±0,78	0,8948 [#]
M×T	0,56	±0,92	0,5605 [#]
M×B	5,11	±0,92	0,0009
T×B	-1,86	±0,92	0,0828

ANOVA					
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	valor- <i>p</i>
Regressão	2502,37	9	278,04	41,00	0,00003
Resíduos	47,47	7	6,78		
Falta de ajuste	33,86	5	6,77	1,00	0,57018
Erro puro	13,61	2	6,80		
Total	2549,84	16			

$R^2 = 98,14\%$; $F_{0,05;9;7} = 3,20$

Fonte: Do autor (2025).

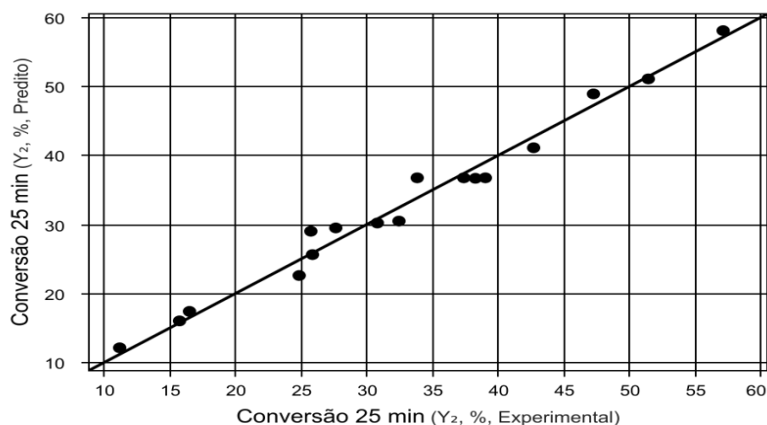
Notas: M, T e B representam os parâmetros de entrada: razão molar AD:OF, temperatura de reação e concentração do biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada), respectivamente.

[#] Termos não significativos com nível de confiança de 95%.

Neste estudo, o teste F de Fisher foi utilizado para confirmar a adequação do modelo. De acordo com a Tabela 5, o valor F calculado (41,00) foi notavelmente superior ao valor F tabelado (3,20), a partir da análise de variância (ANOVA). Além disso, o valor F para o teste de falta de ajuste (1,00) não foi significativo (valor de $p > 0,05$). Portanto, esses resultados demonstram claramente que o modelo polinomial (ver Equação 3) foi preciso dentro da faixa

estudada para prever a produção de ésteres. A precisão do modelo de regressão também pode ser observada com base no valor do coeficiente de determinação relatado na Tabela 5 e também na Figura 10 ($R^2 = 0,9814$).

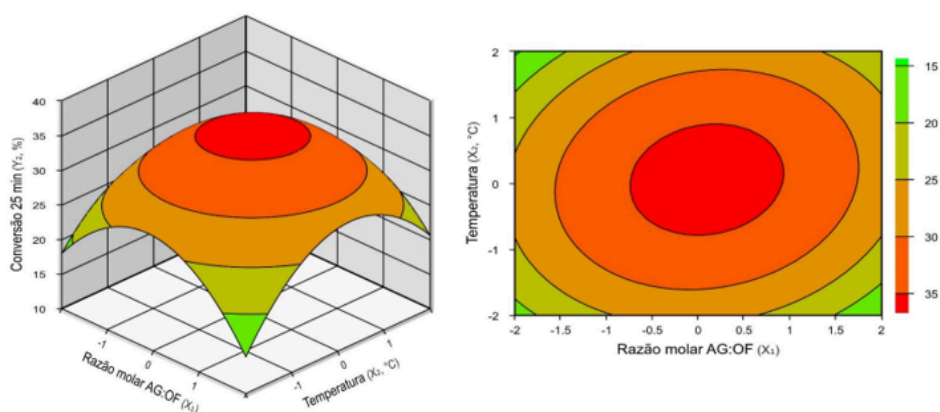
Figura 10 - Relação entre porcentagem de conversão predita e experimental em 25 minutos do ácido decanoico



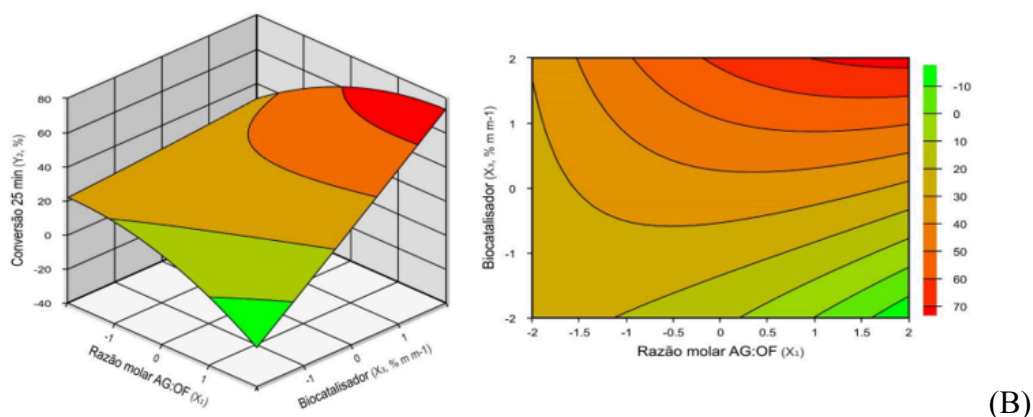
Fonte: Do autor (2024).

Esses resultados demonstram que representações gráficas do modelo polinomial (gráficos de contorno 2D e gráficos de superfície de resposta 3D) podem ser analisadas e exploradas para determinar as condições experimentais ótimas da reação (ver Figura 11(A–C)).

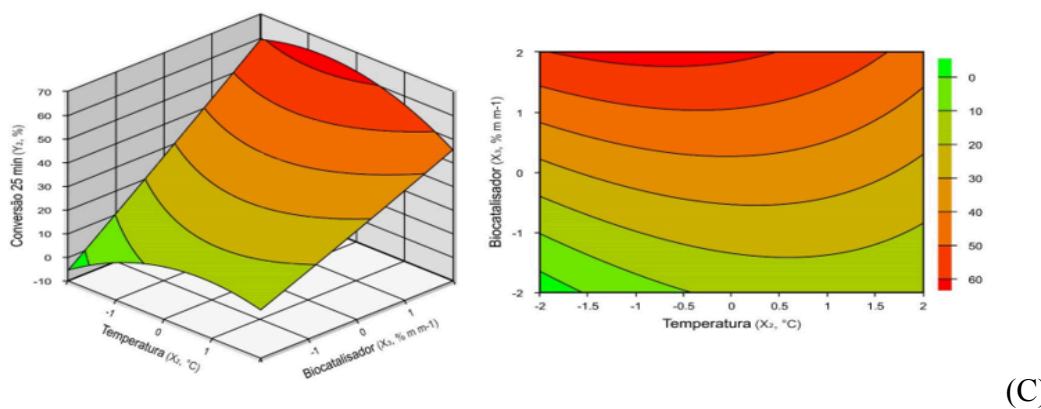
Figura 11 - Gráficos 2D/3D para a produção enzimática de ésteres de óleo fúsel. Efeito da razão molar AD:OF e da temperatura de reação (A), da razão molar AD:OF e da concentração do biocatalisador (B), e da temperatura de reação e da concentração do biocatalisador (C) na porcentagem de conversão de AD.



(A)



(B)



(C)

Fonte: Do autor (2025).

O efeito da razão molar AD:OF e da temperatura da reação, e sua interação mútua na reação, é ilustrado na Figura 11(A). A esterificação é um processo controlado termodinamicamente [39,54]. Portanto, um excesso de óleo fúsel desloca o equilíbrio químico para a formação do produto (ésteres de óleo fúsel). Analisando os gráficos 2D/3D na Figura 11 (A), a porcentagem máxima de conversão ácida pode ser obtida para reações realizadas com um excesso de OF entre 1,0 e 2,0 equivalentes, que correspondem à razão molar AD:OF de 1:2 e 1:3, respectivamente. Por outro lado, um aumento adicional na quantidade de OF resultou em uma ligeira diminuição na produção de ésteres devido à possível diluição de AD na mistura de reação e/ou remoção da camada de hidratação essencial da enzima, o que afeta drasticamente sua atividade catalítica [55]. De fato, o coeficiente de regressão negativo para o termo quadrático da razão molar AD:OF ($-2,47M^2$) na Equação 3 revela seu efeito negativo na reação conduzida nos níveis mais baixo (valor codificado de $-1,68$ ou razão molar AD:OF de 1:1) e mais alto (valor codificado de $+1,68$ ou razão molar AD:OF de 1:4). Esses resultados demonstram claramente que a presença de um leve excesso de OF é crucial para o

processo enzimático, uma vez que atua como um “solvente” que favorece a dispersão das moléculas de AD na mistura reacional e a acessibilidade aos sítios ativos da enzima [56].

Um aumento adequado da temperatura leva a um aumento nos fenômenos de transporte (efeitos de transferência de calor e massa) pela redução da viscosidade na mistura reacional. Portanto, espera-se um aumento na produção de ésteres pelo aumento da temperatura da reação devido ao melhor acesso das moléculas da matéria-prima ao microambiente do biocatalisador [39,56]. Um aumento na porcentagem de conversão ácida pelo aumento da temperatura da reação de 25 °C (menor valor codificado de -1,68) para 31 °C (valor codificado de -1) resultou em um efeito positivo na reação. Os gráficos das superfícies 2D/3D mostram que a formação máxima de ésteres pode ser obtida na faixa de temperatura entre 31 °C e 40 °C (valores codificados de -1 e zero "0", respectivamente). Em contraste, reações de esterificação conduzidas nos níveis mais baixos e mais altos de temperatura de reação também resultam em uma diminuição na formação de ésteres – veja a regressão do coeficiente negativo na Equação 3 ($-2,44T^2$). Portanto, a produção máxima de ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico pode ser claramente alcançada sob condições moderadas na faixa de temperatura de 31 °C a 40 °C – veja a Figura 11A). Entretanto, a interação entre esses parâmetros não foi significativa ao nível de confiança de 95% (veja a Tabela 5 – valor de $p > 0,05$).

Conforme ilustrado pelas superfícies de plotagem 2D/3D na Figura 11(B), a produção máxima de ésteres pode ser claramente alcançada para misturas de reação preparadas usando razão molar AD:OF de 1:2,5 a 1:3,5 (razão molar média AD:OF de 1:3), o que é consistente com a Figura 11(A). A taxa de reação inicial de um processo enzimático é influenciada pela concentração do biocatalisador na mistura de reação. Portanto, uma concentração apropriada de biocatalisador favorece a formação de complexos acil-enzima, que são submetidos ao ataque nucleofílico de grupos hidroxila do álcool (OF) e, assim, aumentando a formação de ésteres [55]. De acordo com a Equação 3, o termo linear da concentração do biocatalisador ($+12,50B$) é o parâmetro mais importante e significativo, que influencia positivamente a reação. De fato, o valor máximo de conversão ácida pode ser obtido no nível mais alto de concentração do biocatalisador (valor codificado de +1,68, que corresponde a 25% m.m⁻¹). A interação entre esses dois parâmetros foi significativa a um nível de confiança de 95%, com um valor de coeficiente de regressão positivo ($+5,11 M \times B$). Isso significa que a reação é favorecida pelo uso da concentração máxima do biocatalisador (25% m.m⁻¹) e valores codificados positivos para a razão molar AD:OF entre 1:3 e 1:3,5. Com base nesses resultados, a formação máxima de ésteres pode ser obtida usando uma razão molar AD:OF de

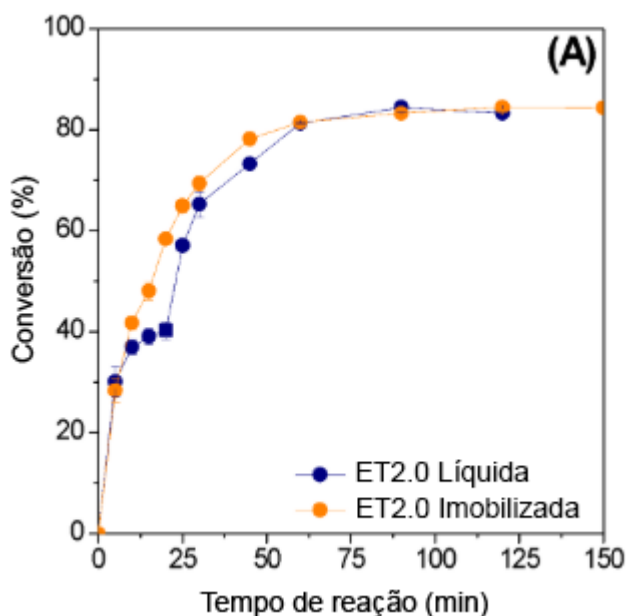
1:3 (valor codificado de +0,5) e uma concentração do biocatalisador de 25% m.m⁻¹(valor codificado de +1,68).

O efeito da temperatura da reação e da concentração do biocatalisador é ilustrado na Figura 11(C). Como esperado, os valores percentuais máximos de conversão de AD podem ser obtidos claramente em temperaturas de até 40 °C e concentração de biocatalisador de 25% m.m⁻¹, conforme relatado acima para a Figura (11A, B). A interação entre esses dois parâmetros individuais também foi significativa ao nível de confiança de 95%, com um valor de coeficiente de regressão negativo (-1,86T×B), conforme mostrado na Equação 3. Isso mostra que um efeito positivo na reação também pode ser obtido utilizando uma concentração de biocatalisador de 25% m.m⁻¹ e valores codificados negativos para a temperatura. Portanto, 35,5 °C (valor codificado de -0,5) foi definido como a temperatura ótima para a reação. O modelo polinomial quadrático proposto foi validado realizando reações de esterificação sob condições ótimas obtidas a partir das análises de gráficos de superfície 2D/3D: razão molar AD:OF de 1:3 (valor codificado de +0,5), temperatura de reação de 35,5 °C (valor codificado de -0,5) e concentração de biocatalisador de 25% m.m⁻¹ (valor codificado de +1,68), o que corresponde a uma concentração de enzima imobilizada de 7,75 mg por grama de mistura de reação. Sob tais condições, a porcentagem experimental de conversão de AD ($Y_{exp.} = 57,1 \pm 1\%$) obtida dentro de 25 min de reação foi muito próxima do valor previsto obtido pelo modelo de regressão ($Y_{pred.} = 62,30\%$), comprovando assim a validade do modelo proposto. Uma pequena diferença entre os valores experimentais e previstos de conversão ácida em torno de 10% pode ser observada. Isso sugere um possível acúmulo de algumas moléculas de água geradas na reação, favorecidas pela alta concentração do biocatalisador, que resultou em uma ligeira diminuição da conversão de ácido em ésteres [57,58]. Portanto, estudos adicionais para avaliar a influência do tempo de reação na produção de ésteres e testes de reutilização foram realizados nessas condições.

4.3.2 Influência do tempo de reação na produção dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico

O efeito do tempo de reação na produção de ésteres sob condições ótimas foi avaliado para estimar o tempo mínimo necessário para atingir o equilíbrio químico. Nessas condições, o desempenho catalítico do biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) foi comparado com sua forma líquida (ET2.0 solúvel) utilizando a mesma quantidade inicial de proteína (7,75 mg de proteína por grama de mistura reacional). Perfis semelhantes de produção de ésteres utilizando ambas as formas de biocatalisador podem ser observados na Figura 12(A).

Figura 12 - (A) Influência do tempo de reação na porcentagem de conversão de AD. As reações foram realizadas em condições ótimas: razão molar AD:OF de 1:3, 35,5 °C e 25% m.m⁻¹ de biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) (ou 7,75 mg de proteína por grama de mistura reacional).



Fonte: Do autor (2025).

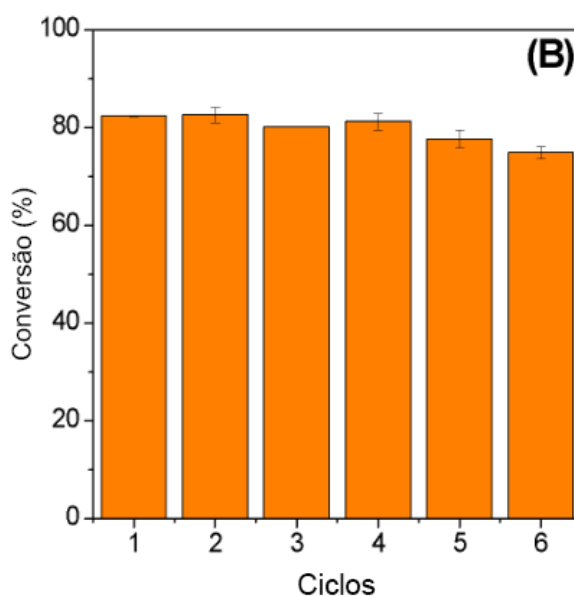
Além disso, a porcentagem máxima de conversão ácida em torno de 85% também foi alcançada em 90 minutos de reação para ambos os sistemas de reação. Muitos estudos demonstraram que lipases imobilizadas via ativação interfacial em suportes hidrofóbicos (lipases em conformação de "tampa" aberta) exibem maior atividade catalítica do que suas formas livres em reações de síntese orgânica [42,43,48]. Surpreendentemente, uma mistura de reação homogênea foi obtida nos primeiros 5 minutos de reação utilizando a lipase solúvel como biocatalisador, devido à possível natureza anfifílica dos ésteres resultantes (propriedades emulsificantes não iônicas). Nessas condições, a estrutura tridimensional da lipase mudou de conformação fechada (inativa) para aberta (ativa), expondo assim seu sítio ativo às matérias-primas [35,59]. Embora desempenho catalítico semelhante tenha sido observado, a forma imobilizada da lipase é preferível à sua forma livre devido à facilidade de recuperação da mistura de reação e às múltiplas reutilizações.

4.3.3 Testes de estabilidade operacional do biocatalisador imobilizado

Para manter a viabilidade econômica e ambiental de um processo industrial, os

biocatalisadores devem ser facilmente recuperados do sistema de reação ao final do processo e reutilizados diversas vezes para obter maior produtividade com uma menor quantidade de enzima utilizada [60]. Portanto, testes de estabilidade operacional da ET2.0 imobilizada após reações em batelada consecutivas de 90 minutos cada foram conduzidos em condições experimentais ótimas. Analisando os resultados ilustrados na Figura 12(B), é possível observar que o biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) reteve cerca de 90% de sua atividade original após seis bateladas. Essa ligeira diminuição do desempenho catalítico pode ser devido à inativação térmica de algumas moléculas de lipase e/ou possível acúmulo de matérias-primas e/ou produtos residuais na superfície do biocatalisador, que podem alterar o microambiente da lipase [48,61].

Figura 12 - (B) Testes de estabilidade operacional após lotes sucessivos de esterificação de 90 min cada em um sistema isento de solventes. As reações foram realizadas em condições ótimas: razão molar AD:OF de 1:3, 35,5 °C e 25% m.m⁻¹ de biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) (ou 7,75 mg de proteína por grama de mistura reacional).



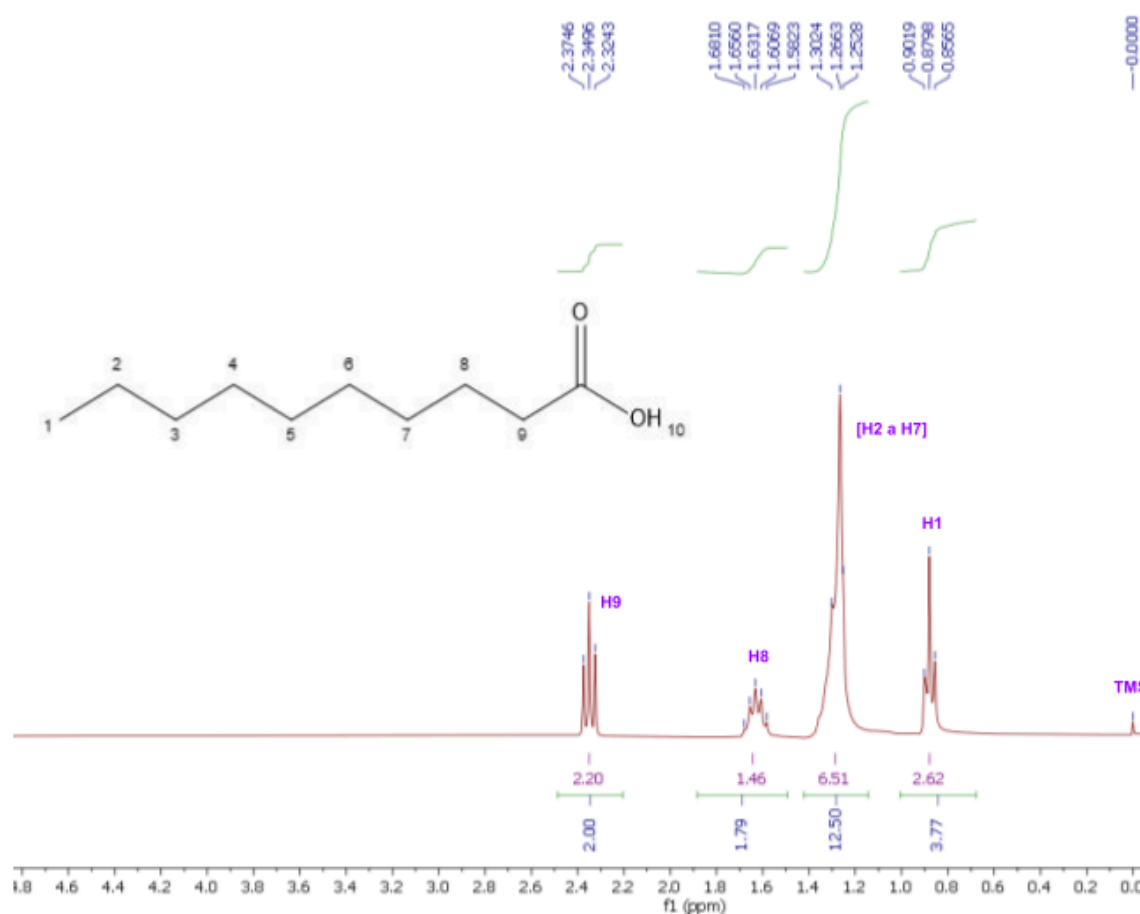
Fonte: Do autor (2025).

Com base em relatórios recentes resumidos na Tabela 3, poucos estudos exploraram a estabilidade operacional das lipases após reutilizações consecutivas. Portanto, este estudo comparativo demonstra seu desempenho satisfatório após sucessivos lotes de esterificação

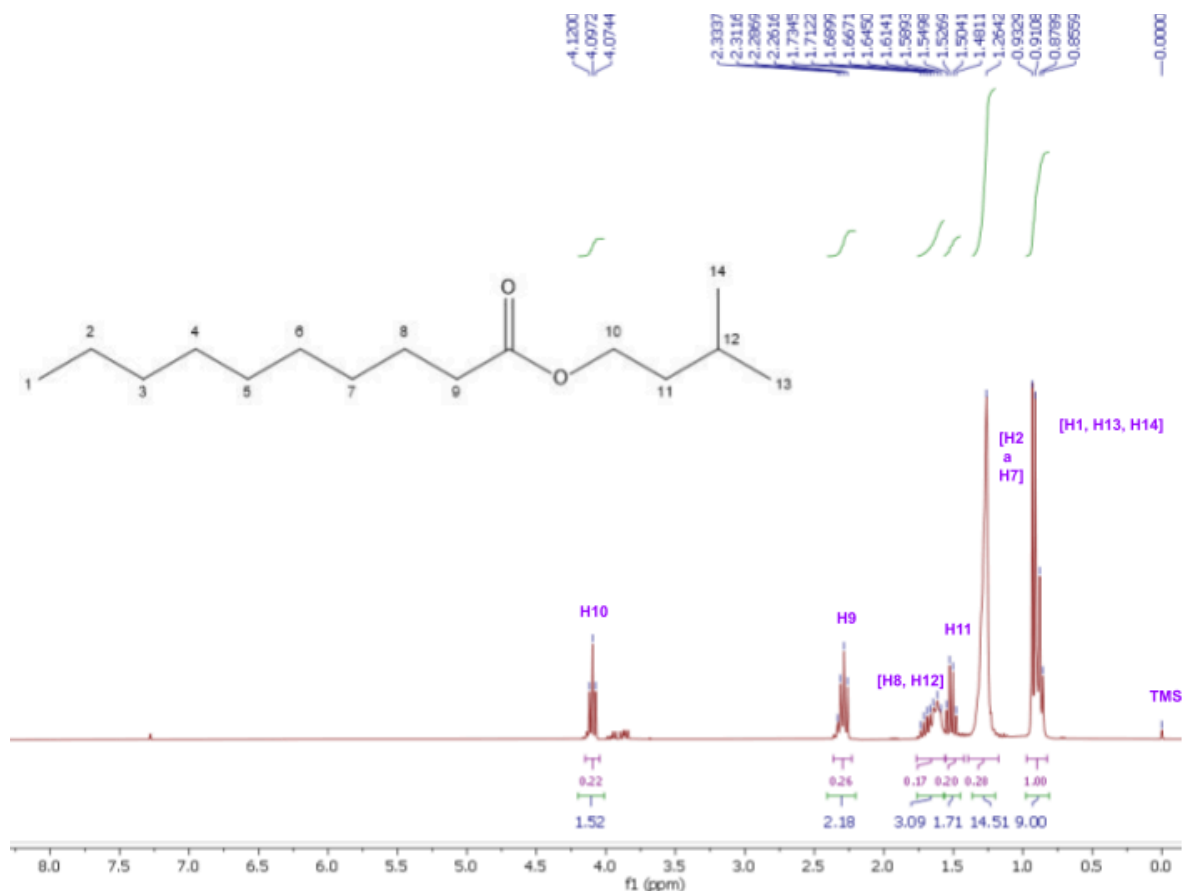
4.3.4 Identificação dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico por RMN

As estruturas químicas dos ésteres de AD e ésteres de óleo fúsel foram identificadas por análise de RMN. Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C são mostrados na Figura 13(A, B, C, D). De acordo com a Figura 13(A), é possível observar sinais característicos de AD, como os sinais intensos entre 0,90-1,00 ppm e 1,20-1,40 ppm, correspondentes aos prótons dos grupos metil ($-\text{CH}_3$) (H1) e metileno ($-\text{CH}_2-$)(H2 a (H7) terminais, respectivamente. Esses sinais também são observados no espectro de ^1H dos ésteres óleo de fúsel (Figura 13 B). O aparecimento de dois sinais intensos no espectro de RMN de ^1H dos ésteres de óleo fúsel (Figura 13B) a 2,26 ppm para o grupo metileno ligado ao grupo carbonila da fração AD ($-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$) (H9) e a 4,08 ppm para os prótons ligados ao carbono adjacente ao oxigênio do grupo éster ($-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$)(H10) confirma a formação de ligações ésteres [15,42,43].

Figura 13 - (A) Espectro de ^1H RMN do ácido decanoico

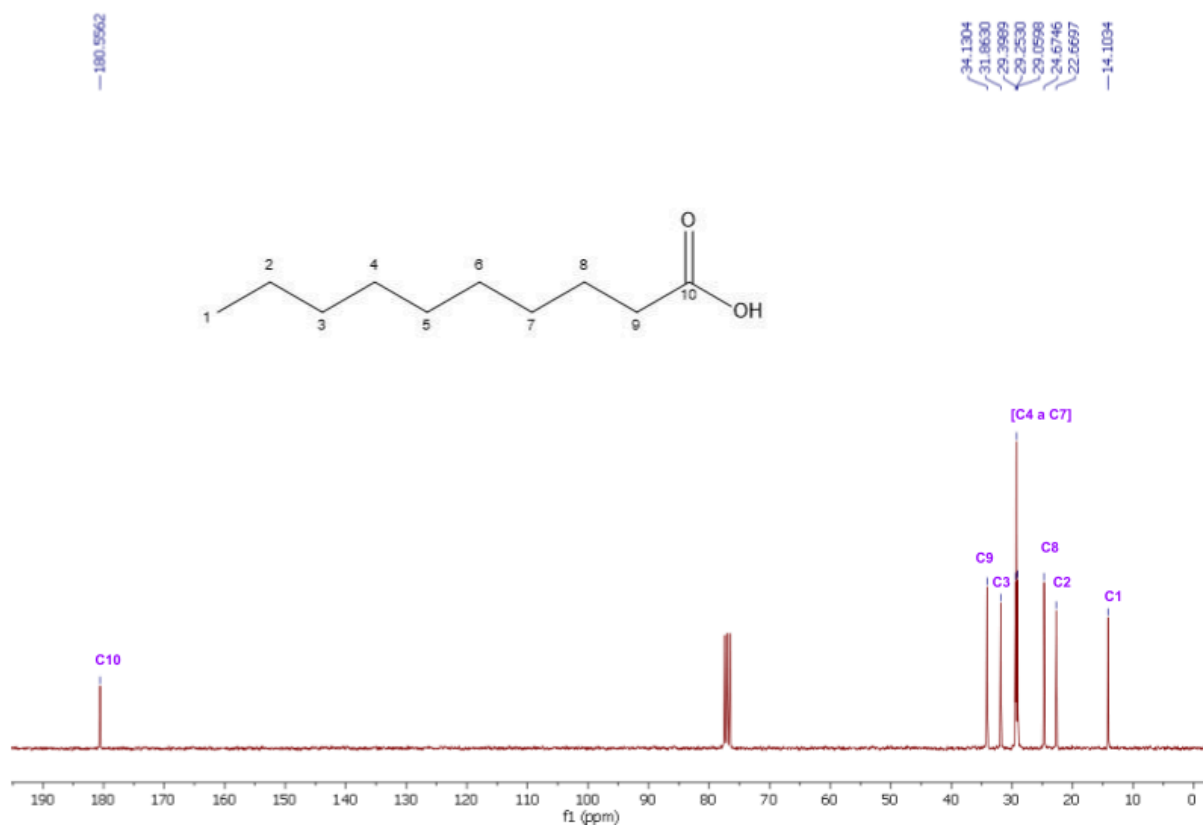


Fonte: Do autor (2025)

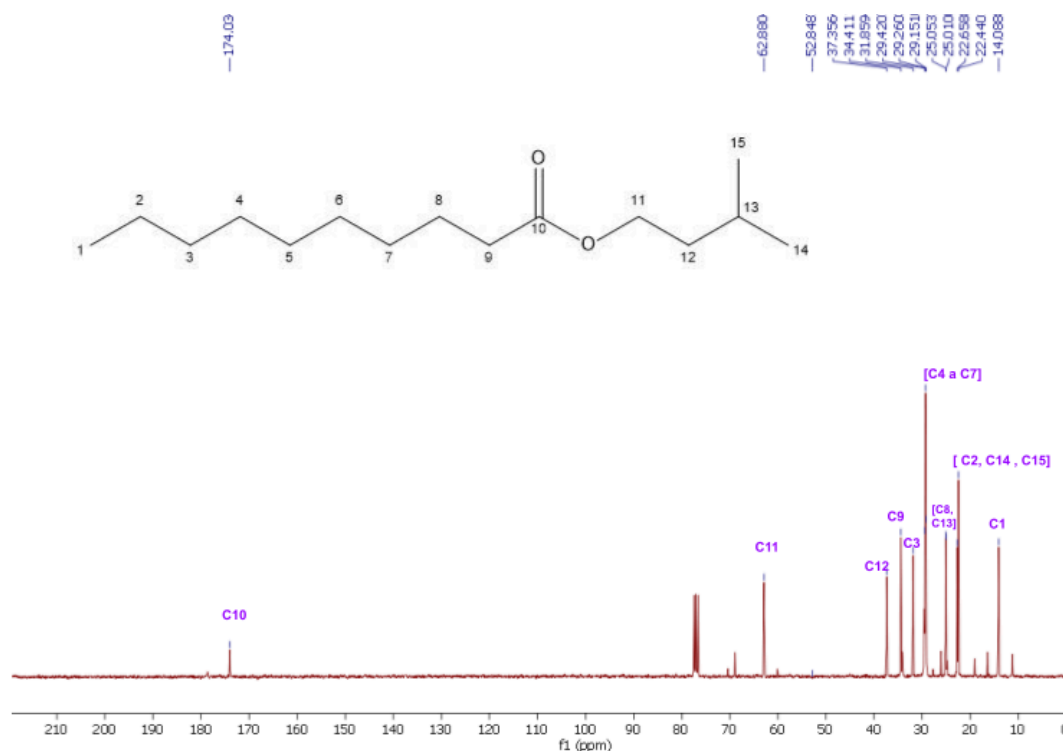
Figura 13 - (B) Espectro de ^1H RMN da mistura de ésteres de óleo fúsel

Fonte: Do autor (2025)

Os espectros de RMN de ^{13}C (Figura 13(C e D)) do ácido decanoico e da mistura dos ésteres de óleo fúsel (majoritariamente o éster decanoato de isoamila) são consistentes com os resultados de RMN de ^1H que confirmam a formação de ligações éster. Os sinais característicos do grupo carbonila das ligações éster ($-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$) a 173,5 ppm (C10) e o sinal intenso a 63,0 ppm (C11) para o grupo metileno ligado ao átomo de oxigênio ($-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-$) podem ser observados no espectro de ésteres de óleo fúsel (Figura 13 D) [43,49]. Notavelmente, o espectro de RMN de ^{13}C do AD (Figura 13 C) mostra claramente um sinal intenso a 180,5 ppm (C10), característico do átomo de carbono de carbonila de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) [43]. A ausência desse sinal no espectro dos ésteres fúsel resultantes indica a eliminação correta do AD não convertido do produto final.

Figura 13 - (C) Espectro de ^{13}C RMN do ácido decanoico

Fonte: Do autor (2025)

Figura 13 - (D) Espectro de ^{13}C RMN dos ésteres de óleo fúsel

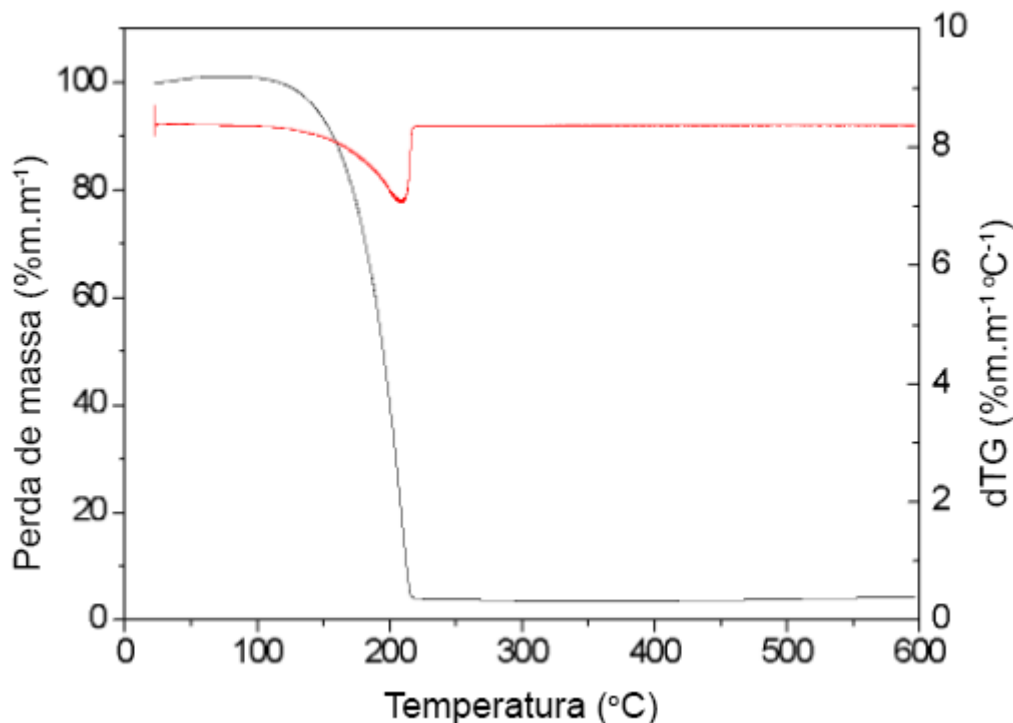
Fonte: Do autor (2025)

Importante comentar que a estrutura do éster de óleo fúsel apresentada é a estrutura predominante, uma vez que o óleo fúsel contém, majoritariamente, álcool isoamílico em sua composição. No entanto, também são formados ésteres derivados de outros álcoois presentes no óleo fúsel, embora em menor proporção

4.3.5 Determinação das propriedades térmicas dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico por análise TG/DTG

As propriedades térmicas dos ésteres de óleo fúsel foram avaliadas por análise TG/dTG realizada em atmosfera de nitrogênio (ver Figura 14). As curvas TG/DTG mostram que esses ésteres sintéticos são termicamente estáveis até 120 °C. Analisando as curvas TG mostradas na Figura 14, a temperatura inicial de degradação (T_i) foi observada em 126,4 °C. Os ésteres sintetizados apresentaram um estágio de perda de massa bem definido de cerca de 90% entre 145 °C e 215 °C (linha preta), o que foi consistente com a curva dTG (linha vermelha).

Figura 14 - Curvas TG (linha preta) e dTG (linha vermelha) dos ésteres de decanoato de fúsel sintetizados em atmosfera inerte.



Fonte: Do autor (2025).

De fato, o valor da temperatura com perda de massa de 50% (T50%) para os ésteres sintéticos foi observado a 195 °C. Essa perda de massa acentuada observada nessa faixa de temperatura é devido à degradação térmica das ligações éster e/ou volatilização de compostos intermediários das frações hidrocarboneto. Além disso, os ésteres exibiram um resíduo de carvão de 3,5% $m.m^{-1}$ a 600 °C. Esses resultados indicam que os ésteres resultantes podem ser compostos promissores para aplicações em alimentos, cuidados pessoais e cosméticos devido à sua alta estabilidade térmica.

4.3.6 Avaliação das propriedades emulsificantes dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico

Com base nos resultados promissores obtidos para reações de esterificação catalisadas pelo uso da forma de lipase solúvel, uma solução enzimática aquosa viscosa, as propriedades emulsificantes dos ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico sintetizados foram investigadas mais detalhadamente. As potencialidades promissoras de vários ésteres de decanoato como agentes emulsificantes também foram demonstradas em estudos anteriores relatados na Tabela

3 [22–24]. De fato, a aplicação de ésteres saturados de ácido decanoico como potenciais emulsificantes em formulações cosméticas e alimentícias têm sido altamente recomendada devido à sua alta estabilidade à oxidação (ausência de ligações duplas em sua estrutura) [22]. Os espectros de RMN ilustrados na Figura 13(B,D) mostram que esses ésteres podem ser considerados agentes emulsificantes não iônicos devido à ausência de cargas iônicas em suas estruturas químicas. Portanto, a aplicação desses ésteres sintetizados como agentes emulsificantes não iônicos pode oferecer algumas vantagens relevantes em relação aos emulsificantes iônicos convencionais, uma vez que apresentam cargas neutras, biocompatibilidade com diversas substâncias, alta estabilidade e respeito ao meio ambiente [62–64]. Além disso, os resultados da análise TG/dTG para os ésteres sintetizados também confirmaram sua alta estabilidade até 120 °C (ver Figura 14)

Portanto, a potencial aplicação dos ésteres sintetizados a partir do ácido decanoico como agentes emulsificantes foi investigada para três diferentes sistemas de emulsão simulada compostos por diversos óleos vegetais com diferentes composições de ácidos graxos, como óleos de coco, semente de uva e canola, e sistemas aquosos (água destilada ou leite de vaca integral). Neste estudo, o desempenho emulsificante dos ésteres de óleo fúsel sintetizados foi avaliado pela determinação da porcentagem do índice emulsificante (IE) em uma proporção fixa entre a fase orgânica (óleos vegetais), o sistema aquoso e os ésteres de óleo fúsel, conforme descrito em Materiais e Métodos. Esses resultados foram comparados com dois agentes emulsificantes não iônicos comerciais tradicionais (Triton X-100 e Tween-20) e um surfactante aniônico comercial para lavanderia. Testes de controle na ausência de qualquer emulsificante também foram realizados (ver resultados nas Tabelas 6 e 7).

Tabela 6 - Índice de emulsificação (IE) determinado para as misturas de Óleo de coco e água, Óleo de semente de uva e água, e Óleo de canola e leite integral de vaca. com diferentes surfactantes: Nenhum (A), Éster de óleo fúsel(B), Detergente comercial(C), Triton X-100 (D) e Tween 20 (E) incubados a 50 °C

		IE (%)														
		Óleo de coco e água					Óleo de semente de uva e água					Óleo de Canola e leite				
Tempo (h)		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0		0	28	68	90	100	0	100	100	100	100	0	100	100	96	100
1		0	12	62	86	100	0	0	67	93	94	0	100	98	90	100
12		0	4	42	30	92	0	0	46	72	83	0	84	44	62	94
24		0	2	40	8	84	0	0	44	60	77	0	84	42	60	81
48		0	2	38	2	74	0	0	38	15	67	0	82	40	52	74

Fonte: Do autor (2025).

Nota: % IE - Porcentagem de índice de emulsificação.

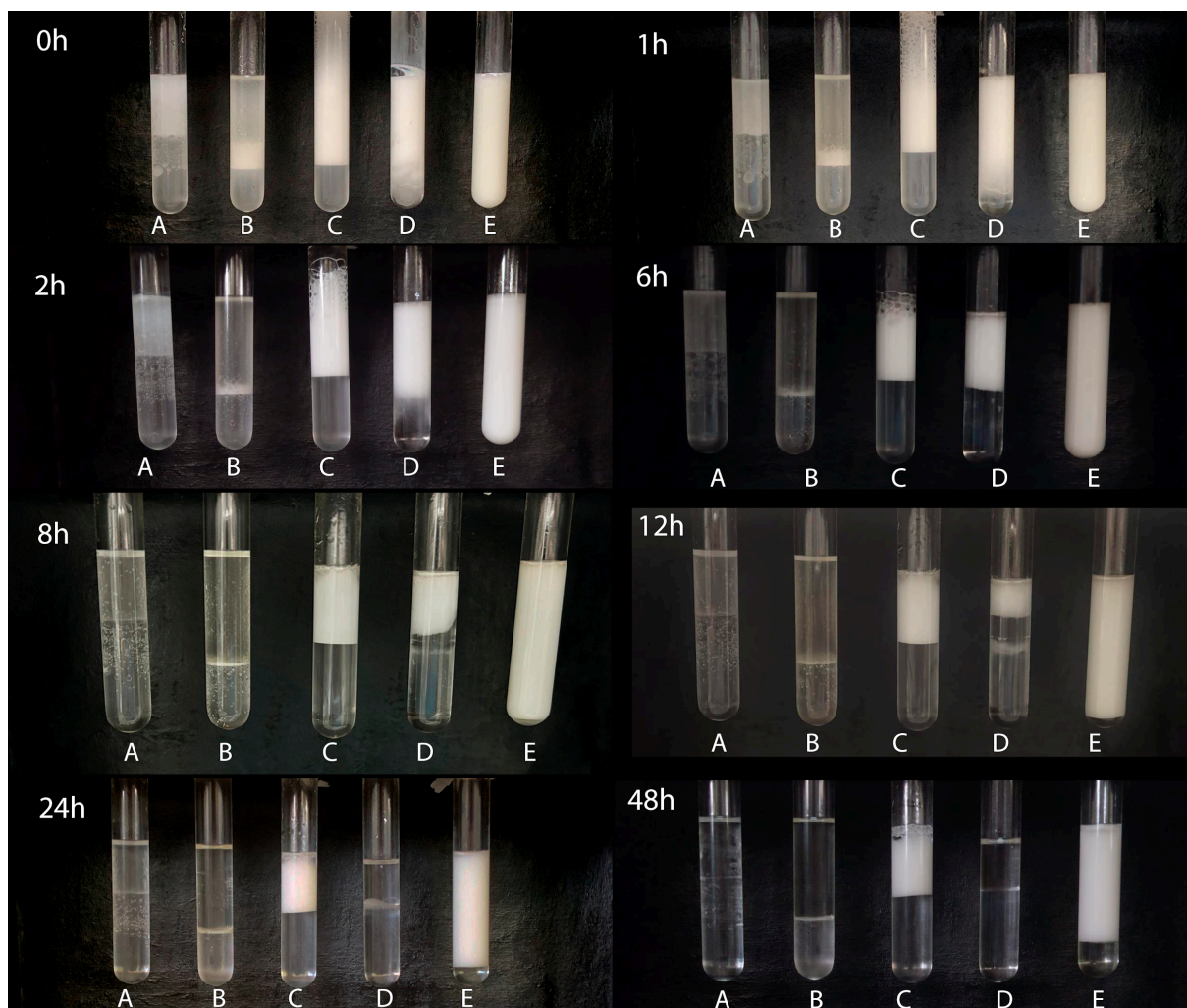
Tabela 7 - Determinação da altura de emulsificação para as misturas de Óleo de coco e água, Óleo de semente de uva e água, e Óleo de canola e leite integral de vaca, com diferentes surfactantes: Nenhum(A), Éster óleo fúsel(B), Detergente comercial(C), Triton X-100 (D) e Tween 20 (E) incubados a 50 °C

Tempo(h)	AE* (cm)														
	Óleo de coco e água					Óleo de semente de uva e água					Óleo de canola e leite				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
0	0	1,4	3,4	4,5	5,3	0	5,1	5,2	4,7	5,2	0	5,2	5,2	5,1	5,3
1	0	0,6	3,1	4,3	5,3	0	0	3,5	4,4	4,9	0	5,2	4,9	4,7	5,3
12	0	0,2	2,1	1,5	4,6	0	0	2,3	3,4	4,3	0	4,2	2,3	3,2	5
24	0	0,1	2,0	0,4	4,2	0	0	2,2	2,8	4,0	0	4,2	2,2	3,1	4,3
48	0	0,1	1,9	0,1	3,7	0	0	1,9	0,7	3,5	0	4,1	2,1	2,7	3,9

Fonte: Do autor (2025).

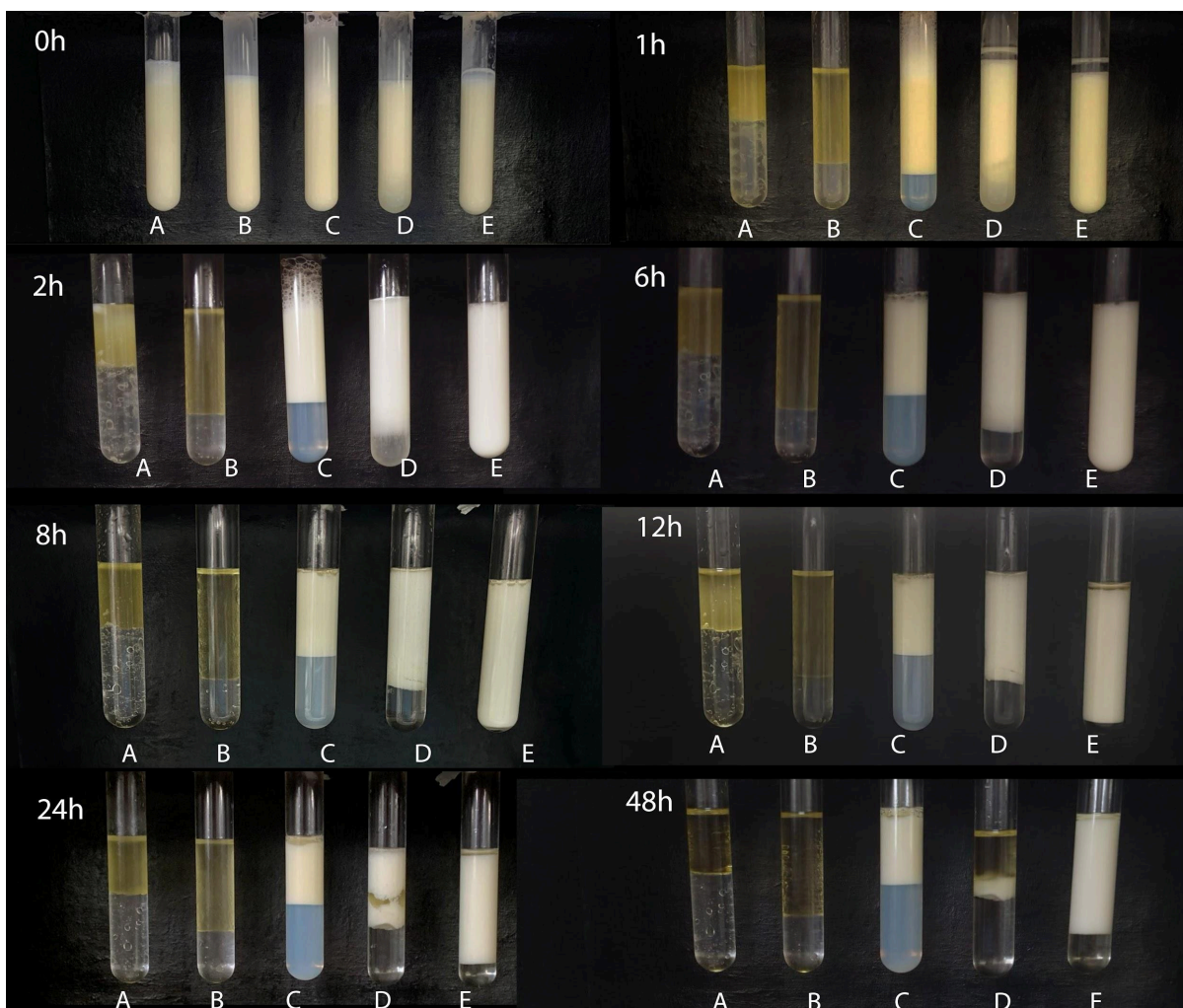
Nota: *AE = altura da emulsificação.

Figura 15A - Mistura reacional contendo Óleo de coco e água com diferentes surfactantes: Nenhum(A), Éster óleo fúsel(B), Detergente comercial(C), Triton X-100 (D) e Tween 20 (E) incubados a 50 °C



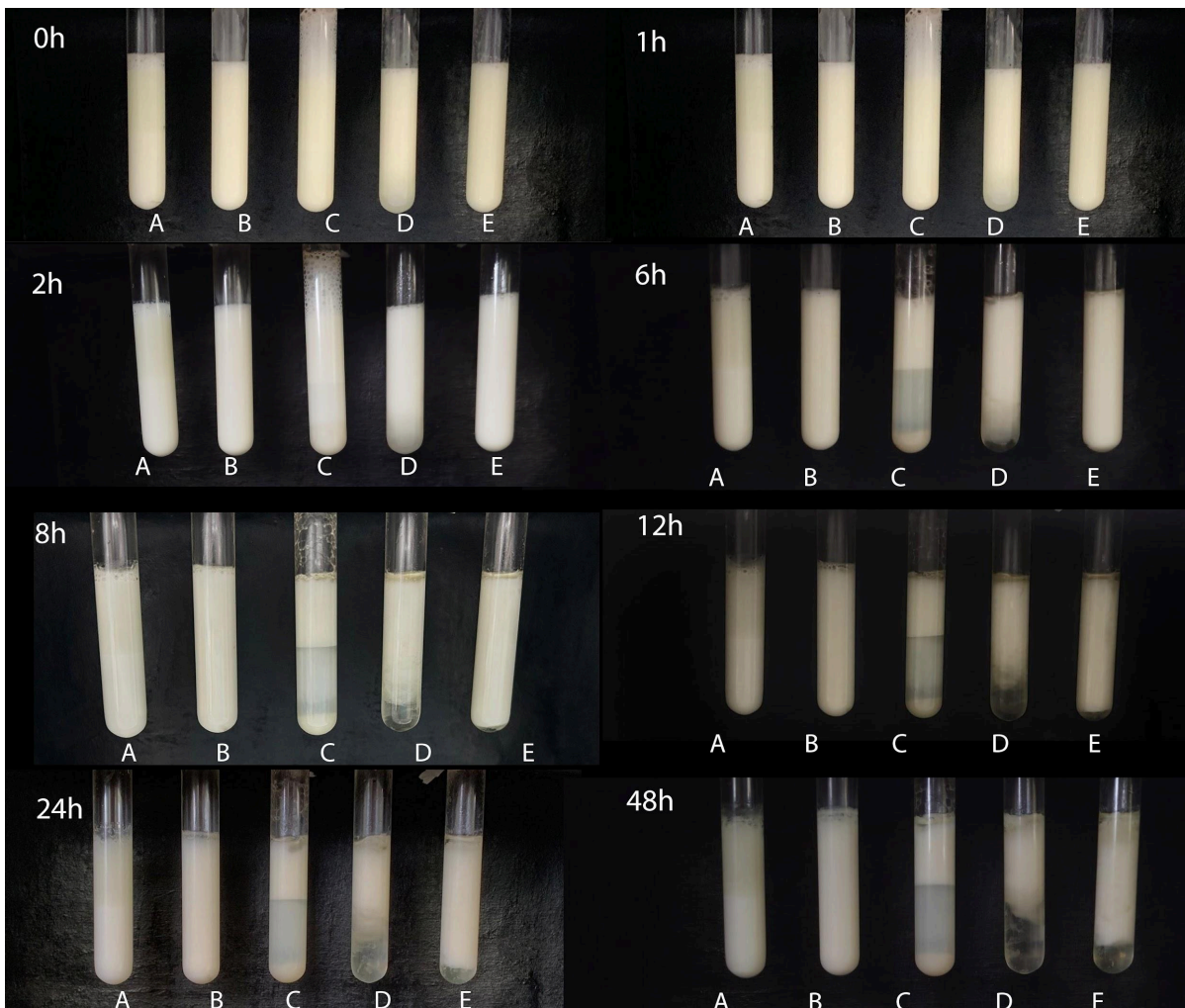
Fonte: Do autor (2025).

Figura 15B- Mistura reacional contendo Óleo de semente de uva e água com diferentes surfactantes: Nenhum(A), Éster óleo fúsel(B), Detergente comercial(C), Triton X-100 (D) e Tween 20 (E) incubados a 50 °C



Fonte: Do autor (2025).

Figura 15C- Mistura reacional contendo Óleo de canola e leite integral de vaca com diferentes surfactantes: Nenhum(A), Éster óleo fúsel(B), Detergente comercial(C), Triton X-100 (D) e Tween 20 (E) incubados a 50 °C



Fonte: Do autor (2025).

As fotografias ilustrativas dos vários sistemas de emulsão preparados neste estudo para 48 h de armazenamento a 50 °C são mostradas na Figura 15A (sistema de emulsão para óleo de coco e água destilada), Figura 15B (sistema de emulsão para óleo de semente de uva e água destilada) e Figura 15C (sistema de emulsão para óleo de canola e leite de vaca integral). Como esperado, diferentes perfis de emulsificação foram obtidos neste estudo. Além disso, os testes conduzidos na ausência dos emulsificantes exibiram sistemas bifásicos sem qualquer formação de interface água/óleo (testes de controle – ver valores percentuais de IE e AE nas Tabelas 6 e 7, respectivamente). Isso demonstra claramente o papel crucial dos diferentes agentes na formação de emulsões. De acordo com os resultados da Tabela 6 e da Figura 15A, os ésteres de óleo fúsel sintetizados exibiram o sistema de emulsão mais instável usando óleo

de coco e água destilada, seguido por Triton X-100 e detergente de lavanderia comercial. A emulsão mais estável foi observada usando Tween-20 (valor de IE de 74% após 48 h de armazenamento na Tabela 6), um éster de sorbitana etoxilado derivado do ácido láurico, devido à sua natureza química de ser óleo de coco altamente compatível, um óleo láurico típico [2].

De acordo com a Tabela 6, os ésteres de óleo fúsel sintetizados proporcionaram a formação de um sistema emulsionado em primeira instância usando óleo de semente de uva, um óleo rico em ácidos graxos de cadeia longa, como os ácidos linoleico ($47,6\%m.m^{-1}$), oleico ($23,4\%m.m^{-1}$) e palmítico ($10,2\%m.m^{-1}$) [29]. No entanto, uma separação distinta de fases neste sistema após 1 h a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ser observada, conforme ilustrado na Figura 15B). Da mesma forma, a estabilização máxima da emulsão também foi observada usando Tween 20, seguido de detergente de lavanderia comercial e Tritox-100, o que foi consistente com o sistema de emulsão de óleo de coco/água. Curiosamente, os sistemas de emulsão preparados usando ambos os óleos vegetais (óleo de coco e óleo de semente de uva) mostram claramente a dispersão alta e eficaz dos ésteres de decanoato de fúsel sintetizados nas fases oleosas, confirmando assim sua natureza lipofílica (ver Tabela 6 e Figura 15B).

Curiosamente, os ésteres de óleo fúsel produzidos produziram a emulsão mais estável quando a água destilada foi substituída por leite de vaca integral, utilizando óleo de canola como matéria-prima oleaginosa (ver dados experimentais nas Tabelas 6 e 7 e Figura 15C). Com base nesses resultados, obteve-se um índice de emulsão de 82% após 48 h a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido por Tween 20 (IE = 74%), Triton X-100 (IE = 52%) e, finalmente, detergente para roupas comercial (IE = 40%). Esses resultados interessantes podem ser devidos à possível afinidade alta e efetiva dos ésteres de óleo fúsel sintéticos com a gordura do leite, que contém ácidos graxos de cadeia média alta, incluindo ácido decanoico, em sua composição [6]. Além disso, a presença de proteínas do leite [65], incluindo caseína, também pode ter contribuído para a estabilização eficiente. Nesse sentido, por conta das inúmeras interações intermoleculares entre as moléculas do surfactante e as proteínas e gorduras do leite, foi possível a estabilização da emulsão.

Esses resultados sugerem que os ésteres sintetizados podem ser agentes emulsificantes promissores para a preparação de sistemas de emulsão de leite e ovo para aplicações alimentícias e cosméticas.

4.3.7 Explorando o desempenho catalítico da lipase na produção de ésteres de óleo fúsel a partir de diversas matérias-primas oleaginosas

As lipases demonstram alta seletividade de substrato, como regiosseletividade e estereosseletividade, em relação a diversas matérias-primas oleaginosas (acilgliceróis e seus derivados, como AGLs e ésteres alquílicos) em reações de hidrólise e síntese orgânica [66–69]. Essas matérias-primas, com distintas composições de ácidos graxos, comprimentos de cadeia carbônica e graus de insaturação, influenciaram as propriedades reológicas dos sistemas reacionais, como viscosidade e tensão de escoamento [70,71]. Como resultado, a diferente acessibilidade das moléculas do substrato aos sítios ativos das lipases pode interferir em sua seletividade e desempenho catalítico. Além disso, as características do suporte, como distribuição do tamanho dos poros, área superficial, equilíbrio hidrofobicidade/hidrofilicidade, grupos reativos preexistentes em suas superfícies (introduzidos por meio de vários processos de modificação química) e protocolos de imobilização, também afetaram fortemente o desempenho catalítico, a seletividade, a estabilidade térmica e a reutilização de diversas lipases [72–75].

Portanto, o desempenho catalítico do biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) na produção de ésteres de óleo fúsel utilizando outras matérias-primas oleaginosas (ácidos octanoico e dodecanoico e AGLs de óleo de palmiste) também foi avaliado em condições ótimas. Esses resultados foram comparados com os obtidos utilizando ácido decanoico (ácido carboxílico alvo utilizado neste estudo). A Tabela 8 apresenta as conversões de todos os ácidos graxos utilizados na pesquisa com as conversões ao longo do tempo. E as figuras 16(A, B, C) apresentam o desempenho catalítico do biocatalisador imobilizado frente a diferentes ácidos graxos: ácido octanoico, dodecanoico e AGLs do óleo de palmiste.

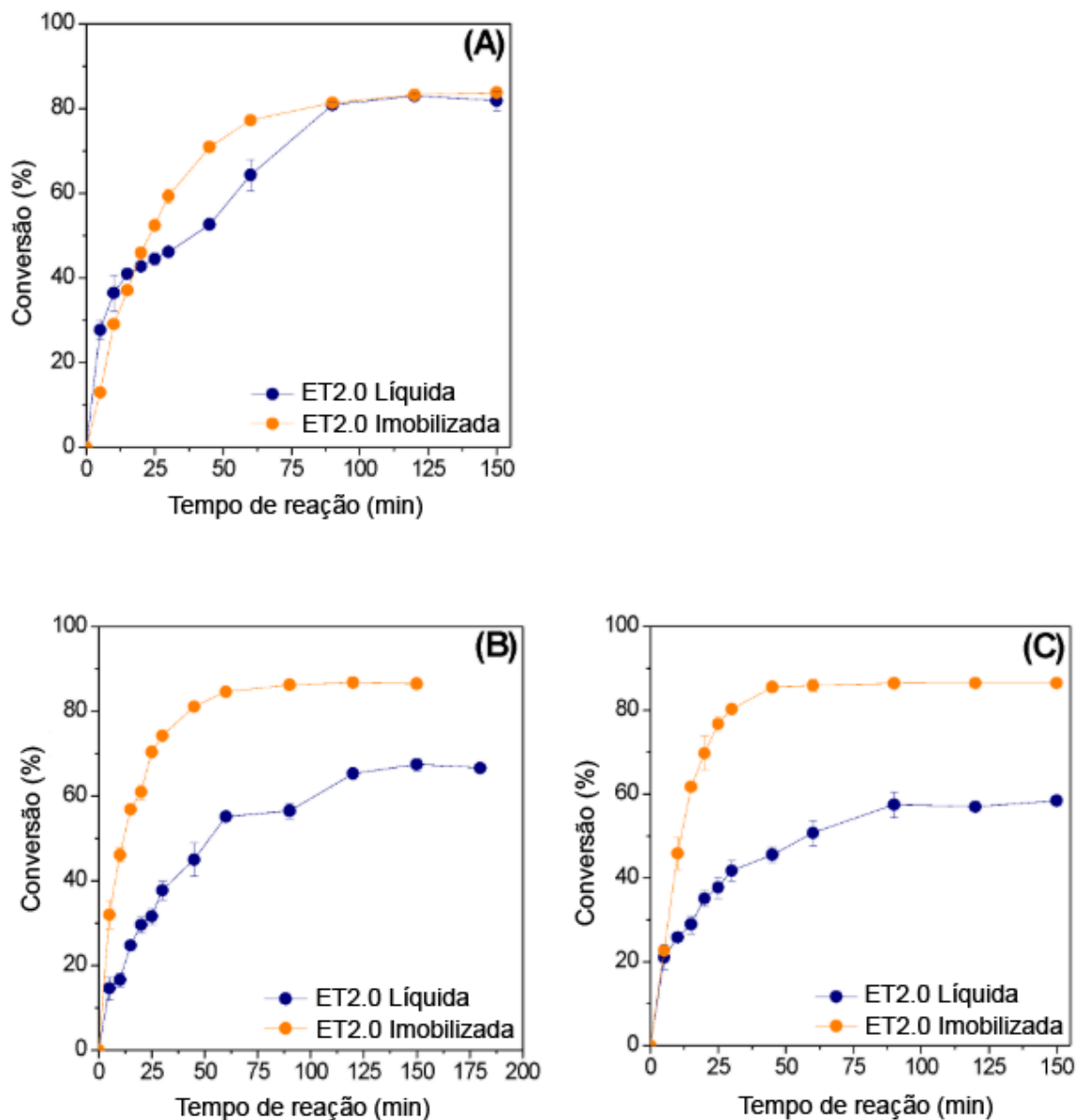
Tabela 8 -Influência do tempo nas reações de esterificação dos ácidos orgânicos octanoico, decanoico, dodecanoico e ácidos graxos livres do óleo de palmiste com óleo fúsel

Tempo (min)	Conversão (%)							
	Ácido octanóico		Ácido decanoico		Ácido dodecanoico		Ácidos graxos do óleo de palmiste	
	Enzima livre	Enzima imobilizada	Enzima livre	Enzima imobilizada	Enzima livre	Enzima imobilizada	Enzima livre	Enzima imobilizada
5	32,1	28,4	32,0	12,9	14,6	21,9	21,07	22,68
10	32,9	41,7	46,1	29,10	16,6	28,4	25,89	45,86
15	39,4	48,0	56,8	37,1	24,8	38,4	28,93	61,70
20	40,2	58,4	60,9	45,9	29,6	39,2	35,13	69,76
25	57,7	65,0	70,4	52,4	31,6	45,4	37,71	76,74
30	65,2	69,4	74,1	59,3	37,7	51,0	41,75	80,28
45	73,2	78,1	81,1	70,9	44,9	76,6	45,56	85,50
60	81,2	81,5	84,6	77,2	55,1	77,5	50,67	85,85
90	83,3	83,2	86,2	82,3	56,5	85,5	57,44	86,42
120	84,3	84,4	86,7	83,2	65,3	85,0	57,00	86,44
150	-*	84,3	86,5	83,7	67,4	84,9	58,42	86,43
180	-	-	-	-	66,6	-	-	86,80

Fonte: Do autor (2025).

Nota: *Os tempos em que não está mostrada a conversão é devido ao fato de que houve a conversão máxima de ésteres. Na metodologia utilizada, coleta-se alíquotas até que três valores de conversões sejam próximos.

Figura 16 - Desempenho catalítico do biocatalisador imobilizado frente a esterificação com (A) Ácido octanoico; (B) Ácido dodecanoico; (C) AGLs de óleo de palmiste



Fonte: Do autor (2025).

Conforme ilustrado pelos perfis de consumo de ácido na Figura 16(A), um consumo de ácido semelhante nos primeiros 25 minutos e no equilíbrio (cerca de 85% em 90 minutos de reação) utilizando ácido octanoico como matéria-prima também pode ser observado. A formação de um sistema homogêneo entre ET2.0 solúvel (fase aquosa) e a mistura de reação (fase orgânica) também foi observada nos primeiros 5 a 10 minutos de reação, o que foi consistente com o processo de biocatalisador conduzido com ácido decanoico (ver Figura 12(A)). Analisando a Figura 16(B), também é possível observar uma porcentagem de

conversão ácida semelhante, em torno de 85%, após 90 min de reação, utilizando ácido dodecanoico (ou láurico), o ácido graxo de cadeia média predominante encontrado em óleos láuricos. Em contraste, pode-se observar uma ligeira diminuição na eficiência catalítica (perfil de consumo de ácido nos primeiros 25 min de reação e no equilíbrio) utilizando a forma de lipase livre como biocatalisador. Isso significa que um possível aumento no comprimento da cadeia carbônica resultou em uma ligeira diminuição da propriedade emulsificante devido à sua natureza mais hidrofóbica em comparação com os ésteres de octanoato/decanoato de fúsel sintetizados. Portanto, essas diferentes propriedades reológicas para cada mistura de reação influenciaram fortemente as conformações fechada/aberta de equilíbrio da enzima, afetando, assim, os efeitos de transferência de massa e sua seletividade e atividade catalítica. Como resultado, a porcentagem máxima de conversão ácida, em torno de 65%, foi alcançada em 120 min de reação sob as mesmas condições experimentais.

Embora também tenha sido obtida uma porcentagem semelhante de conversão de ácidos graxos livres (AGLs) a partir do óleo de palmiste utilizando lipase imobilizada (ver Figura 16(C)), um tempo de reação mais curto, de apenas 45 minutos, foi necessário para atingir o equilíbrio. Comparado a outras misturas de reação preparadas com ácidos carboxílicos (de 8 a 12 átomos de carbono), este sistema de reação apresentou a maior produtividade – concentração de ácido consumido por minuto de reação [75]. Esses resultados se devem a uma possível preferência da forma de lipase imobilizada por ácidos graxos de cadeia longa (acima de 16 átomos de carbono) presentes na composição do óleo de palmiste – (entre 20 e 35% $m.m^{-1}$). Portanto, a lipase imobilizada (biocatalisador imobilizado) exibe ampla seletividade para diferentes ácidos graxos livres (ácidos graxos de cadeia média e longa).

Em contraste, pode-se observar claramente uma diminuição na eficiência catalítica da lipase solúvel pelo aumento da cadeia carbônica dos doadores de acila (ácidos carboxílicos). É evidente a forte influência do equilíbrio hidrofílico/hidrofóbico no equilíbrio entre as conformações fechada (inativa) e aberta (ativa) da enzima, o que afeta sua seletividade e atividade catalítica, como discutido anteriormente. De acordo com a Figura 16(C), a conversão ácida máxima para a reação conduzida utilizando AGLs de óleo de palmiste foi de apenas 57% após 90 minutos de reação. Com base nesses resultados, a enzima apresentou seletividade e desempenho catalítico (conversão ácida no equilíbrio) em relação a matérias-primas oleaginosas, de acordo com a seguinte sequência: ácido octanoico \approx ácido decanoico > ácido dodecanoico > AGLs de óleo de palmiste.

4.4 Conclusão

Este estudo demonstrou a produção sustentável e otimizada de ésteres de óleo fúsel a partir de ácidos graxos de cadeia média (de 8 a 12 átomos de carbono e AGLs de óleo de palmiste) por esterificação enzimática em sistemas livres de solventes. Para tal, ET2.0 imobilizado por ativação interfacial em um suporte mesoporoso e hidrofóbico (esferas de PEDB) foi utilizado como biocatalisador e seu desempenho foi comparado com a formulação líquida de ET2.0 (forma solúvel). Sob condições ótimas, o biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) apresentou ampla especificidade e considerável atividade catalítica para todas as matérias-primas oleaginosas avaliadas neste estudo (ácidos carboxílicos e AGLs de um óleo láurico – óleo de palmiste). De fato, valores percentuais de conversão ácida semelhantes no equilíbrio em torno de 85% foram obtidos. Em contraste, a lipase líquida (forma solúvel) apresentou melhor atividade catalítica em relação aos ácidos octanoico e decanoico, apresentando desempenho catalítico comparável ao de sua forma imobilizada, utilizando tais ácidos carboxílicos como matérias-primas. Observa-se uma ligeira diminuição de sua atividade com o aumento da cadeia carbônica do ácido. Com base nesses resultados, a adoção de um protocolo de imobilização eficiente e adequado, como a ativação interfacial da lipase em um material de suporte altamente hidrofóbico (esferas de PEDB), mostrou-se uma estratégia promissora para ampliar sua especificidade, desempenho catalítico e reutilização. Os ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico sintetizados apresentaram alta estabilidade térmica até 120 °C. Além disso, demonstraram ser emulsificantes lipofílicos não iônicos com propriedades promissoras para diversos sistemas de emulsão água-em-óleo, tornando-os agentes emulsificantes altamente versáteis e eficazes para formulações alimentícias e cosméticas. Este estudo abre novas possibilidades para a produção enzimática sustentável e eficiente de produtos valiosos a partir de matérias-primas renováveis para formulações cosméticas e alimentícias.

4.5 Referências

- [1] Capric acid Facts and Health Benefits | Nutrition, (n.d.). <https://www.healthbenefitstimes.com/nutrition/capric-acid/> (accessed March 9, 2025).
- [2] I.C.A. Bolina, R.A.B. Gomes, A.A. Mendes, Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipases as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives, *BioEnergy Res.* 2021. (2021) 1–19. <https://doi.org/10.1007/S12155-020-10242-4>.
- [3] W.C.E. Silva, L.F. Teixeira, A.K.F. Carvalho, A.A. Mendes, H.F. de Castro, Influence of feedstock source on the biocatalyst stability and reactor performance in continuous biodiesel production, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.018>.
- [4] S.A. Graham, G. Pinheiro Coelho José, A.M. Murad, E.L. Rech, T.B. Cavalcanti, P.W. Inglis, Patterns of fatty acid composition in seed oils of *Cuphea*, with new records from Brazil and Mexico, *Ind. Crops Prod.* 87 (2016) 379–391. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2016.04.008>.
- [5] G. Knothe, S.C. Cermak, R.L. Evangelista, *Cuphea* Oil as Source of Biodiesel with Improved Fuel Properties Caused by High Content of Methyl Decanoate †, (n.d.). <https://doi.org/10.1021/ef800958t>.
- [6] J. Guo, H. Duan, X. Zheng, D. Wang, Y. Zhou, S. Zhou, W. Yan, Comparative assessment of nutritional value in milk through fatty acid from various sources: a review, *J. Futur. Foods.* 5 (2025) 429–442. <https://doi.org/10.1016/J.JFUTFO.2024.08.001>.
- [7] Decanoic Acid Market Size, Industry Opportunities & Forecast 2032, (n.d.). <https://www.verifiedmarketreports.com/product/decanoic-acid-market/> (accessed March 9, 2025).
- [8] Decanoic acid, 99%, Thermo Scientific Chemicals, (n.d.). <https://www.thermofisher.in/chemicals/shop/products/decanoic-acid-99-thermo-scientific/ALF-A14788-30> (accessed March 9, 2025).
- [9] The uses of Decanoic acid_Chemicalbook, (n.d.). <https://www.chemicalbook.com/article/the-uses-of-decanoic-acid.htm> (accessed March 9, 2025).
- [10] H. Sharma, K.H. Reeta, U. Sharma, V. Suri, Decanoic acid mitigates ischemia reperfusion injury by modulating neuroprotective, inflammatory and oxidative

- pathways in middle cerebral artery occlusion model of stroke in rats, *J. Stroke Cerebrovasc. Dis.* 32 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jstrokecerebrovasdis.2023.107184>.
- [11] T. Shen, L. Chen, Y. Liu, S. Shi, Z. Liu, K. Cai, C. Liao, C. Wang, Decanoic acid modification enhances the antibacterial activity of PMAP-23RI-Dec, *Eur. J. Pharm. Sci.* 157 (2021) 105609. <https://doi.org/10.1016/J.EJPS.2020.105609>.
- [12] N. Jaber, M. Al-Remawi, Evaluation of a novel water-soluble decanoic acid formulation as a fruit sanitizer, *Int. J. Food Microbiol.* 388 (2023) 110067. <https://doi.org/10.1016/J.IJFOODMICRO.2022.110067>.
- [13] Inventory of Food Contact Substances Listed in 21 CFR, (n.d.). <https://www.hfpappexternal.fda.gov/scripts/fdcc/index.cfm?set=IndirectAdditives&id=DECANOICACID> (accessed March 9, 2025).
- [14] M.D. Alves, É.C. Cren, A.A. Mendes, Kinetic, thermodynamic, optimization and reusability studies for the enzymatic synthesis of a saturated wax ester, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 133 (2016) S377–S387. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATB.2017.02.011>.
- [15] R. Lamba, S. Sarkar, S. Kumar, Solid acid catalyst supported synthesis and fuel properties of ethyl decanoate, *Fuel.* 222 (2018) 98–104. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.02.131>.
- [16] K.S. Jaiswal, V.K. Rathod, Enzymatic synthesis of cosmetic grade wax ester in solvent free system: optimization, kinetic and thermodynamic studies, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1007/S42452-019-0955-9/TABLES/2>.
- [17] D.T. Parikh, K.J. Lanjekar, V.K. Rathod, Ultrasound-assisted lipase catalyzed synthesis of propyl caprate: Process optimization, kinetic, and thermodynamic evaluation, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 169 (2021) 108633. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2021.108633>.
- [18] R.R. de Sousa, M.C.C. Pinto, E.C.G. Aguiéiras, E.P. Cicolatti, E.A. Manoel, A.S. da Silva, J.C. Pinto, D.M.G. Freire, V.S. Ferreira-Leitão, Comparative performance and reusability studies of lipases on syntheses of octyl esters with an economic approach, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 45 (2022) 131–145. <https://doi.org/10.1007/S00449-021-02646-Z/FIGURES/1>.
- [19] P. V. Jawale, B.M. Bhanage, Synthesis of decanoate compounds in deep eutectic solvent using lipase: Optimization using response surface methodology, kinetic and docking study, *J. Indian Chem. Soc.* 100 (2023) 100950. <https://doi.org/10.1016/J.JICS.2023.100950>.

- [20] S. Mukherjee, A. Sengupta, S. Preetam, T. Das, T. Bhattacharya, N. Thorat, Effects of fatty acid esters on mechanical, thermal, microbial, and moisture barrier properties of carboxymethyl cellulose-based edible films, *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 7 (2024) 100505. <https://doi.org/10.1016/J.CARPTA.2024.100505>.
- [21] C.S. Roque, M. de Castro, T.G. Castro, C. Silva, A. Cavaco-Paulo, J. Noro, Solvent-free synthesis of hydrophobic and amphiphilic esters using a chemically modified lipase from *Thermomyces lanuginosus*: a comparative study with native and immobilized forms, *ChemBioChem.* 25 (2024). <https://doi.org/10.1002/CBIC.202300843>.
- [22] C.S. Roque, M. de Castro, T.G. Castro, A. Ribeiro, C. Silva, A. Cavaco-Paulo, J. Noro, Biosynthesis of new amphiphilic esters with emulsifying properties for long-term encapsulation of hydrophobic compounds, *J. Mol. Liq.* 420 (2025) 126818. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2024.126818>.
- [23] K. Kaewprapan, F. Baros, E. Marie, P. Inprakhon, A. Durand, Macromolecular surfactants synthesized by lipase-catalyzed transesterification of dextran with vinyl decanoate, *Carbohydr. Polym.* 88 (2012) 313–320. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.12.010>.
- [24] P. Inprakhon, N. Wongthongdee, T. Amornsakchai, T. Pongtharankul, P. Sunintaboon, L.O. Wiemann, A. Durand, V. Sieber, Lipase-catalyzed synthesis of sucrose monoester: Increased productivity by combining enzyme pretreatment and non-aqueous biphasic medium, *J. Biotechnol.* 259 (2017) 182–190. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOTECH.2017.07.021>.
- [25] E. Karimian, A. Marandi, R. Kardanpour, S. Rafiei, Z. Amirghofran, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, The enzymatic synthesis of lactose caprate using *Candida rugosa* lipase immobilized into ZIF-8 and investigation of its anticancer applications against K562 leukemia and HeLa cancer cells, *RSC Adv.* 13 (2023) 35639–35647. <https://doi.org/10.1039/D3RA04632J>.
- [26] G.H. Gómez-Rodríguez, G. González-García, O. Álvarez-Bajo, C.O. García-Sifuentes, W.M. Argüelles-Monal, J. Lizardi-Mendoza, Y.L. López-Franco, Enzyme-catalyzed transesterification of galactomannan extracted from mesquite seed (*Prosopis velutina*) with vinyl carboxylate esters, *Heliyon.* 10 (2024) e31421. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31421>.
- [27] Y. Yamamoto, K. Tanaka, H. Sugiyama, R. Noboritate, Preparation of phosphatidylcholine containing capric acid at the sn-1 position via Novozym®

- 435-catalyzed acidolysis, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 27 (2020) 101626. <https://doi.org/10.1016/J.BCAB.2020.101626>.
- [28] A.V. Caicedo-Paz, C. Ussemame Mussagy, V. Mesa, R.H. Miotti Junior, R. Valenzuela, A. Veloso de Paula, J.P. Martinez-Galan, Enzymatic synthesis of structured lipids from sacha inchi (*Plukenetia volubilis*) oil with capric acid via acidolysis reaction in stirred tank and packed bed mini reactors, *Food Biosci.* 58 (2024) 103769. <https://doi.org/10.1016/J.FBIO.2024.103769>.
- [29] A.V. Caicedo-Paz, M. Mediavilla, C. Farías, R. Valenzuela, C.U. Mussagy, J.P. Martinez-Galan, Sustainable one-pot solvent-free enzymatic synthesis of capric acid-rich structured lipids to enhance the nutritional value of grape seed oil, *Process Biochem.* 144 (2024) 160–167. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2024.05.020>.
- [30] A. Basso, S. Serban, Industrial applications of immobilized enzymes—A review, *Mol. Catal.* 479 (2019) 110607. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110607>.
- [31] C. Silva Almeida, F. Sima, P. da Silva Sousa, F. Izaias da Silva Aires, J. Roberto de Matos Filho, nio Luthierre Gama Cavalcante, P. Gonc, alves de Sousa Junior, R. Leandro Fernandes Melo, J.C. S dos Santos, Enhancing Lipase Immobilization via Physical Adsorption: Advancements in Stability, Reusability, and Industrial Applications for Sustainable Biotechnological Processes, (2024). <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07088>.
- [32] A.R. de M. Silva, L.R.B. Gonçalves, I.J. da Silva, Innovations in packed-bed reactors utilizing immobilized lipase catalysts: A comprehensive technical and scientific review, *Mol. Catal.* 573 (2025) 114814. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2024.114814>.
- [33] R.R.C. Monteiro, Á. Berenguer-Murcia, J. Rocha-Martin, R.S. Vieira, R. Fernandez-Lafuente, Biocatalytic production of biolubricants: Strategies, problems and future trends, *Biotechnol. Adv.* 68 (2023) 108215. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2023.108215>.
- [34] R.C. Rodrigues, J.J. Virgen-Ortíz, J.C.S. dos Santos, Á. Berenguer-Murcia, A.R. Alcantara, O. Barbosa, C. Ortiz, R. Fernandez-Lafuente, Immobilization of lipases on hydrophobic supports: immobilization mechanism, advantages, problems, and solutions, *Biotechnol. Adv.* 37 (2019) 746–770. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.04.003>.
- [35] J.M. Palomo, M. Fuentes, G. Fernández-Lorente, C. Mateo, J.M. Guisan, R. Fernández-Lafuente, General trend of lipase to self-assemble giving bimolecular aggregates greatly modifies the enzyme functionality, *Biomacromolecules.* 4 (2003)

- 1–6. <https://doi.org/10.1021/bm025729+>.
- [36] C. Ortiz, M.L. Ferreira, O. Barbosa, J.C.S. Dos Santos, R.C. Rodrigues, Á. Berenguer-Murcia, L.E. Briand, R. Fernandez-Lafuente, Novozym 435: The “perfect” lipase immobilized biocatalyst?, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2380–2420. <https://doi.org/10.1039/c9cy00415g>.
- [37] R. Fernandez-Lafuente, Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and prospects as an industrial biocatalyst, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 62 (2010) 197–212. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2009.11.010>.
- [38] J.M. Bolivar, J.M. Woodley, R. Fernandez-Lafuente, Is enzyme immobilization a mature discipline? Some critical considerations to capitalize on the benefits of immobilization, (2022). <https://doi.org/10.1039/d2cs00083k>.
- [39] R.R. Sousa, A.S. Silva, R. Fernandez-Lafuente, V.S. Ferreira-Leitão, Solvent-free esterifications mediated by immobilized lipases: a review from thermodynamic and kinetic perspectives, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 5696–5711. <https://doi.org/10.1039/D1CY00696G>.
- [40] T.B. Massa, D.T. Raspe, M.C. Feiten, L. Cardozo-Filho, C. Da Silva, Fusel Oil: Chemical Composition and an Overview of Its Potential Application, *J. Braz. Chem. Soc.* 34 (2023) 153–166. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220145>.
- [41] B.H. Kim, J. Hwang, C.C. Akoh, Liquid microbial lipase — recent applications and expanded use through immobilization, *Curr. Opin. Food Sci.* 50 (2023) 100987. <https://doi.org/10.1016/J.COFS.2023.100987>.
- [42] W.C.A. Carvalho, J.H.H. Luiz, R. Fernandez-Lafuente, D.B. Hirata, A.A. Mendes, Eco-friendly production of trimethylolpropane triesters from refined and used soybean cooking oils using an immobilized low-cost lipase (Eversa® Transform 2.0) as heterogeneous catalyst, *Biomass and Bioenergy.* 155 (2021) 106302. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106302>.
- [43] G.J. Sabi, A.L.A. Simões, L.F. Gorup, W.A. da Silva, A.A. Mendes, Production of benzyl-based esters from used soybean cooking oil as renewable plasticizers for flexible PVC films: Exploring new applications for lipases in emerging technologies, *Int. J. Biol. Macromol.* 292 (2025) 139233. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2024.139233>.
- [44] Worldwide production major vegetable oils 2012-2024 | Statista, (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/> (accessed March 16, 2025).

- [45] F.R. Mattos, J.M. Júnior, G.J. Sabi, P.H.D. Garcia, P.O. Carvalho, J.H.H. Luiz, A.A. Mendes, Design of a New Chemoenzymatic Process for Producing Epoxidized Monoalkyl Esters from Used Soybean Cooking Oil and Fusel Oil, *Catalysts*. 13 (2023) 543. <https://doi.org/10.3390/CATAL13030543/S1>.
- [46] M.D. Alves, F.M. Aracri, É.C. Cren, A.A. Mendes, Isotherm, kinetic, mechanism and thermodynamic studies of adsorption of a microbial lipase on a mesoporous and hydrophobic resin, *Chem. Eng. J.* 311 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.11.069>.
- [47] N.B. Machado, J.P. Miguez, I.C.A. Bolina, A.B. Salviano, R.A.B. Gomes, O.L. Tavano, J.H.H. Luiz, P.W. Tardioli, É.C. Cren, A.A. Mendes, Preparation, functionalization and characterization of rice husk silica for lipase immobilization via adsorption, *Enzyme Microb. Technol.* 128 (2019) 9–21. <https://doi.org/10.1016/J.ENZMICTEC.2019.05.001>.
- [48] J.G.E. Guedes Júnior, F.R. Mattos, G.J. Sabi, W.C.A. Carvalho, J.H.H. Luiz, É.C. Cren, R. Fernandez-Lafuente, A.A. Mendes, Design of a sustainable process for enzymatic production of ethylene glycol diesters via hydroesterification of used soybean cooking oil, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2022) 107062. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.107062>.
- [49] M. Júnior, J.; Dimas, J.V.B.; ; Barbosa, R.A.B.; Gomes, A.K.F.; Carvalho, C.M.F.; Soares, R.; Fernandez-Lafuente, A.A. Mendes, J.M. Júnior, J.V.B. Dimas, M.S. Barbosa, R.A.B. Gomes, A.K.F. Carvalho, C.M.F. Soares, R. Fernandez-Lafuente, A.A. Mendes, A.A.M. Br, Biocatalytic Production of Solketal Esters from Used Oil Utilizing Treated Macauba Epicarp Particles as Lipase Immobilization Support: A Dual Valorization of Wastes for Sustainable Chemistry, *Catal.* 2024, Vol. 14, Page 693. 14 (2024) 693. <https://doi.org/10.3390/CATAL14100693>.
- [50] Protimiza Experimental Design, (n.d.). <https://experimental-design.protimiza.com.br/> (accessed January 5, 2025).
- [51] V. Johnson, M. Singh, V.S. Saini, D.K. Adhikari, V. Sista, N.K. Yadav, Bioemulsifier production by an oleaginous yeast *Rhodotorulaglutinis* IIP-30, *Biotechnol. Lett.* 14 (1992) 487–490. <https://doi.org/10.1007/BF01023172/METRICS>.
- [52] M.C. Lisboa, C. De, A. Rodrigues, S. Mattedi, A.A. Mendes, C. Dariva, E. Franceschi, Á.S. Lima, C. Mara, F. Soares, Stabilization of water-in-oil emulsions using a wax ester synthesized by a new homemade heterogeneous biocatalyst, (2022). <https://doi.org/10.1002/jctb.7042>.

- [53] N. do A.S. Neta, J.C.S. dos Santos, S. de O. Sancho, S. Rodrigues, L.R.B. Gonçalves, L.R. Rodrigues, J.A. Teixeira, Enzymatic synthesis of sugar esters and their potential as surface-active stabilizers of coconut milk emulsions, *Food Hydrocoll.* 27 (2012) 324–331. <https://doi.org/10.1016/J.FOODHYD.2011.10.009>.
- [54] V. Kasche, Mechanism and yields in enzyme catalysed equilibrium and kinetically controlled synthesis of β -lactam antibiotics, peptides and other condensation products, *Enzyme Microb. Technol.* 8 (1986) 4–16. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(86\)90003-7](https://doi.org/10.1016/0141-0229(86)90003-7).
- [55] P.Y. Stergiou, A. Foukis, M. Filippou, M. Koukouritaki, M. Parapouli, L.G. Theodorou, E. Hatziloukas, A. Afendra, A. Pandey, E.M. Papamichael, Advances in lipase-catalyzed esterification reactions, *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 1846–1859. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2013.08.006>.
- [56] Z. Khan, F. Javed, Z. Shamair, A. Hafeez, T. Fazal, A. Aslam, W.B. Zimmerman, F. Rehman, Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters, *J. Ind. Eng. Chem.* 103 (2021) 80–101. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2021.07.018>.
- [57] I.C. Omar, N. Nishio, S. Nagai, The role of water on the equilibrium of esterification by immobilized lipase packed-bed column reactor, *Biotechnol. Lett.* 10 (1988) 799–804. <https://doi.org/10.1007/BF01027576/METRICS>.
- [58] B.C. Páez, A.R. Medina, F.C. Rubio, P.G. Moreno, E.M. Grima, Modeling the effect of free water on enzyme activity in immobilized lipase-catalyzed reactions in organic solvents, *Enzyme Microb. Technol.* 33 (2003) 845–853. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(03\)00219-9](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(03)00219-9).
- [59] L. Wilson, J.M. Palomo, G. Fernández-Lorente, A. Illanes, J.M. Guisán, R. Fernández-Lafuente, Effect of lipase–lipase interactions in the activity, stability and specificity of a lipase from *Alcaligenes* sp., *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 259–264. <https://doi.org/10.1016/J.ENZMICTEC.2005.10.015>.
- [60] V. Sóti, S. Lenaerts, I. Cornet, Of enzyme use in cost-effective high solid simultaneous saccharification and fermentation processes, *J. Biotechnol.* 270 (2018) 70–76. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOTECH.2018.01.020>.
- [61] K.C. Badgajar, B.M. Bhanage, Immobilization of lipase on biocompatible co-polymer of polyvinyl alcohol and chitosan for synthesis of laurate compounds in supercritical carbon dioxide using response surface methodology, *Process Biochem.* 50 (2015) 1224–1236. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2015.04.019>.

- [62] S. Ghanbarzadeh, A. Khorrami, S. Arami, Nonionic surfactant-based vesicular system for transdermal drug delivery, *Drug Deliv.* 22 (2015) 1071–1077. <https://doi.org/10.3109/10717544.2013.873837>.
- [63] M. Atanacković Krstonošić, D. Sazdanić, D. Ćirin, N. Maravić, M. Mikulić, J. Cvejić, V. Krstonošić, Aqueous solutions of non-ionic surfactant mixtures as mediums for green extraction of polyphenols from red grape pomace, *Sustain. Chem. Pharm.* 33 (2023) 101069. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2023.101069>.
- [64] D. Sazdanić, M.A. Krstonošić, D. Ćirin, J. Cvejić, A. Alamri, C. Galanakis, V. Krstonošić, Non-ionic surfactants-mediated green extraction of polyphenols from red grape pomace, *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants.* 32 (2023) 100439. <https://doi.org/10.1016/J.JARMAP.2022.100439>.
- [65] H. Habtegebriel, Z. Tazart, C. Farrugia, R. Gatt, V. Valdramidis, Storage stability and antioxidant activity of astaxanthin and beta-carotene as affected by the architecture of O/W emulsions of milk proteins, *LWT.* 209 (2024) 116733. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2024.116733>.
- [66] W. hua Yu, M. Fang, D.S. Tong, P. Shao, T. ning Xu, C. hui Zhou, Immobilization of *Candida rugosa* lipase on hexagonal mesoporous silicas and selective esterification in nonaqueous medium, *Biochem. Eng. J.* 70 (2013) 97–105. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2012.10.005>.
- [67] S. Zou, J. Chen, Y.Y. Lee, Y. Wang, Z. Zhang, *Candida antarctica* lipase-catalyzed esterification for efficient partial acylglycerol synthesis in solvent-free system: Substrate selectivity, molecular modelling and optimization, *Bioresour. Technol.* 412 (2024) 131368. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2024.131368>.
- [68] A.R. Buzatu, M.A. Soler, S. Fortuna, O. Ozkilinc, D.M. Dreavă, I. Bîţcan, V. Badea, P. Giannozzi, F. Fogolari, L. Gardossi, F. Peter, A. Todea, C.G. Boeriu, Reactive natural deep eutectic solvents increase selectivity and efficiency of lipase catalyzed esterification of carbohydrate polyols, *Catal. Today.* 426 (2024) 114373. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2023.114373>.
- [69] E. García-Quinto, R. Aranda-Cañada, J.M. Guisan, G. Fernandez-Lorente, Production of docosahexaenoic acid through enzymatic hydrolysis of Omega-3 rich oil, *J. Catal.* 440 (2024) 115797. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2024.115797>.
- [70] S.N. Sahasrabudhe, V. Rodriguez-Martinez, M. O’Meara, B.E. Farkas, Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling, *Int. J. Food Prop.* 20 (2017) 1965–1981.

- https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1360905/ASSET/BEF4B6F9-5F4A-41FF-B384-C17AF951B034/ASSETS/IMAGES/LJFP_A_1360905_ILM0100.GIF
- [71] A. Borriello, N. Antonella Miele, P. Masi, A. Aiello, S. Cavella, Effect of fatty acid composition of vegetable oils on crystallization and gelation kinetics of oleogels based on natural wax, *Food Chem.* 375 (2022) 131805. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2021.131805>.
- [72] A. Salis, M.S. Bhattacharyya, M. Monduzzi, V. Solinas, Role of the support surface on the loading and the activity of *Pseudomonas fluorescens* lipase used for biodiesel synthesis, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 57 (2009) 262–269. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATB.2008.09.015>.
- [73] Y. Li, F. Gao, W. Wei, J.B. Qu, G.H. Ma, W.Q. Zhou, Pore size of macroporous polystyrene microspheres affects lipase immobilization, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 66 (2010) 182–189. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATB.2010.05.007>.
- [74] V.G. Tacias-Pascacio, S. Peirce, B. Torrestiana-Sanchez, M. Yates, A. Rosales-Quintero, J.J. Virgen-Ortíz, R. Fernandez-Lafuente, Evaluation of different commercial hydrophobic supports for the immobilization of lipases: tuning their stability, activity and specificity, *RSC Adv.* 6 (2016) 100281–100294. <https://doi.org/10.1039/C6RA21730C>.
- [75] G.J. Sabi, R.S. Gama, R. Fernandez-Lafuente, J. Cancino-Bernardi, A.A. Mendes, Decyl esters production from soybean-based oils catalyzed by lipase immobilized on differently functionalized rice husk silica and their characterization as potential biolubricants, *Enzyme Microb. Technol.* 157 (2022) 110019. <https://doi.org/10.1016/J.ENZMICTEC.2022.110019>.
- [76] B. Peng, C.Y. Xiong, Y. Huang, J.N. Hu, X.M. Zhu, Z.Y. Deng, Enzymatic Synthesis of Polyglycerol Fatty Acid Esters and Their Application as Emulsion Stabilizers, *J. Agric. Food Chem.* 66 (2018) 8104–8113. <https://doi.org/10.1021/ACS.JAFC.8B00222>.
- [77] S.Z. Razali, R. Yunus, S. Abdul Rashid, H.N. Lim, B. Mohamad Jan, H.A. Hamid, Process intensification of 2-ethylhexyl caprylate/caprinate synthesis via a pulsed loop reactor: Multi-objective optimization, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 149 (2020) 107837. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2020.107837>.
- [78] H. Jadhav, P. Gogate, U. Annapure, Intensification of synthesis of triglyceride of Decanoic acid in the presence of amberlyst 15 as catalyst based on the use of ultrasound and microwave irradiations, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 165 (2021) 108424. <https://doi.org/10.1016/J.CEP.2021.108424>.

5 ARTIGO 2 - AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PLASTIFICANTES DE ÉSTERES PRODUZIDOS A PARTIR DO ÁCIDO DECANÓICO E ÓLEO FÚSEL POR ROTA ENZIMÁTICA NA AUSÊNCIA DE SOLVENTES

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é amplamente utilizado na indústria devido à sua versatilidade atribuída à adição de plastificantes como os ftalatos. No entanto, esses aditivos, por serem derivados petroquímicos e interagirem com o polímero apenas por forças intermoleculares não covalentes, tendem a migrar para o meio externo causando preocupações ambientais e de saúde. Diante disso, cresce o interesse por alternativas sustentáveis, como os bioplastificantes obtidos de óleos vegetais, que podem ser sintetizados por rotas como esterificação, transesterificação, hidroesterificação e epoxidação. A utilização de catalisadores enzimáticos nesses processos representa uma abordagem mais limpa e alinhada aos princípios da química verde. Neste estudo, ésteres produzidos a partir de matérias-primas renováveis (óleo fúsel e ácido decanóico) foram utilizados como bioplastificantes na preparação de filmes flexíveis de PVC. Inicialmente, foram preparados filmes de PVC puro e com dois plastificantes: o bioplastificante (ésteres de óleo fúsel) e um plastificante comercial Ftalato de Dioctila (FDO). Em seguida, realizaram-se testes de migração dos filmes plastificados com os ésteres de óleo fúsel em água, etanol e ácido acético, visando avaliar a migração dos plastificantes nesses solventes. Posteriormente, foram conduzidos testes de volatilidade em estufa a 80 °C e de envelhecimento térmico em estufa a 180 °C para avaliar as propriedades térmicas dos filmes. Observou-se que o bioplastificante apresentou maior migração nos três solventes testados em comparação ao plastificante comercial (FDO). Além disso, o bioplastificante também demonstrou propriedades inferiores nos testes de volatilidade (maior perda de massa) e de envelhecimento térmico (coloração mais avermelhada), atribuídas à sua natureza química (baixa interação com a estrutura do PVC), fazendo com que bioplastificante não atue como termoestabilizador do polímero. No entanto, há a possibilidade de verificação de sua atuação como plastificante secundário (interação com outros plastificantes). Nesse sentido, este trabalho apresenta um avanço no campo de pesquisa oleoquímico.

Palavras-Chave: Lipase; Esterificação; Imobilização; Bioplastificante; Óleo fúsel; Ácido decanoico.

5.1 Introdução

O poli(cloreto de vinila) (PVC) é o terceiro polímero sintético mais utilizado na indústria química, somente superado pelo polipropileno e pelo polietileno (Wang *et al.*, 2020). Essa ampla utilização deve-se às suas características, como baixo custo e grande versatilidade, o que possibilita sua aplicação em diversos setores, incluindo eletrônicos, indústria automotiva, optoeletrônica, embalagens e também na área da saúde (Boraei *et al.*, 2024; Pannico e Musto, 2024). Essa variedade de aplicações é viabilizada pela adição de plastificantes, que conferem ao PVC diferentes propriedades, permitindo que ele se apresente em formas mais rígidas ou mais flexíveis. Essa variação de rigidez está relacionada à temperatura de transição vítrea (T_g), ponto no qual um material amorfo passa do estado rígido (vítreo) para o estado viscoelástico (Kritikos, 2020; Lewandowski *et al.*, 2022).

Plastificantes são aditivos incorporados à matriz polimérica com o objetivo de aumentar o espaçamento entre as cadeias do polímero e, conseqüentemente, melhorar propriedades como flexibilidade e maleabilidade (Pannico e Musto, 2024). Além disso, se forem compatíveis com a estrutura do polímero, os plastificantes também podem influenciar as propriedades mecânicas e térmicas, aumentando, por exemplo, a tensão de ruptura e atuando como agentes termoestabilizadores, o que melhora a resistência ao envelhecimento quando submetidos a altas temperaturas por longos períodos de tempo (Huang *et al.*, 2024).

Os plastificantes mais utilizados em formulações de PVC são os ésteres ftálicos, derivados de petróleo. Entre os mais comuns estão o FDO (ftalato de dicotila) e o FDEH (ftalato de 2-etilhexila) (Same *et al.*, 2023). Por interagirem com a matriz polimérica apenas por forças intermoleculares (interações de Van Der Waals, ligação de hidrogênio e interações dipolo-dipolo), esses plastificantes podem migrar para a superfície do material e entrar em contato com o meio ambiente, contaminando o solo e a água (Petrovics *et al.*, 2022). Essas substâncias são consideradas tóxicas tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana (Pulime *et al.*, 2023). Diante disso, o desenvolvimento de plastificantes alternativos, não derivados de fontes petroquímicas, é fundamental para promover maior sustentabilidade na indústria (Jagarlapudi *et al.*, 2023; Eslami *et al.*, 2023).

Os bioplastificantes são compostos orgânicos renováveis, não derivados do petróleo, que podem ser obtidos, por exemplo, a partir de óleos vegetais (Muobom *et al.*, 2020). No entanto, a aplicação direta desses óleos como plastificantes é limitada devido à sua baixa compatibilidade com a matriz polimérica. Por isso, modificações estruturais são necessárias, por meio de reações como esterificação, transesterificação, hidroesterificação e epoxidação, a

fim de melhorar a interação entre o bioplastificante e o PVC (Mattos *et al.*, 2023; Sabi *et al.*, 2025). Esses processos podem ser conduzidos com o uso de catalisadores químicos (ácidos ou bases fortes) ou biológicos (enzimas). Embora os catalisadores químicos apresentem maior eficiência, geram resíduos de difícil tratamento. Como alternativa mais sustentável, destacam-se os catalisadores biológicos heterogêneos, como lipases imobilizadas, que operam em condições brandas de temperatura e pressão e oferecem maior especificidade em comparação aos catalisadores tradicionais (Okura *et al.*, 2020; Carvalho *et al.*, 2021).

Nesse contexto, este estudo teve como objetivo a produção de filmes flexíveis de PVC puro e PVC plastificado com dois tipos de aditivos: ésteres de óleo fúsel (bioplastificante sintetizado por rota enzimática utilizando lipase ET2.0 imobilizada em partículas de poli(estireno divinilbenzeno) PEDB, a partir de ácido decanoico e óleo fúsel, uma mistura de álcoois superiores, principalmente o álcool isoamílico) e FDO (plastificante comercial). Os filmes foram submetidos a testes de migração, volatilidade e envelhecimento térmico, a fim de comparar as propriedades dos materiais e avaliar o potencial de aplicação dos bioplastificantes sintetizados em substituição aos plastificantes convencionais em formulações de PVC flexível.

5.2 Materiais e métodos

5.2.1 Materiais

Lipases de *Aspergillus oryzae* (Eversa[®] Transform 2.0) foram adquiridas da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Partículas de poli(estireno-divinilbenzeno) (PEDB), um suporte com área superficial de 500 m².g⁻¹, diâmetro médio de poros de 260 Å e distribuição de tamanho de partícula de 250–850 µm, foram adquiridas da Supelco[®] (Bellefonte, PA, EUA). O PVC em pó, ftalato de dioctila e o ácido decanoico também foram adquiridos pela Sigma-Aldrich. O óleo fúsel foi adquirido por Raízen Tarumã, tendo a seguinte composição (%m.m⁻¹): água (11,6%), etanol (4,2%), propanol (3,9%), butanol (1,1%), álcool isobutílico (11,5%) e álcool isoamílico (67,7%); sua massa molecular é em torno de 72,5 g.mol⁻¹. Todos os outros solventes utilizados foram adquiridos da Synth[®] (São Paulo, SP, Brasil).

5.2.2 Preparação dos filmes flexíveis de PVC pelo método *casting*

Os filmes flexíveis de PVC foram preparados pelo método de casting (evaporação do solvente), conforme a metodologia proposta por Patil e Jena (2021). Para isso, 0,4 mg de PVC

em pó foram dissolvidos em 9 mL de tetrahydrofurano (THF), juntamente com bioplastificantes produzidos a partir de ésteres de óleo fúsel com ácido decanoico, na concentração de 40% da massa de PVC. A solução foi mantida sob agitação mecânica por 10 minutos para garantir a homogeneidade. Em seguida, as soluções foram vertidas em placas de Petri com 9 cm de diâmetro, e o solvente foi evaporado à temperatura ambiente por 72 horas. A mesma metodologia foi empregada para a preparação de filmes flexíveis de PVC utilizando o plastificante comercial ftalato de dioctila (FDO) na mesma concentração, bem como para a produção de filmes sem adição de plastificantes, com o objetivo de compará-los nos testes de migração, envelhecimento térmico e volatilidade.

5.2.3 Testes de migração dos filmes flexíveis de PVC

O teste de migração foi realizado seguindo a metodologia proposta por Patil e Jena (2021), no qual foram utilizados três solventes diferentes: água destilada, etanol 70 (%v.v⁻¹) e ácido acético 30 (%v.v⁻¹) em temperatura ambiente e em triplicata. 100mL de cada solvente foi adicionado a pedaços pesados (aproximadamente metade da área) dos filmes de PVC realizados com os ésteres produzidos no laboratório, com o plastificante comercial e sem nenhum plastificante, e deixados em banho termostático por 72 horas a 25°C. Após esse tempo, os pedaços de filmes foram levados à estufa por 24 horas a 35°C e, por fim, foi pesado os pedaços de filmes de PVC para determinação da variação de massa.

5.2.4 Testes de estabilidade térmica dos filmes flexíveis de PVC: envelhecimento e volatilidade

Para o teste de envelhecimento das amostras dos filmes de PVC, foram cortados pedaços de 20mm de largura, 20mm de comprimento e 1mm de altura. As amostras foram deixadas na estufa a 180°C e foram fotografadas em determinados tempos para registrar a mudança na coloração dos filmes segundo Huang *et al.* (2024)

Por fim, para o teste de volatilidade, foi cortado pedaços do filme de PVC no tamanho de 25 mm de largura, 25 mm de comprimento e 0,3 mm de altura. Esses pedaços foram pesados e deixados em estufa a 80°C por 24 horas. Após esse tempo as amostras foram pesadas novamente e a porcentagem de perda de massa pode ser calculada pela Equação 4, em que m_0 é a massa inicial da amostra de PVC antes do aquecimento m_1 é a massa final após a amostra ser aquecida (Quian *et al.*, 2024)

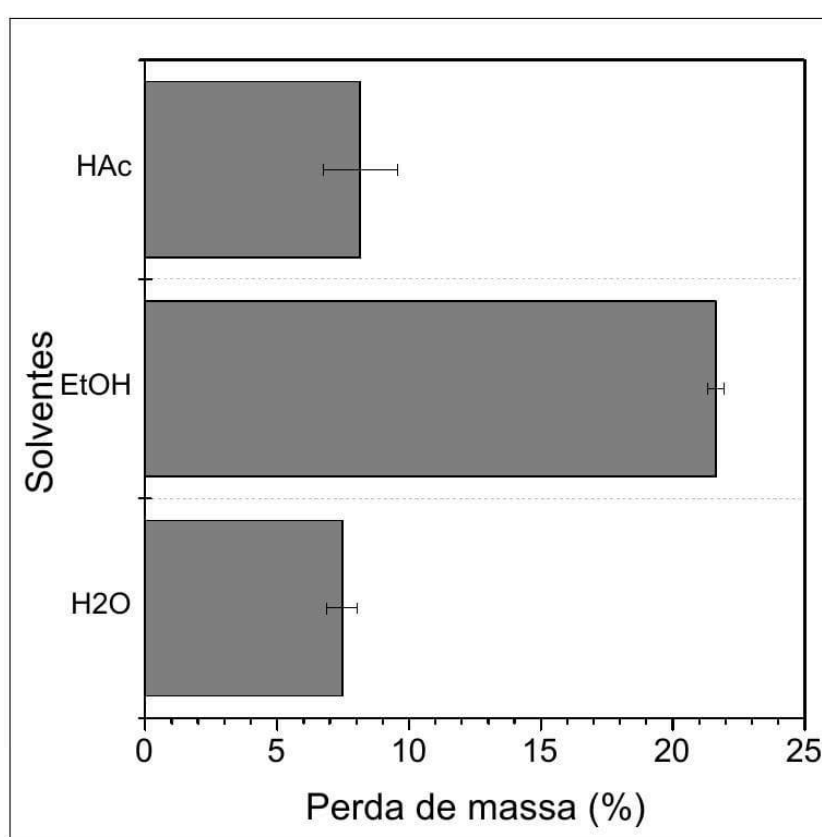
$$m \text{ perdida}(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

5.3 Resultados

5.3.1 Testes de migração

Os filmes flexíveis de PVC foram testados para determinação de sua estabilidade migratória do plastificante em diferentes solventes por 72h a 25°C. Esses resultados estão expressos na Figura 17.

Figura 17 - Testes de migração dos filmes de PVC utilizando como bioplastificante os ésteres de óleo fúsel em Ácido acético (AcOH), Etanol (EtOH) e Água (H₂O).



Fonte: Do autor (2025).

A maior taxa de migração do bioplastificante foi observada no solvente etanol, com uma média de 21% de massa inicial de filme. Esse valor corresponde à aproximadamente 50% da massa de plastificante. Essa elevada solubilidade do bioplastificante em etanol é atribuída à natureza orgânica do etanol, solvente capaz de penetrar na estrutura da rede do PVC por meio de um processo de difusão, interagindo com a matriz polimérica (Milot *et al.*, 2024). Assim, a formação dessa interface sólido/líquido aumenta a solubilidade dos plastificantes, levando à sua liberação (ou migração) da estrutura do PVC.

Conforme apresentado na Figura 17, as taxas de migração para água e ácido acético também foram avaliadas, ocorrendo por meio do mesmo mecanismo difusional observado com o etanol, porém com valores de migração inferiores. A solubilidade similar do bioplastificante em água e ácido acético também é atribuída à natureza orgânica dessas moléculas. A água possui uma estrutura angular, com cargas parciais positivas nos átomos de hidrogênio e uma carga parcial negativa no átomo de oxigênio, enquanto o ácido acético apresenta um grupo carboxílico. No entanto, ambos são menos eficazes que o etanol na promoção da migração dos plastificantes por conta das maiores interações do etanol com o plastificante. Nesse sentido, a ordem de migração observada foi: água (7,47%) < ácido acético (8,14%) < etanol (21,66%).

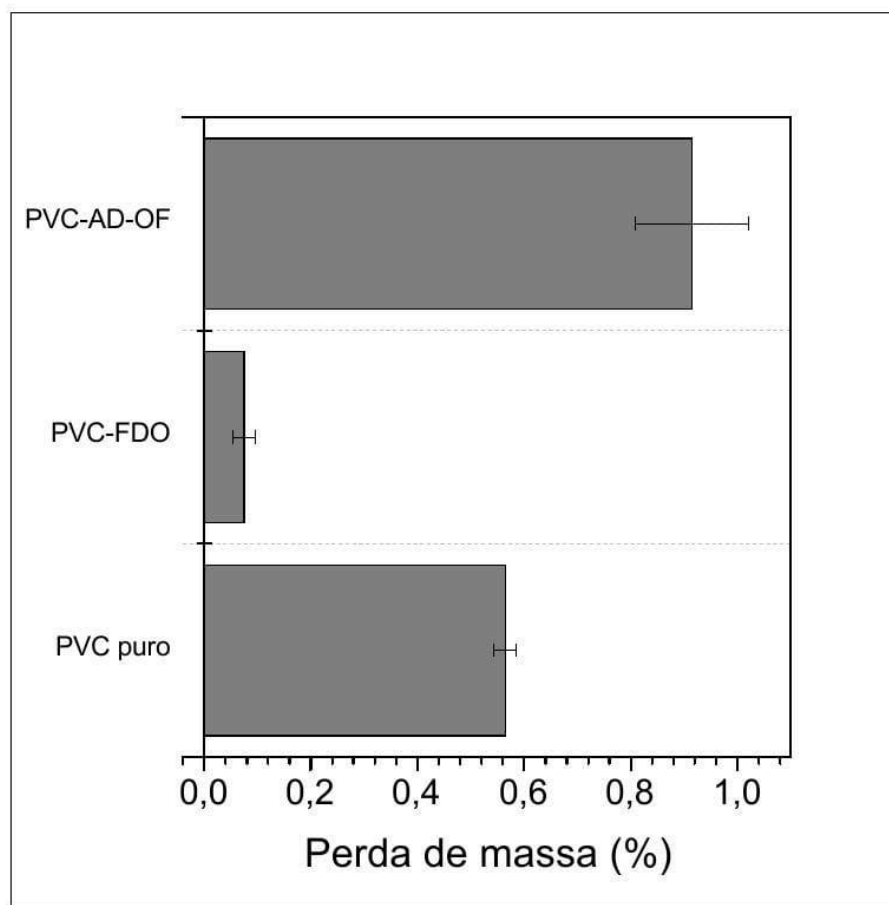
Outro ponto a ser considerado é a comparação desses valores com os obtidos para o plastificante comercial e para o PVC puro. Estudos anteriores do grupo relataram que o PVC puro apresenta perda de massa quase nula (menos de 1%) durante os testes de migração em etanol 70% e água, indicando que qualquer perda de massa foi devida exclusivamente à migração do plastificante (Sabi *et al.*, 2025). Em relação ao PVC plastificado com FDO, estudos anteriores do grupo indicaram que a taxa de migração após 72 horas a 25 °C em água é de 4,81%, e em etanol é de 7,02%, valores inferiores aos encontrados para o bioplastificante sintetizado (Sabi *et al.*, 2025).

Essa menor resistência do bioplastificante (ésteres de óleo fúsel) à migração para solventes polares indica a formação de regiões interfaciais hidratadas ao redor da estrutura do plastificante, restringindo sua interação com a matriz polimérica do PVC. Como a molécula do éster sintetizado apresenta um menor tamanho (comparado com o plastificante comercial), o processo de difusão em solventes polares se intensifica (Millot *et al.*, 2024; Sabi *et al.*, 2025). Como alternativa para a utilização dos bioplastificantes sintetizados, sugere-se sua aplicação como plastificantes secundários (Huang *et al.*, 2024).

5.3.2 Testes de estabilidade térmica: volatilidade e envelhecimento

O teste de volatilidade auxilia na verificação do quanto de massa de plastificante que é volatilizada por meio do aumento da temperatura, para avaliação da sustentabilidade desses materiais (Quian *et al.*, 2024). As volatilidades do PVC puro, do PVC contendo o plastificante comercial (FDO) e do PVC contendo o bioplastificante sintetizado (ésteres de óleo fúsel) foram testadas em estufa a 80°C por 24 horas e os resultados estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Testes de volatilidade dos filmes flexíveis de PVC contendo Bioplastificante (PVC-AD-OF), Plastificante comercial (PVC-FDO) e PVC puro a 80°C por 24 horas



Fonte: Do autor (2025).

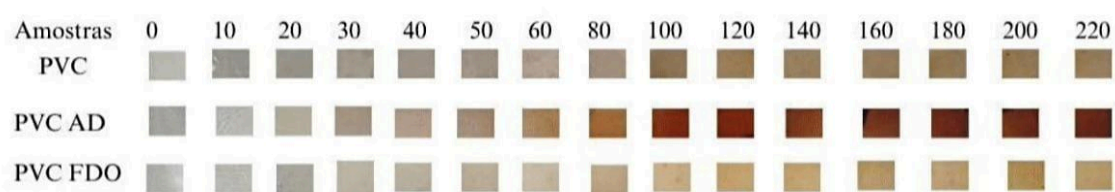
O PVC puro apresentou uma perda de massa de 0,57% atribuída à perda de moléculas de HCl da cadeia polimérica. Com a adição do plastificante comercial (PVC-FDO), essa perda foi significativamente reduzida para 0,08%, indicando um efeito termoestabilizador do plastificante na matriz do PVC (Quian *et al.*, 2024). No entanto, esse mesmo efeito não foi observado com o plastificante derivado dos ésteres de óleo fúsel (PVC-AD-OF), cuja utilização resultou em um aumento da perda de massa para 0,93%.

O aumento na perda de massa pode ser atribuído à estrutura química do bioplastificante, que apresenta uma massa molecular de 156 g.mol^{-1} , valor inferior em comparação com o plastificante comercial, que possui massa molecular de 390 g.mol^{-1} . Nesse sentido, com o aumento da temperatura, ocorre a exsudação do plastificante para o meio externo, contribuindo para a perda de massa, além daquela já causada pela desidrocloração. A exsudação é favorecida pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas com a elevação

da temperatura, o que aumenta o espaçamento entre as moléculas e facilita a difusão do plastificante. Portanto, conclui-se que o bioplastificante sintetizado não apresenta efeito termoestabilizador sobre o PVC (Gao *et al.*, 2025; Perito, 2011).

Por fim, a resistência dos filmes de PVC ao teste de envelhecimento térmico pode representar uma vantagem econômica, ao reduzir custos de substituição e manutenção dos produtos. Esse teste permite estimar o tempo de degradação dos filmes plastificados, como ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Teste de envelhecimento até 220 minutos a 180°C para as amostras de PVC puro, PVC- FDO (plastificante comercial) e PVC-AD (ésteres de óleo fúsel)



Fonte: Do autor (2025).

Inicialmente, por volta dos 20 minutos de teste, as amostras apresentaram um leve borbulhamento, atribuído à liberação de moléculas de HCl da resina de PVC. Segundo a literatura, filmes flexíveis de PVC puro tendem a escurecer gradualmente, adquirindo coloração preta entre 40 e 60 minutos de envelhecimento térmico (Huang *et al.*, 2024). Esse fenômeno ocorre porque, após a liberação de átomos de cloro e hidrogênio da matriz polimérica, formam-se ligações duplas que, em seguida, são oxidadas. No entanto, o PVC puro analisado neste estudo não apresentou esse comportamento típico, provavelmente devido à baixa presença de defeitos estruturais já que a formulação foi realizada à temperatura ambiente, o que contribui para retardar o processo de degradação (Rodolfo e Mei, 2007).

Ao se adicionar um plastificante, espera-se que este atue prolongando o tempo de degradação do filme de PVC (Huang *et al.*, 2024). O filme PVC-AD (plastificado com ésteres de óleo fúsel) apresentou coloração amarelada após 40 minutos, indicando a formação de insaturações na matriz polimérica do PVC e também a degradação térmica das ligações ésteres. Essa coloração se intensificou gradualmente até atingir um tom avermelhado após 100 minutos, representando os estágios avançados de degradação. Nesse sentido, a menor resistência ao envelhecimento térmico observada para o PVC-AD está associada à não compatibilidade do bioplastificante com a matriz polimérica do PVC, uma vez que, após 100 minutos, a coloração avermelhada do filme apresenta estados avançados de degradação.

O filme de PVC plastificado com o aditivo comercial (FDO) apresentou o melhor desempenho no teste de envelhecimento, quando comparado ao PVC puro e ao PVC-AD. Essa superioridade se deve à boa compatibilidade do FDO com a matriz polimérica, o que permitiu ao filme alcançar 220 minutos mantendo uma coloração amarelada (Ma *et al.*, 2020). Esse resultado evidencia a boa afinidade e compatibilidade do plastificante comercial com o PVC, uma vez que, após 220 minutos, o filme apresentou apenas uma coloração amarronzada.

Os dados obtidos no teste de envelhecimento corroboram com os resultados do teste de volatilidade, indicando que o filme de PVC plastificado com o bioplastificante sintetizado apresenta características menos favoráveis para uso como plastificante primário, em comparação ao PVC plastificado com FDO.

5.4 Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o bioplastificante sintetizado apresentou desempenho inferior nos ensaios de migração, volatilidade e envelhecimento térmico, portanto, não é adequado para utilização como plastificante primário em formulações de PVC. No entanto, sua aplicação como plastificante secundário ainda pode ser considerada promissora, desde que sejam realizados testes adicionais para avaliar sua compatibilidade e desempenho em combinação com outros aditivos. A atuação como plastificante em associação com outros compostos químicos (incluindo os ftalatos), pode melhorar a interação dessas moléculas com o PVC.

Apesar das limitações observadas em termos de propriedades térmicas e para os testes de migração, este trabalho representa um avanço significativo no campo da pesquisa em oleoquímica, especialmente no que se refere à aplicação de ésteres derivados de matérias-primas oleaginosas renováveis, por meio de rotas catalíticas enzimáticas em sistemas livres de solventes. Essa abordagem contribui para o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis e ambientalmente responsáveis na indústria de plastificantes.

5.5 Referências

- BOLINA, I. C. A.; GOMES, R. A. B.; MENDES, A. A. Biolubricant production from several oleaginous feedstocks using lipases as catalysts: current scenario and future perspectives, **BioEnergy Research**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 1039–1057, Jan. 2021.
- BOLIVAR, J. M., WOODLEY, J. M., & FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Is enzyme immobilization a mature discipline? Some critical considerations to capitalize on the benefits of immobilization. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 51, n. 15, p. 6251-6290, Mar. 2022.
- BORAEI, S. B. A. *et al.* Clay-reinforced PVC composites and nanocomposites. **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 29196, Apr. 2024.
- CARVALHO, W. C. A. *et al.* Eco-friendly production of trimethylolpropane triesters from refined and used soybean cooking oils using an immobilized low-cost lipase (Eversa® Transform 2.0) as heterogeneous catalyst. **Biomass Bioenergy**, [S. l.], v. 155, p. 106302, Dec. 2021.
- CZOGALA, J.; PANKALLA, E.; TURCZYN, R.. Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration. **Materials**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 844, Dec. 2021.
- ESLAMI, Z. *et al.* A Review of the Effect of Plasticizers on the Physical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films. **Molecules**, [S. l.], v. 28, n. 18, p. 6637, Sept. 2023
- FAGBEMI, J. O. *et al.* Phthalate esters in water and sediment of Asunle stream of Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria: Distribution and human health risks. **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 14, p. 34748, July 2024.
- FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and Prospects as an Industrial Biocatalyst. **J. Mol. Catal. B Enzym.**, [S. l.], v. 62, n. 3-4, p. 197–212, Mar. 2010.
- FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene: Influence of Molecular Weight. **J. Appl. Phys.**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 581–591, jun. 1950.
- FU, Q. *et al.* Synthesis and properties of castor oil based plasticizers. **RSC advances**, [S. l.], v. 9, n. 18, p. 10049-10057, Mar. 2019.
- GAO, L. *et al.* Comparative analysis of bio-based plasticizers: biocompatibility, plasticizing mechanisms, and molecular dynamics insights. **RSC advances**, [S. l.], v. 15, n. 6, p. 4487-4495, Feb. 2025.
- GUEDES JUNIOR, J. G. E. Design of a sustainable process for enzymatic production of ethylene glycol diesters via hydroesterification of used soybean cooking oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 107062, Feb. 2022.
- HABTEGEBRIRL, H. *et al.* Storage stability and antioxidant activity of astaxanthin and beta-carotene as affected by the architecture of O/W emulsions of milk proteins, **LWT**, [S. l.], v. 209, p. 116733, Oct. 2024.

HUANG, W. *et al.* Synthesis and properties of bio-based environmental plasticizer derived from oleic acid for poly (vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 141, n. 26, p. 55572, Apr. 2024.

JAGARLAPUDI S. *et al.* Thermomechanical Properties of Nontoxic Plasticizers for Polyvinyl Chloride Predicted from Molecular Dynamics Simulations. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 15, n. 20, p. 24858-24867, May 2023.

JÚNIOR, J. M. *et al.* Improved Catalytic Performance of Lipase Eversa® Transform 2.0 via Immobilization for the Sustainable Production of Flavor Esters—Adsorption Process and Environmental Assessment Studies. **Catalysts**, [S. l.], v. 12, p. 1412, Nov. 2022.

KUMARI, M.; PULIMI, M. Phthalate esters: occurrence, toxicity, bioremediation, and advanced oxidation processes. **Water Science & Technology**, [S. l.], v. 87, n. 9, p. 2090, Apr. 2023.

LEWANDOWSKI, K.; SKÓRCZEWSKA, K. A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. **Polymers**, [S. l.], v. 14, n. 15, p. 3035, July 2022.

MA, Y. *et al.* Physical and chemical modifications of poly (vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration-Still on the run. **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 147, p. 104458, Feb. 2020.

MATTOS, F. R. *et al.* Design of a NewChemoenzymatic Process for Producing Epoxidized Monoalkyl Esters from Used Soybean Cooking Oil and Fusel Oil. **Catalysts**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 543, Mar. 2023.

MILLOT, M. S. *et al.* Leaching of plasticizers from PVC medical devices: a molecular interpretation of experimental migration data. **J. Mol. Liq.**, [S. l.], v. 396, p. 123965, Feb. 2024.

MUOBOM, S. S. *et al.* A Review on Plasticizers and Eco-Friendly Bioplasticizers: Biomass Sources and Market. **International Journal of Engineering Research & Technology**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 1138, May 2020.

NAÇÕES UNIDAS. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**, [S. l.: s. n.], [202-]. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>. Acesso em: 10 fev. 2024.

NAINGGOLAN, M.; SINAGA, A. Characteristics of fatty acid composition and minor constituents of red palm olein and palm kernel oil combination. **Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research**, [S. l.], v. 12, p. 22-26, Mar. 2021.

NAJAFABADI, F. M. *et al.* Tuning structural change on lipase for covalently immobilization on S-decorated dendrimer: Efficient and reusable biocatalysts for biodiesel production. **Fuel**, [S. l.], v. 374, p. 132487, Oct. 2024.

OKURA, N. S. *et al.* Improved immobilization of lipase from *Thermomyces lanuginosus* on a new chitosan-based heterofunctional support: Mixed ion exchange plus hydrophobic interactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 163, p. 550-561, Nov. 2020.

RODOLFO, J. A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: uma revisão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S. l.], v. 17, n. 3, p. 263–275, Sept. 2007.

PANNICO, M.; MUSTO, P. Migration of plasticizers from flexible PVC: Monitoring the concentration profiles by confocal Raman microspectroscopy. **Polymer**, [S. l.], v. 294, p. 126731, Feb. 2024.

PATIL, S. S.; JENA, H. M. Performance assessment of polyvinyl chloride films plasticized with *Citrullus lanatus* seed oil based novel plasticizer. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 101, p. 107271, Sept. 2021.

PAULIN, Y. A.; IRÈNE, K. A. Physico-chemical characterization of palm kernel oil extracted from the seeds of two varieties of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) for possible use in feed or food. **European Journal of Nutrition & Food Safety**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 341-353, 2019.

PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli (cloreto de vinila)(PVC)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais) Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2014.

PETROVICS, N. *et al.* Effect of temperature and plasticizer content of polypropylene and polylactic acid on migration kinetics into isooctane and 95 v/v% ethanol as alternative fatty food simulants. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 33, p. 100916, Sept. 2022.

QUIAN, B. *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of different alkyl chain lengths flame-retardant plasticizers for poly (vinyl chloride) derived from sustainable vanillic acid. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 214, p. 113154, June 2024.

SABI, G. J. *et al.* Decyl esters production from soybean-based oils catalyzed by lipase immobilized on differently functionalized rice husk silica and their characterization as potential biolubricants. **Enzyme and Microbial Technology**, [S. l.], v. 157, p. 110019, June 2022.

SABI, G. J. *et al.* Production of environmentally friendly plasticizers derived from soybean oils using biochemical (lipases) and chemical catalysts—Performance in flexible PVC films. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 154, p. 63-74, July 2025.

SAME, O. S. *et al.* Migration study of phthalates from non-food plastic containers used in food preservation. **Heliyon**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 20002, Sept. 2023.

WANG, J. *et al.* Polyvinyl Chloride (PVC)- Derived Carbon Spheres for CO₂ Adsorption. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 13, p. 6426-6432, 2020.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo demonstrou a produção sustentável e otimizada de ésteres de óleo fúsel a partir de ácidos graxos de cadeia média (de 8 a 12 átomos de carbono e AGLs de óleo de palmiste) e óleo fúsel (um resíduo agroindustrial) por esterificação enzimática em sistemas livres de solventes para a síntese de substâncias que tenham valor agregado para a sociedade. Essa abordagem contribui para o desenvolvimento de alternativas mais ecológicas, justamente com a valorização de resíduos industriais.

O biocatalisador imobilizado (lipase imobilizada) foi proposto com sucesso já que apresentou $28,9 \pm 2,4 \text{ mg.g}^{-1}$ de carga de proteína imobilizada nos poros do suporte. A otimização de certos parâmetros para a sínteses desses ésteres foi realizada pelo planejamento fatorial completo (DCCR) para a obtenção de uma condição ótima para a conversão desses ésteres em 25 minutos ($35,5^\circ\text{C}$, $25\% \text{m.m}^{-1}$ de biocatalisador imobilizado e razão molar ácido:álcool de 1:3). Sob condições ótimas, o biocatalisador imobilizado apresentou ampla especificidade e considerável atividade catalítica para todas as matérias-primas oleaginosas avaliadas neste estudo (ácidos carboxílicos e AGLs de um óleo láurico – palmiste). O biocatalisador imobilizado demonstrou ser estável, retendo cerca de 90% de conversão da sua atividade inicial até o sexto reuso. Os ésteres de óleo fúsel foram confirmados pelos espectros de RMN (^1H e ^{13}C). E os ésteres sintetizados apresentaram alta estabilidade térmica até 120°C .

Além disso, os ésteres sintetizados apresentaram comportamento de emulsificantes lipofílicos não iônicos, com propriedades promissoras para aplicação em diversos sistemas de emulsão do tipo água-em-óleo. Essas características os qualificam como agentes emulsificantes altamente versáteis e eficazes, especialmente em formulações dos setores alimentício e cosmético. Este estudo, portanto, amplia as perspectivas para a produção enzimática sustentável e eficiente de compostos de alto valor agregado a partir de matérias-primas renováveis, contribuindo para o desenvolvimento de formulações mais ecológicas e inovadoras.

No entanto, ao aplicar esses ésteres de óleo fúsel como bioplastificantes em filmes de PVC, esses apresentarem propriedades inferiores em relação à migração, volatilidade e testes de envelhecimento, por conta de sua natureza química. Sugere-se então o uso desse bioplastificante como um plastificante secundário, ou seja, um plastificante de suporte para outro plastificante. O uso deste plastificante como secundário pode diminuir gastos, caso o plastificante primário seja uma matéria prima mais cara. Entretanto, será necessário avaliar a

compatibilidade desses plastificantes juntos no PVC, bem como a compatibilidade de ambos entre si.

Por fim, encorajamos estudos adicionais para a potencial aplicação dos ésteres fúsel resultantes como ingredientes para diversas formulações alimentícias e cosméticas, bem como melhoramentos para o uso como bioplastificantes. Esses estudos adicionais podem contribuir para expandir as potencialidades da lipase Eversa® Transform 2.0 em processos oleoquímicos.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, M. K. *et al.* An overview of novel biosurfactants and their potential for industrial applications from a biosurfactant perspective. **Next Research**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 100305, June 2025.
- ADLERCRETZ, P. Immobilisation and application of lipases in organic media. **Chem. Soc. Rev.**, [S. l.], v. 42, n. 15, p. 6406, Feb. 2013.
- AKRAM, F. *et al.* An Appraisal on Prominent Industrial and Biotechnological Applications of Bacterial Lipases. **Molecular Biotechnology**, [S. l.], v. 65, p. 521–543, Apr. 2023.
- ALDEGUNDE-LOUZAO, N.; LOLO-AIRA, M.; HERRERO-LATORRE, C. Phthalate esters in clothing: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [S. l.] v. 108, p. 140457, Apr. 2024.
- ALKHALAF, M. I.; CHURCHILL, G. C.; MIRGHANI, M. E. S. Chemical composition and antioxidant/antibacterial depictions of Zahidi date palm (*Phoenix dactylifera*) kernel oil. **Journal of King Saud University-Science**, [S. l.], v. 35, n. 7, p. 102817, Oct. 2023.
- ALMEIDA, F. L. C. *et al.* Trends in lipase immobilization: Bibliometric review and patent analysis. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 110, p. 37-51, Nov. 2021.
- AL-MULLA, E. A. J. *et al.* Effect of epoxidized palm oil on the mechanical and morphological properties of a PLA–PCL blend. **Res. Chem. Intermed**, [S. l.], v. 40, p. 689–698, Jan. 2014.
- ALVES, M. D. *et al.* Isotherm, kinetic, mechanism and thermodynamic studies of adsorption of a microbial lipase on a mesoporous and hydrophobic resin. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 311, p. 1-12, Mar. 2017.
- ALVES, M. D.; CREN, E. C.; MENDES, A. A. Kinetic, thermodynamic, optimization and reusability studies for the enzymatic synthesis of a saturated wax ester, **J. Mol. Catal. B Enzym.**, [S. l.], v. 133, p. 377–387, Nov. 2016.
- ANDRADE, T. A.; ERRICO, M.; CHRISTENSEN, K. V. Influence of the reaction conditions on the enzyme catalyzed transesterification of castor oil: A possible step in biodiesel production. **Bioresource technology**, [S. l.], v. 243, p. 366-374, Nov. 2017.
- ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 326. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, seção 1, p. 137, dez. 2019.
- AKRSTONOŠIĆ, M. A. *et al.* Aqueous solutions of non-ionic surfactant mixtures as mediums for green extraction of polyphenols from red grape pomace, **Sustain. Chem. Pharm.**, [S. l.], v. 33, p. 101069, July 2023.
- AYORINDE, F. O.; GARVIN, K.; SAEED, K. Determination of the fatty acid composition of saponified vegetable oils using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, [S. l.], v. 14, n. 7, p. 608–615, Apr. 2000.

ARANA-PENÑA, S. *et al.* Immobilization of lipases via interfacial activation on hydrophobic supports: Production of biocatalysts libraries by altering the immobilization conditions. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 362, p. 130-140, Feb. 2021.

ARDEBILI, S. M. S. *et al.* A review on higher alcohol of fusel oil as a renewable fuel for internal combustion engines: Applications, challenges, and global potential. **Fuel**, [S. l.] v. 279, p. 118516, Nov. 2020.

BABICH, M. A.; BEVINGTON, C.; DREYFUS, M. A. Plasticizer migration from children's toys, child care articles, art materials, and school supplies. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [S. l.], v. 111, p. 104574, Mar. 2020.

BAUER, L. C. *et al.* Antioxidant Activity and Bioactive Compounds of Babassu (*Orbignya phalerata*) Virgin Oil Obtained by Different Methods of Extraction. **The Open Food Science Journal**, [S. l.], v. 11, p. 35-43, Mar. 2019.

BAUER, L. C. *et al.* Physicochemical and thermal characterization of babassu oils (*Orbignya phalerata* Mart.) obtained by different extraction methods. **Food research international**, [S. l.], v. 137, p. 109474, Nov. 2020.

BAUTE-PÉREZ, D. *et al.* Analysis of alkylphenols, bisphenols and alkylphenol ethoxylates in microbial-fermented functional beverages and bottled water: Optimization of a dispersive liquid-liquid microextraction protocol based on natural hydrophobic deep eutectic solvents. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 377, p. 131921, May 2022.

BHALERAO, M. S.; KULKARNI, V. M.; PATWARDHAN, A. V. Ultrasound-assisted chemoenzymatic epoxidation of soybean oil by using lipase as biocatalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S. l.], v. 40, p. 912-920, Jan. 2018.

BHASNEY, S. M. *et al.* Plasticizing effect of coconut oil on morphological, mechanical, thermal, rheological, barrier, and optical properties of poly(lactic acid): A promising candidate for food packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 134, n. 41, p. 45390, June 2017.

BIM, Z. *et al.* Magnetic cross-linked enzyme aggregate based on ionic liquid modification as a novel immobilized biocatalyst for phytosterol esterification. **Catalysis Science & Technology**, [S. l.], v. 12, n. 21, p. 6405-6415, Sept. 2022.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Anal Biochem**, [S. l.], n. 1-2, v. 72, p. 248-254, 1976.

BOLINA, I. C. A.; GOMES, R. A. B.; MENDES, A. A. Biolubricant production from several oleaginous feedstocks using lipases as catalysts: current scenario and future perspectives, **BioEnergy Research**, [S. l.], v. 14, p. 1039-1057, Jan. 2021.

BOLIVAR, J. M.; WOODLEY, J. M.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Is enzyme immobilization a mature discipline? Some critical considerations to capitalize on the benefits of immobilization. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 51, n. 15, p. 6251-6290, Mar. 2022.

BORAEI, S. B. A. *et al.* Clay-reinforced PVC composites and nanocomposites. **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 29196, Apr. 2024.

BORRIELLO, A. *et al.* Effect of fatty acid composition of vegetable oils on crystallization and gelation kinetics of oleogels based on natural wax, **Food Chem.**, [S. l.], v. 375, p. 131805, May 2022.

BOSE, A.; BHATTACHARJEE, D.; GOSWAMI, D. Process Parameters Influence Product Yield and Kinetic Parameters in Lipase Catalysis. **ChemBioEng Reviews**, [S. l.], v. 11, n. 2, p. 178-196, Dec. 2023.

BOUCHOUL, B.; BENANIBA, M. T.; MASSARDIER, V. Effect of biobased plasticizers on thermal, mechanical, and permanence properties of poly(vinyl chloride). **Journal of Vinyl and Additive Technology**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 260–267, June 2014.

BOUDRANT, J.; WOODLEY, J. M.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Parameters necessary to define an immobilized enzyme preparation. **Process Biochem**, [S. l.], v. 90, p. 66–80, Mar. 2020.

BUDIYATI, E. *et al.* Studies on epoxidation of tung oil with hydrogen peroxide catalyzed by sulfuric acid. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, [S. l.], v. 15, n. 3, p. 674-686, Dec. 2020.

BUSINESS RESEARCH INSIGHTS. **Mercado de compostos de PVC**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.businessresearchinsights.com/pt/market-reports/pvc-compound-market-105105>. Acesso em: 25 mar. 2024.

BUSTAMANTE, M.; DURAN, N.; DIEZ, M. C. Biosurfactants are useful tools for the bioremediation of contaminated soil: a review. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, [S. l.], v. 12, n. 4, p. 667-687, 2012.

BUZATU, A. R. *et al.* Reactive natural deep eutectic solvents increase selectivity and efficiency of lipase catalyzed esterification of carbohydrate polyols, **Catalysis Today**, [S. l.], v. 426, p. 114373, Jan. 2024.

BV, A. *et al.* Alternative technology of enzymatic production of eugenyl and linalyl acetate esters. **Journal of bioprocessing & biotechniques**, [S. l.], v. 9, p. 1-5, 2019.

CAICEDO-PAZ, A. V. *et al.* Enzymatic synthesis of structured lipids from sacha inchi (*Plukenetia volubilis*) oil with capric acid via acidolysis reaction in stirred tank and packed bed mini reactors, **Food Biosci.**, [S. l.], v. 58, p. 103769, Apr. 2024.

CAICEDO-PAZ, A. V. *et al.* Sustainable one-pot solvent-free enzymatic synthesis of capric acid-rich structured lipids to enhance the nutritional value of grape seed oil, **Process Biochem.**, [S. l.], v. 144, p. 160–167, Sept. 2024.

CAILLOL, S. The future of cardanol as small giant for biobased aromatic polymers and additives. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 193, p. 112096, July 2023.

- CALAM, A. *et al.* A comparison of engine performance and the emission of fusel oil and gasoline mixtures at different ignition timings. **International Journal of Green Energy**, [S. l.], v. 12, n. 8, p. 767–772, Oct. 2015.
- CARLOS, F. R. *et al.* Imobilização de lipase em partículas de poli(metacrilato) - estudo cinético de adsorção e avaliação de sua atividade catalítica em reações de hidrólise e esterificação. In: OLIVEIRA, A. M. (org). **Gestão da Inovação**. São Paulo: Poisson, 2024. v. 13, cap. 5, p. 46-57.
- CARVALHO, W. C. A. *et al.* Eco-friendly production of trimethylolpropane triesters from refined and used soybean cooking oils using an immobilized low-cost lipase (Eversa® Transform 2.0) as heterogeneous catalyst. **Biomass Bioenergy**, [S. l.], v. 155, p. 106302, Dec. 2021.
- CASTRO, H. F. D. *et al.* Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, [S. l.], p. 146-156, fev. 2004.
- CHANDRA, P. *et al.* Microbial lipases and their industrial applications: a comprehensive review. **Microbial Cell Factories**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 169, Aug. 2020.
- CHANDRARAJ, S. S. *et al.* Characterization of Calotropis gigantea plant leaves biomass-based bioplasticizers for biofilm applications. **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 13, p. 33641, July 2024.
- CHEN, Y. *et al.* Methods for determination of plasticizer migration from polyvinyl chloride synthetic materials: a mini review. **Journal of Leather Science and Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 8, Mar. 2022.
- CHEMICAL book. **The uses of decanoic acid**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.chemicalbook.com/article/the-uses-of-decanoic-acid.htm>. Acesso em: 06 jan. 2024.
- CONSTANTINI, A.; CALIFANO, V. Lipase Immobilization in Mesoporous Silica Nanoparticles for Biofuel Production. **Catalysts**, [S. l.], v. 11, n. 5, p. 629, May 2021.
- CORTEZ, D. V.; CASTRO, H. F.; ANDRADE, G. S. Potential catalytic of mycelium-bound lipase of filamentous fungi in biotransformation processes. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 1, p. 85-96, Apr. 2017.
- CUI, C.; CAI, D. Lipase immobilization on high water adsorbing capacity bagasse: applications in bio-based plasticizer synthesis. **Molecular Biology Reports**, [S. l.], v. 45, n. 6, p. 2095-20102, set. 2018.
- CZOGALA, J.; PANKALLA, E.; TURCZYN, R. Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration. **Materials**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 844, Feb. 2021.
- DA, R. *et al.* Temperature Effect in the Babassu (*Orbignya speciosa*) Oil: A Physico-Chemical Study. **Journal of Bioenergieering Technologies and Health**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 237-249, Feb. 2023.

- DEL RÍO, J. C. *et al.* Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 84, p. 294–304, June 2016.
- DEEN, A. *et al.* Chemical Composition and Health Benefits of Coconut oil: An Overview. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [S. l.], v. 101, n. 6, p. 2182-2193, Oct. 2020.
- DE HARO, J. C. *et al.* Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 138, p. 70–76, Dec. 2016.
- DELBECQ, F. *et al.* Isosorbide: Recent advances in catalytic production. **Molecular Catalysis**, [S. l.], v. 482, p. 110648, Feb. 2020.
- DIAN, N. L. H. M. *et al.* Palm oil and palm kernel oil: Versatile ingredients for food applications. **Journal of Oil Palm Research**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 487-511, Nov. 2017.
- DIVAKARAN, D. *et al.* Exfoliation and physicochemical characterization of novel bioplasticizers from *Nelumbo nucifera* leaf for biofilm application. **Heliyon**, [S. l.], v. 9, n. 12, p. 22550, Dec. 2023.
- ESE, M. *et al.* Esterification of low molecular weight acids in cellulose. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 662-665, Apr. 2014.
- ESLAMI, Z. *et al.* A Review of the Effect of Plasticizers on the Physical and Mechanical Properties of Alginate-Based Films. **Molecules**, [S. l.], v. 28, n. 18, p. 6637, Sept. 2023.
- FAGBEMI, J. O. *et al.* Phthalate esters in water and sediment of Asunle stream of Obafemi Awolowo University, Ile-Ife, Nigeria: Distribution and human health risks. **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 14, p. 34748, July 2024.
- FATIMA, S. *et al.* Microbial lipase production: A deep insight into the recent advances of lipase production and purification techniques. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, [S. l.], v. 68, n. 3, p. 445-458, Sept. 2021.
- FÉ, L. X. S. G. M. *et al.* Lipase from *Rhizomucor miehei* onto home-made hydrophobic polymers: Stable and efficient biocatalysts. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 142, p. 136-148, July 2024.
- FERREIRA, M. C.; MEIRELLES, A. J.; BATISTA, E. A. Study of the fusel oil distillation process, **Industrial Eng. Chem. Res.**, [S. l.], v. 52, n. 6, p. 2336e2351, Jan. 2013.
- FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and Prospects as an Industrial Biocatalyst. **J. Mol. Catal. B Enzym.**, [S. l.], v. 62, n. 3, p. 197–212, Mar. 2010.
- FOX, T. G.; FLORY, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene: Influence of Molecular Weight. **J. Appl. Phys.**, [S. l.], v. 21, p. 581–591, 1950.

FU, Q. *et al.* Synthesis and properties of castor oil based plasticizers. **RSC Advances**, [S. l.], v. 9, p. 10049-10057, Mar. 2019.

GAMA, N. V. *et al.* Methyl acetyl ricinoleate as polyvinyl chloride plasticizer. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 27, p. 703-709, Jan. 2019.

GAO, S. *et al.* Synthesis and performance study of cationic surfactants containing different quantities of hydroxyl. **RSC Advances**, [S. l.], v. 15, n. 10, p. 7318-7331, Mar. 2025.

GAO, L. *et al.* Comparative analysis of bio-based plasticizers: biocompatibility, plasticizing mechanisms, and molecular dynamics insights. **RSC Advances**, [S. l.], v. 15, n. 6, p. 4487-4495, Feb. 2025.

GEETHA, S. J.; BANAT, I. M.; JOSHI, S. J. Biosurfactants: production and potential applications in microbial enhanced oil recovery (MEOR). **Biocatal. Agric. Biotechnol.**, [S. l.], v. 14, p. 23–32, Apr. 2018.

GARCÍA-QUINTO, E. *et al.* Production of docosahexaenoic acid through enzymatic hydrolysis of Omega-3 rich oil, **J. Catal.**, [S. l.], v. 440, p. 115797, Dec. 2024.

GHANBARZADEH, S.; KHORRAMI, A.; ARAMI, S. Nonionic surfactant-based vesicular system for transdermal drug delivery, **Drug Deliv.**, [S. l.], v. 22, n. 8, p. 1071–1077, Jan. 2015.

GOLAB, E. G. *et al.* Synthesis of hydrophobic polymeric surfactant (Polyacrylamide/Zwitterionic) and its effect on enhanced oil recovery (EOR). **Chemical Physics Impact**, [S. l.], v. 9, p. 100756, Dec. 2024.

GÓMEZ-RODRÍGUEZ, G. H. *et al.*, Enzyme-catalyzed transesterification of galactomannan extracted from mesquite seed (*Prosopis velutina*) with vinyl carboxylate esters, **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 10, p. e31421, Mai. 2024.

GRAHAM, S. A. *et al.* Patterns of fatty acid composition in seed oils of *Cuphea*, with new records from Brazil and Mexico, **Ind. Crops Prod.**, [S. l.], v. 87, p. 379–391, Sept. 2016.

GRAND VIEW RESEARCH. **Bio plasticizers market**, [s. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bio-plasticizers-market>. Acesso em: 20 out. 2024.

GRAND VIEW RESEARCH. **Mercado de surfactantes – tamanho, fabricantes, participação da indústria e crescimento (2024–2029)**. [s. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/surfactants-market>. Acesso em: 11 out 2024.

GRAND VIEW RESEARCH. **Plasticizers market procurement intelligence report**. [s. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/pipeline/plasticizers-market-procurement-intelligence-report>. Acesso em: 25 nov. 2024.

GRAND VIEW RESEARCH. **Surfactants market size, share & trends analysis report by source (synthetic, biobased), by application (homecare, personal care), by product (non-ionic, amphoteric), by region, and segment forecasts (2024–2030)**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/surfactants-market>. Acesso em: 10 dez. 2024.

GUIMARÃES, J. R.; FERNANDEZ-LAURENTE, R.; TARDIOLI, P. W. Ethanolysis of soybean oil catalyzed by magnetic CLEA of porcine pancreas lipase to produce ecodiesel. Efficient separation of ethyl esters and monoglycerides. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 198, p. 455-462, Oct. 2022.

GUNAWAN, E. R. *et al.* Epoxidation of Terminalia catappa L. Seed oil: Optimization reaction. **South African Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 43, p. 128-134, Jan. 2023.

GUNAWAN, E. R. *et al.* Optimization of alkyldiethanolamides synthesis from terminalia catappa L. kernel oil through enzymatic reaction. **Journal of Oleo Science**, [S. l.], v. 67, n. 8, p. 949-955, 2018.

GUEDES JUNIOR, J. G. E. Design of a sustainable process for enzymatic production of ethylene glycol diesters via hydroesterification of used soybean cooking oil. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 107062, Feb. 2022.

GUERRAND, D. Lipases industrial applications: focus on food and agroindustries. **OCL Oilseeds and fats crops and lipids**, [S. l.], v. 24, n. 4, p. 403, 2017.

GUIMARÃES, J. R. *et al.* A hydroesterification reaction system to produce octyl esters using degummed soybean oil as substrate: Combining reusable free and immobilized lipases. **Fuel**, [S. l.], v. 368, p. 131609, July 2024.

GUO, J. *et al.* Comparative assessment of nutritional value in milk through fatty acid from various sources: a review, **J. Futur. Foods.**, [S. l.], v. 5, n. 5, p. 429–442, Sept. 2025.

GODWIN, A. D. **Plasticizer selection for specific applications**. [S. l.: s. n.], 1933.

HABTEGEBRIRL, H. *et al.* Storage stability and antioxidant activity of astaxanthin and beta-carotene as affected by the architecture of O/W emulsions of milk proteins, **LWT**, [S. l.], v. 209, p. 116733, Oct. 2024.

HAFIDI, Z. *et al.* Green cationic phenylalanine and tryptophan-based surfactants: Influence of the polar head amino acids and hydrophobic character on the self-aggregation, antimicrobial activity, and environmental behavior. **Journal of Molecular Liquids**, [S. l.], v. 429, p. 127620, July 2025.

HASSAN, A. A. *et al.* Development, influencing parameters and interactions of bioplasticizers: An environmentally friendlier alternative to petroindustry-based sources. **Science of The Total Environment.**, [S. l.], 2019.

HEIKAL, E.K. *et al.* Manufacturing of environment friendly biolubricants from vegetable oils. **Egypt J Pet.**, [S. l.], v. 26, p.53–59, 2017.

- HENAO-ARDILA, A.; QUINTANILLA-CARVAJAL, M. X.; MORENO, F. L. Emulsification and stabilization technologies used for the inclusion of lipophilic functional ingredients in food systems. **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 11, p. e32150, June 2024.
- HSU, C. Y. *et al.* Biosurfactants: Properties, applications and emerging trends. **South African Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 53, p. 21-39, July 2025.
- HUA, W. *et al.* Immobilization of *Candida rugosa* lipase on hexagonal mesoporous silicas and selective esterification in nonaqueous medium, **Biochem. Eng. J.**, [S. l.], v. 70, p. 97–105, Jan. 2012.
- HUANG, W. *et al.* Synthesis and properties of bio-based environmental plasticizer derived from oleic acid for poly (vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 141, n. 26, p. 55572, Apr. 2024.
- HOSNEY, H. *et al.* A cleaner enzymatic approach for producing non-phthalate plasticiser to replace toxic-based phthalates. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [S. l.], v. 22, p. 73-89, Nov. 2019.
- HOUDE, A.; KADEMI, A.; LEBLANC, D. Lipases and their industrial applications: an overview. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [S. l.], v. 118, p. 155-170, July 2004.
- INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC. **Instituto brasileiro do PVC divulga análise de desempenho do mercado brasileiro do PVC e acompanhamento de indicadores da cadeia produtiva**. [s. l.: s. n.], 2024. Disponível em: [https://pvc.org.br/2024/07/instituto-brasileiro-do-pvc-divulga-analise-de-desempenho-do-mercado-brasileiro-do-pvc-e-acompanhamento-de-indicadores-da-cadeia-produtiva-2/#:~:O%20trabalho%20mostra%20que%20a,2023%20\(739%20mil%20toneladas](https://pvc.org.br/2024/07/instituto-brasileiro-do-pvc-divulga-analise-de-desempenho-do-mercado-brasileiro-do-pvc-e-acompanhamento-de-indicadores-da-cadeia-produtiva-2/#:~:O%20trabalho%20mostra%20que%20a,2023%20(739%20mil%20toneladas). Acesso em: 16 nov. 2024.
- ISHIDA, K.; SAKAI, H. Effects of advanced ultraviolet/H₂O₂ treatment on oxidation of linear alkylbenzene sulfonate in detergent wastewater. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 289, p. 191-196, Mar. 2023.
- JIA, P. *et al.* Graft modification of polyvinyl chloride with epoxidized biomass-based monomers for preparing flexible polyvinyl chloride materials without plasticizer migration. **Materials Today Chemistry**, [S. l.], v. 13, p. 49-58, Sept. 2019.
- JABER, N.; AL-REMAWI, M., Evaluation of a novel water-soluble decanoic acid formulation as a fruit sanitizer, **Int. J. Food Microbiol.**, [S. l.], v. 388, p. 110067, Mar. 2023.
- JAEGER, K. E.; DIJKSTRA, B. W.; REETZ, M. T. BACTERIAL BIOCATALYSTS: Molecular Biology, Three-Dimensional Structures, and Biotechnological Applications of Lipases. **Annu. Rev. Microbiol.**, [S. l.], v. 53, n. 1, p. 315–351, 1999.
- JAGARLAPUDI S. *et al.* Thermomechanical Properties of Nontoxic Plasticizers for Polyvinyl Chloride Predicted from Molecular Dynamics Simulations. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 15, n. 20, p. 24858-24867, May 2023.

JAHAN, R. *et al.* Biosurfactants, natural alternatives to synthetic surfactants: Physicochemical properties and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 275, p. 102061, Jan. 2020.

JAISWAL, K. S.; RATHOD, V. K. Rathod, Enzymatic synthesis of cosmetic grade wax ester in solvent free system: optimization, kinetic and thermodynamic studies, **SN Applied Sciences**, [S. l.], v. 1, n. 8, p. 1–11, July 2019.

JAWALE, P.; BHANAGE, B. M. Synthesis of decanoate compounds in deep eutectic solvent using lipase: Optimization using response surface methodology, kinetic and docking study. **Journal of the Indian Chemical Society**, [S. l.], v. 100, n. 3, p. 100950, Mar. 2023.

JIA, P. *et al.* Phosphorus containing castor oil based derivatives: Potential non-migratory flame retardant plasticizer. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 87, p. 209–220, Feb. 2017.

Jl, X. *et al.* Oriented immobilization of *Thermomyces lanuginosus* lipase by SBPs on silica-containing carriers for efficient bioproduction of biodiesel from *Jatropha curcas* oil. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 196, p. 116533, June 2023.

JOHNSON, M. *et al.* Bioemulsifier production by an oleaginous yeast *Rhodotorula glutinis* IIP-30, **Biotechnol. Lett.**, [S. l.], v. 14, p. 487–490, 1992.

JOHNSON, P. *et al.* Effect of synthetic surfactants on the environment and the potential for substitution by biosurfactants. **Advances in colloid and interface science**, [S. l.], v. 288, p. 102340, Feb. 2021.

JULIANO, M. *et al.* Wax esters from waste fish oil catalyzed by immobilized *Candida rugosa* lipase. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 130, p. 386–400, July 2023.

KARIMIAN, E. *et al.* The enzymatic synthesis of lactose caprate using *Candida rugosa* lipase immobilized into ZIF-8 and investigation of its anticancer applications against K562 leukemia and HeLa cancer cells, **RSC Adv.**, [S. l.], v. 13, p. 35639–35647, Oct. 2023.

KARMAKAR, G.; GHOSH, P.; SHARMA, B. K. Chemically modifying vegetable oils to prepare green lubricants. **Lubricants**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 1–17, Oct. 2017.

KASCHE, V. Mechanism and yields in enzyme catalysed equilibrium and kinetically controlled synthesis of β -lactam antibiotics, peptides and other condensation products, **Enzyme Microb. Technol.**, [S. l.], v. 8, p. 4–16, 1986.

KIM, D. Y. *et al.* Phthalate Plasticizers in Children's Products and Estimation of Exposure: Importance of Migration Rate. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S. l.], v. 17, n. 22, p. 8582, Nov. 2020.

KHAN, Z. *et al.* Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters, **J. Ind. Eng. Chem.**, [S. l.], v. 103, p. 80–101, Nov. 2021.

KHOR, G. K. *et al.* Thermodynamics and inhibition studies of lipozyme TL IM in biodiesel production via enzymatic transesterification. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 16, p. 6558–6561, Aug. 2010.

KLONTZA, E. E.; KOUKOURAKI, E. E.; DIAMADOPOULOS, E. Determination of nonylphenol ethoxylates in wastewater samples with SPME/GC-MS. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 23, n. 1-3, p. 80-88, Dec. 2010.

KNOTHE, G.; CERMAK S. C.; EVANGELISTA, R. L. Cuphea Oil as Source of Biodiesel with Improved Fuel Properties Caused by High Content of Methyl Decanoate. **Energy & fuels**, [S. l.], v. 23, n. 3, p. 1743-1747, Feb. 2009.

KOBLITZ, M. G. B. Lipases. *In*: Guanabara Koogan (ed). **Bioquímica dos alimentos - teoria e aplicações práticas**. Rio de Janeiro: Guanabara Kooban, 2019. cap. 4, p. 132-164.

KOVALENCO, G. *et al.* Lipase-active heterogeneous biocatalysts for enzymatic synthesis of short-chain aroma esters. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [S. l.], v. 36, p. 102-124, Sept. 2021.

KRITIKOS, G. Exploring a unified description of the super-Arrhenius region above and below the glass transition temperature. **Soft matter**, [S. l.], v. 16, p. 6902-6913, July 2020.

KUMAR, A. *et al.* Industrial applications of fungal lipases: a review. **Frontiers in Microbiology**, [S. l.], v. 14, p. 1142536, Apr. 2023.

KUMAR, A. *et al.* A Broad Temperature Active Lipase Purified From a Psychrotrophic Bacterium of Sikkim Himalaya With Potential Application in Detergent Formulation. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, [S. l.], v. 8, p. 642, June 2020.

KUMARI, M.; PULIMI, M.. Phthalate esters: occurrence, toxicity, bioremediation, and advanced oxidation processes. **Water Science & Technology**, [S. l.], v. 87, n. 9, p. 2090, May 2023.

KUTLUK, T.; KUTLUK B. G. Lipase catalysis: an environmentally friendly production for polyol esters (biolubricant) from microalgae oil. **Environmental Technology**, [S. l.], v. 44, n. 27, p. 4099-4112, May 2023.

LAGE, F. *et al.* Preparation of a biocatalyst via physical adsorption of lipase from *Thermomyces lanuginosus* on hydrophobic support to catalyze biolubricant synthesis by esterification reaction in a solvent-free system. **Enzyme and microbial technology**, [S. l.], v. 84, p. 56-67, Mar. 2016.

LENZI, L. *et al.* Further step in the transition from conventional plasticizers to versatile bioplasticizers obtained by the valorization of levulinic acid and glycerol. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [S. l.], v. 11, n. 25, p. 9455-9469, June. 2023.

LEUNG, W. H.; LEITAO, E. M.; VERBEEK, C. J. R. Copolymerization of polyethylene terephthalate and polycaprolactone using catalytic transesterification. **Polymer**, [S. l.], v. 284, p. 126297, Oct. 2023.

LEWANDOWSKI, K.; SKÓRCZEWSKA, K. A Brief Review of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Recycling. **Polymers**, [S. l.], v. 14, n. 15, p. 3035, July 2022.

LI, Y. *et al.* Pore size of macroporous polystyrene microspheres affects lipase immobilization.

Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, [S. l.], v. 66, n. 1-2, p. 182-189, Sept. 2010.

LIMA, L. C. D.; PERES, D. G. C.; MENDES, A. A. Mendes. Kinetic and thermodynamic studies on the enzymatic synthesis of wax ester catalyzed by lipase immobilized on glutaraldehyde-activated rice husk particles, **Bioproc. Biosyst. Eng.**, [S. l.], v. 41, n. 7, p. 991–1002, Mar. 2018.

LIMA, P. J. M. *et al.* Preparation of a heterogeneous biocatalyst through *Thermomyces lanuginosus* lipase immobilization on pore-expanded SBA-15. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 274, p. 133359, Aug. 2024.

LISBOA, M. C. *et al.* Stabilization of water-in-oil emulsions using a wax ester synthesized by a new homemade heterogeneous biocatalyst. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S. l.], v. 97, n. 7, p. 1726-1735, Feb. 2022.

LIU, K. Synthesis of lipophilic arbutin ester by enzymatic transesterification in high pressure carbon dioxide. **Enzyme and Microbial Technology**, [S. l.], v. 148, p. 109818, Aug. 2021.

LUCENA, V. Alta das importações reduz produção de PVC no Brasil em 2024. **Valor Econômico**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://valor.globo.com/empresas/noticia/2025/04/24/alta-das-importacoes-reduz-producao-de-pvc-no-brasil-em-2024.ghtml>. Acesso em: 15 nov. 2024.

MA, Y. *et al.* Physical and chemical modifications of poly (vinyl chloride) materials to prevent plasticizer migration-Still on the run. **Reactive and Functional Polymers**, [S. l.], v. 147, p. 104458, Feb. 2020.

MAGALHÃES, K. *et al.* Multi-target response surface optimization of the aqueous extraction of Macauba kernel oil. **Grasas y Aceites**, [S. l.], v. 71, n. 4, p. e377, 2020.

MAHMUD, S. S. *et al.* Development of an immobilized biocatalyst with lipase and protease activities as a multipurpose cross-linked enzyme aggregate (multi-CLEA). **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 50, n. 12, p. 2144–2157, Dec. 2015.

MANAN, F. *et al.* Enzymatic esterification of eugenol and benzoic acid by a novel chitosan-chitin nanowhiskers supported *Rhizomucor miehei* lipase: Process optimization and kinetic assessments.. **Enzyme and microbial technology**, [S. l.], v. 108, p. 42-52, Jan. 2018.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. Mechanisms of plasticizers action. *In*: George Wypych (ed). **Handbook of plasticizers**. Toronto: George Wypych, 2017. v. 3, cap. 5, p. 119-134.

MARCILLA, A.; GARCIA, S.; GARCIA-QUESADA, J. C. Migrability of PVC plasticizers. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 221–233, 2008.

MARSDEN, S. R. *et al.* Thermodynamically and kinetically controlled reactions in biocatalysis – From concepts to perspectives. **ChemCatChem.**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 426-437, Nov. 2020.

MARTÍNEZ-ARCOS, A. *et al.* Properties and potential uses of a biosurfactant extract obtained from corn steep water by a dialysis process. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [S. l.], v. 252, p. 114649, Aug. 2025.

MATTOS, F. R. *et al.* Design of a NewChemoenzymatic Process for Producing Epoxidized Monoalkyl Esters from Used Soybean Cooking Oil and Fusel Oil. **Catalysts**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 543, Mar. 2023.

MAZÍDI, M. M.; AREZOUMAND, S.; ZARE, L. Research progress in fully biorenewable tough blends of polylactide and green plasticizers. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 279, p. 135345, Nov. 2024.

MIGUEL JÚNIOR, J. *et al.* Improved Catalytic Performance of Lipase Eversa® Transform 2.0 via Immobilization for the Sustainable Production of Flavor Esters—Adsorption Process and Environmental Assessment Studies. **Catalysts**, [S. l.], v. 12, n. 11, p. 1412, 2022.

MILLOT, M. S. *et al.* Leaching of plasticizers from PVC medical devices: a molecular interpretation of experimental migration data. **J. Mol. Liq.**, [S. l.], v. 396, p. 123965, Feb. 2024.

MIRSALAMI, S. M.; MIRSALAMI, M. Evaluation of mesoporous silica particles as a support for lipase immobilization in biodiesel production: Enhanced ethyl ester synthesis from algal oil. **Results in Engineering**, [S. l.], v. 22, p. 102138, June. 2024.

MISHRA, V. *et al.* Optical, rheological, and dielectric properties of coconut oil between 100 kHz and 30 MHz. **Heliyon**, [S. l.], v. 10, n. 14, p. 34565, July 2024.

MOKHTAR, N. F. *et al.* The immobilization of lipases on porous support by adsorption and hydrophobic interaction method. **Catalysts**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 744, June 2020.

MONTEIRO, R. R. C. *et al.* Biocatalytic production of biolubricants: Strategies, problems and future trends. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 68, p. 108215, Nov. 2023.

MONROE, E. *et al.* Superior performance biodiesel from biomass-derived fusel alcohols and low grade oils: Fatty acid fusel esters (FAFE). **Fuel**, [S. l.], v. 268, p. 117408, May 2020.

MUKHERJEE, S.; GHOSH, M. Studies on performance evaluation of a green plasticizer made by enzymatic esterification of furfuryl alcohol and castor oil fatty acid. **Carbohydrate Polymers**, [S. l.], v. 157, p. 1076–1084, Feb. 2017.

MUKHERJEE, S. *et al.* Effects of fatty acid esters on mechanical, thermal, microbial, and moisture barrier properties of carboxymethyl cellulose-based edible films, **Carbohydr. Polym. Technol. Appl.**, [S. l.], v. 7, p. 100505, June 2024.

MUOBOM, S. S. *et al.* A Review on Plasticizers and Eco-Friendly Bioplasticizers: Biomass Sources and Market. **International Journal of Engineering Research & Technology**, [S. l.], v. 9, n. 5, p. 1138, May 2020.

NAÇÕES UNIDAS. **Objetivos de desenvolvimento sustentável**. [s. l.: s. n.], [202-]. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>. Acesso em: 10 fev. 2024.

NAINGGOLAN, M.; SINAGA, A. Characteristics of fatty acid composition and minor constituents of red palm olein and palm kernel oil combination. **Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 22-26, Mar. 2021.

NAJAFABADI, F. M. *et al.* Tuning structural change on lipase for covalently immobilization on S-decorated dendrimer: Efficient and reusable biocatalysts for biodiesel production. **Fuel**, [S. l.], v. 374, n. 132487, Oct. 2024.

NETA, N. A. S. *et al.* Enzymatic synthesis of sugar esters and their potential as surface-active stabilizers of coconut milk emulsions. **Food Hydrocolloids**, [S. l.], v. 27, n. 2, p. 324-331, June 2012.

NETO, C. A. C. G. *et al.* Enzymatic synthesis of citronellyl butyrate by lipase B from *Candida antarctica* immobilized on magnetic cashew apple bagasse lignin. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 131, p. 244-255, Aug. 2023.

NG, N.; ROGERS, M. A. Surfactants. *In*: University of Guelph (org.). **Encyclopedia of Food Chemistry**. Canadá: Reference Module in Food Science, 2019. v. 1, cap. 38, p. 276-282.

NUTRITION. **Capric acid facts and health benefits**, [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://www.healthbenefitstimes.com/nutrition/capric-acid/>. Acesso em: 21 set. 2024.

NAÇÕES UNIDAS. **Objetivos de desenvolvimento sustentável**. [S. l.: s. n.], [202-]. Disponível em: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/>. Acesso em: 10 fev. 2024.

OGUEGBULU, E.; NWADIBIA, H. Comparative Investigation of Physico-Chemical Properties of Two Varieties of Palm Kernel Oil in Use in Ethno Medicine. **Int. J. Curr. Res. Rev.**, [S. l.], v. 12, n. 12, p. 11-14, 2020.

OKURA, N. S. *et al.* Improved immobilization of lipase from *Thermomyces lanuginosus* on a new chitosan-based heterofunctional support: Mixed ion exchange plus hydrophobic interactions. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 163, p. 550-561, Nov. 2020.

OU, J. *et al.* Lipase from *pseudomonas cepacia* immobilized into ZIF-8 as bio-catalyst for enantioselective hydrolysis and transesterification. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 102, p. 132-140, Mar. 2021.

PALOMO, J. M. *et al.* General trend of lipase to self-assemble giving bimolecular aggregates greatly modifies the enzyme functionality, **Biomacromolecules**, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 1-6, Jan. 2003.

PANNICO, M.; MUSTO, P. Migration of plasticizers from flexible PVC: Monitoring the concentration profiles by confocal Raman microspectroscopy. **Polymer**, [S. l.], v. 294, p. 126731, Feb. 2024.

PARANDI, E. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil using a novel biocatalyst of lipase enzyme immobilized magnetic nanocomposite. **Fuel**, [S. l.], v. 313, p. 123057, Apr. 2022.

PARIKH, D. T.; LANJEKAR, K. J.; RATHOD, V. K. Ultrasound-assisted lipase catalyzed synthesis of propyl caprate: Process optimization, kinetic, and thermodynamic evaluation, **Chem. Eng. Process.**, [S. l.], v. 169, p. 108633, Dec. 2021.

PASSOS, R. M. *et al.* Ethyl biodiesel production from crude soybean oil using enzymatic degumming-transesterification associated process. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 222, p. 19930, Dec. 2024.

PATIL, S. S.; JENA, H. M. Performance assessment of polyvinyl chloride films plasticized with *Citrullus lanatus* seed oil based novel plasticizer. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 101, p. 107271, Sept. 2021.

PAULIN, Y. A.; IRÈNE, K. A. Physico-chemical characterization of palm kernel oil extracted from the seeds of two varieties of oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) for possible use in feed or food. **European Journal of Nutrition & Food Safety**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 341-353, 2019.

PENG, B. Enzymatic Synthesis of Polyglycerol Fatty Acid Esters and Their Application as Emulsion Stabilizers, **J. Agric. Food Chem.**, [S. l.], v. 66, n. 30, p. 8104–8113, July 2018.

PERITO, E. D. **Estudo de plastificantes alternativos ao dioctilftalato (DOP) para um composto de poli (cloreto de vinila)(PVC)**. 76f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos materiais) Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2014.

PETROVICS, N. *et al.* Effect of temperature and plasticizer content of polypropylene and polylactic acid on migration kinetics into isooctane and 95 v/v% ethanol as alternative fatty food simulants. **Food Packaging and Shelf Life**, [S. l.], v. 33, p. 100916, Sept. 2022.

PHUKON, L. C. *et al.* Production and characterisation of lipase for application in detergent industry from a novel *Pseudomonas helmanticensis* HS6. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 309, p. 123352, Aug. 2020.

PRECEDENCE RESEARCH. **Polyvinyl chloride (PVC) market size, share, and trends 2024 to 2034**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/polyvinyl-chloride-market>. Acesso em: 05 set. 2024.

QADEER, A. *et al.* Alternative Plasticizers As Emerging Global Environmental and Health Threat: Another Regrettable Substitution? **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 56, n. 3, p. 1482-1488, Jan. 2022.

QIAN, B. *et al.* Synthesis, characterization and performance evaluation of different alkyl chain lengths flame-retardant plasticizers for poly (vinyl chloride) derived from sustainable vanillic acid. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 214, p. 113154, June 2024.

QIU, J.; HAN, R.; WANG, C. Microbial Halophilic Lipases: A Review. **Journal of Basic Microbiology**, [S. l.], v. 61, n. 7, p. 594-602, June 2021.

RAMLEE, R. M. *et al.* Co-immobilization of magnesium precursor and *Candida rugosa* lipase on alumina via covalent bonding for biodiesel production. **Fuel**, [S. l.], v. 377, p. 132774, Dec. 2024.

RAJAN, D.; BENESH, A.; NAMPOOTHIRI, M. K. Biomanufacturing of ricinoleic acid from castor oil using immobilized lipase of *Pseudomonas guariconensis* as biocatalyst. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [S. l.], v. 58, p. 103184, June 2024.

REYANI, M.; HADDAD, A. S.; RAFATI, R. An experimental investigation on the impact of divalent ions on the emulsification of oil: Comparison of biodegradable (green) and petroleum-based surfactants. **Geoenergy Science and Engineering**, [S. l.], v. 227, p. 211869, Aug. 2023.

REGAN, D. L.; LILLY, M. D.; DUNNILL, P. Influence of intraparticle diffusional limitation on the observed kinetics of immobilized enzymes and on catalyst design. **Biotechnol. Bioeng.**, [S. l.], v. 16, n. 8, p. 1081–1093, Aug. 1974.

RIBEIRO, P. R. *et al.* Furfural - from biomass to organic chemistry laboratory. **Química nova**, São Paulo, v. 35, p. 1046-1051, 2012.

RODRIGUES, R. C. Immobilization of lipases on hydrophobic supports: immobilization mechanism, advantages, problems, and solutions. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 37, n. 5, p. 746-770, Sept. 2019.

RODOLFO, J. A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: uma revisão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S. l.], v. 17, n. 3, p. 263–275, Sept. 2007.

ROQUE, C. S. *et al.* Biosynthesis of new amphiphilic esters with emulsifying properties for long-term encapsulation of hydrophobic compounds, **J. Mol. Liq.**, [S. l.], v. 420, p. 126818, Feb. 2025.

SABI, G. J. *et al.* Decyl esters production from soybean-based oils catalyzed by lipase immobilized on differently functionalized rice husk silica and their characterization as potential biolubricants. **Enzyme and Microbial Technology**, [S. l.], v. 157, p. 110019, June 2022.

SABI, G. J. *et al.* Production of environmentally friendly plasticizers derived from soybean oils using biochemical (lipases) and chemical catalysts—Performance in flexible PVC films. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 154, p. 63-74, July 2025.

SAFIEDDIN ARDEBILI, S. M. *et al.* A review on higher alcohol of fusel oil as a renewable fuel for internal combustion engines: Applications, challenges, and global potential. **Fuel**, [S. l.], v. 279, p. 118516, Nov. 2020.

SAHASBIDHE, S. N. *et al.* Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling, **Int. J. Food Prop.**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 1965–1981, July 2017.

SALES, A. R. R. *et al.* Caracterização físico-química do óleo de coco babaçu industrial e artesanal e suas aplicações tecnológicas. **Brazilian Journal of Development**, Paraná, v. 6, n. 5, p. 25734-25748, ago. 2020.

- SALIS, A. *et al.* Role of the support surface on the loading and the activity of *Pseudomonas fluorescens* lipase used for biodiesel synthesis, **J. Mol. Catal. B Enzym.**, [S. l.], v. 57, n. 1-4, p. 262–269, May 2009.
- SAMPAIO, C. S. *et al.* Lipase immobilization via cross-linked enzyme aggregates: Problems and prospects – A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 215, p. 434-449, Aug 2022.
- SANTOS, L. F. S. *et al.* Decyl oleate production by enzymatic esterification using *Geotrichum candidum* lipase immobilized on a support prepared from rice husk. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [S. l.], v. 36, p. 102142, Sept. 2021.
- SAME, O. S. *et al.* Migration study of phthalates from non-food plastic containers used in food preservation. **Heliyon**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 20002, Sept. 2023.
- SAZDANIĆ, D. *et al.* Non-ionic surfactants-mediated green extraction of polyphenols from red grape pomace, **J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants.**, [S. l.], v. 32, p. 100439, Feb. 2023.
- SCHNEIDER, R. D. C. S. *et al.* Chemo-enzymatic epoxidation of sunflower oil methyl esters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [S. l.], v. 20, n. 8, p. 1473-1477, 2009.
- SENA, R. O. *et al.* Application of *Rhizomucor miehei* lipase-displaying *Pichia pastoris* whole cell for biodiesel production using agro-industrial residuals as substrate. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 189, p. 734-743, Oct. 2021.
- SERRA, J. *et al.* Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocols, total carotenoids and chemical composition.. **Food research international**, [S. l.], v. 116, p. 12-19, Feb. 2019.
- SHARMA, H. *et al.* Decanoic acid mitigates ischemia reperfusion injury by modulating neuroprotective, inflammatory and oxidative pathways in middle cerebral artery occlusion model of stroke in rats, **J. Stroke Cerebrovasc. Dis.**, [S. l.], v. 32, n. 8, p. 107184, Aug. 2023.
- SHEN, T. *et al.* Decanoic acid modification enhances the antibacterial activity of PMAP-23RI-Dec, **Eur. J. Pharm. Sci.**, [S. l.], v. 157, p. 105609, Feb. 2021.
- SILVA, G. Influence of maturity and harvest region on the chemical composition and physicochemical properties of oils derived from macauba fruits. **Revista Engenharia na Agricultura - REVENG**, [S. l.], v. 31, p. 64-75, 2023.
- SILVA, W. C. E. *et al.* Influence of feedstock source on the biocatalyst stability and reactor performance in continuous biodiesel production, **J. Ind. Eng. Chem.**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 881-886, May 2014.
- SPHERICAL INSIGHTS & CONSULTING. **Mercado global de biossurfactantes**. [s. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.sphericalinsights.com/pt/reports/biosurfactants-market>. Acesso em 16 set. 2025.
- STEMLER, C. D.; SCHERF, K. A. Lipases as cake batter improvers compared to a traditional emulsifier. **LWT**, [S. l.], v. 174, n. 114464, p. 114646, Jan. 2023.

STERGIOU, P. Y. *et al.* Advances in lipase-catalyzed esterification reactions. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 31, n. 8, p. 1846–1859, Dec. 2013.

SONG, M. *et al.* The effect of enzyme loading, alcohol/acid ratio and temperature on the enzymatic esterification of levulinic acid with methanol for methyl levulinate production: a kinetic study. **RSC Advances**, [S. l.], v. 11, n. 25, p. 15054-15059, Apr. 2021.

SOUSA, R. R. *et al.* Solvent-free esterifications mediated by immobilized lipases: a review from thermodynamic and kinetic perspectives, **Catal. Sci. Technol.**, [S. l.], v. 11, n. 17, p. 5696–5711, July 2021.

S&P Global. **Plasticizers: chemical economics handbook**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/plasticizers-chemical-economics-handbook.html>. Acesso em 19 set. 2024.

SURIYA, P. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of fusel oil over nickel deposited on pyrolyzed rice husk supports. **Energy Reports**, [S. l.], v. 9, p. 462-469, Oct. 2023.

SUN, J. *et al.* Lipase-catalysed transesterification of coconut oil with fusel alcohols in a solvent-free system. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 134, n. 1, p. 89–94, Sept. 2012.

TARCIAS-PASCACIO, V. G. *et al.* Evaluation of different commercial hydrophobic supports for the immobilization of lipases: tuning their stability, activity and specificity, **RSC Adv.**, [S. l.], v. 6, n. 102, p. 100281–100294, Oct. 2016.

THERMOFISHER. **Decanoic acid, 99%, thermo scientific chemicals**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.thermofisher.in/chemicals/shop/products/decanoic-acid-99-thermo-scientific/ALF-A14788-30>. Acesso em 23 set 2024.

TEIXEIRA, G.; IBÁÑEZ, E.; BLOCK, J. Emerging Lipids from Arecaeae Palm Fruits in Brazil. **Molecules**, [S. l.], v. 27, n. 13, p. 4188, June 2022.

TISCHER, W.; KASCHE, V. Immobilized enzymes: crystals or carriers? **Trends Biotechnol.**, [S. l.], v. 17, n. 8, p. 326–335, Aug. 1999.

TODERO, L. M. *et al.* Enzymatic synthesis of isoamyl butyrate catalyzed by immobilized lipase on poly-methacrylate particles: optimization, reusability and mass transfer studies. **Bioprocess Biosyst. Eng.**, [S. l.], v. 38, n. 8, p. 1601–1613, May 2015.

UNGCHAROENWIWAT, P.; KITTIKUN, A. Enzymatic synthesis of coconut oil based wax esters by immobilized lipase EQ3 and commercial lipozyme RMIM. **Electronic Journal of Biotechnology**, [S. l.], v. 47, p. 10-16, Sept 2020.

UNIÃO EUROPEIA. **Regulamento (UE) 2018/2005 do parlamento europeu e do conselho de 28 de novembro de 2018**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018R2005>. Acesso em: 04 abr. 2024.

U.S FOOD AND DRUGS. **Inventory of food contact substances listed in 21 CFR**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.hfpappexternal.fda.gov/scripts/fdcc/index.cfm?set=IndirectAdditives&id=DECA NOICACID>. Acesso em: 18 nov. 2024.

VERIFIED MARKET REPORTS. **Decanoic acid market size, industry opportunities & forecast 2032**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: <https://www.verifiedmarketreports.com/product/decanoic-acid-market/>. Acesso em 25 set. 2024.

VIEIRA, M. G. A. *et al.* Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European polymer journal**, [S. l.], v. 47, n. 3, p. 254-263, Mar. 2011.

WADHI, M. M.; WELIAM, Ramli. Effect of epoxidized sunflower oil on polylactic acid properties. **Res. Chem. Intermed**, [S. l.], v. 40, n. 1, p. 399–406, Dec. 2014.

WAFI, N. S. A. *et al.* Enzymatic synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as biolubricant base stock catalyzed by Lipozyme 435. **Energy**, [S. l.], v. 260, p. 125061, Dec. 2022.

WANG, J. *et al.* Polyvinyl Chloride (PVC)- Derived Carbon Spheres for CO₂ Adsorption. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 13, p. 6426-6432, 2020.

WASKIEWICZ, S. *et al.* Synthesis and study of properties of new oligoesters based on soybean oil as potential poly (vinyl chloride) plasticizers. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 141, n. 4, p. e54865, 2024.

WIKAPUTRI, A. S. *et al.* Simultaneous geraniol and citronellol transesterification using *Pseudomonas fluorescens* lipase for the production of fragrance and flavour esters: A kinetic study. **Journal of Agriculture and Food Research**, [S. l.], v. 16, p. 101186, June 2024.

WILSON, L. *et al.* Effect of lipase–lipase interactions in the activity, stability and specificity of a lipase from *Alcaligenes* sp., **Enzyme Microb. Technol.**, [S. l.], v. 39, n. 2, p. 259–264, June 2006.

WRIGHT, R. J. *et al.* Plasticizer Degradation by Marine Bacterial Isolates: A Proteogenomic and Metabolomic Characterization. **Environmental Science & Technology**, [S. l.], v. 54, n. 4, p. 2244-2256, Jan. 2020.

YAMAMOTO, Y. *et al.* Preparation of phosphatidylcholine containing capric acid at the sn-1 position via Novozym® 435-catalyzed acidolysis, **Biocatal. Agric. Biotechnol.**, [S. l.], v. 27, p. 101626, Aug. 2020.

YE, Q. *et al.* Development and investigation of lanthanum sulfadiazine with calcium stearate and epoxidised soyabean oil as complex thermal stabilizers for stabilizing poly (vinyl chloride). **Polymers**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 531, Mar. 2019.

YU, H.; BYUN, Y.; CHANG, P. Lipase-catalyzed two-step esterification for solvent-free production of mixed lauric acid esters with antibacterial and antioxidative activities. **Food Chemistry**, [S. l.], v. 366, p. 130650, Jan. 2022.

YUDHANA, L. *et al.* The effect of ethanol solvent on thermostability and esterification activity of immobilized *Candida rugosa* lipase on celite. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, [S. l.], v. 1187, n. 1, p. 012045, May 2023.

ZHANG, X. *et al.* Chemo-enzymatic epoxidation of *Sapindus mukurossi* fatty acids catalyzed with *Candida* sp. 99–125 lipase in a solvent-free system. **Industrial crops and products**, [S. l.], v. 98, p. 10-18, Apr. 2017.

ZHAO, X. *et al.* Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Enzyme immobilization, process simulation and optimization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 44, p. 182–197, Apr. 2015.

ZHENG, T. *et al.* Structural modification of waste cooking oil methyl esters as cleaner plasticizer to substitute toxic dioctyl phthalate. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 186, p. 1021-1030, June 2018.

ZHENG, Yan. *et al.* Sugar Fatty Acid Esters. In: AHMAD, M. u. (org). **Polar Lipids: Biology, Chemistry, and Technology**, [S. l.], 2015. cap. 8, p. 215-243.

ZHONG, L. *et al.* Production and use of immobilized lipases in/on nanomaterials: A review from the waste to biodiesel production. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 152, p. 207-222, June 2022.

ZHOU, Y. *et al.* Efficient biocatalytic synthesis of green plasticizer 2, 5-furandiformate isooctyl ester using an immobilized lipase. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry**, [S. l.], v. 86, n. 12, p. 1641-1647, Oct. 2022.

ZHU, H. *et al.* Biobased plasticizers from tartaric acid: synthesis and effect of alkyl chain length on the properties of poly (vinyl chloride). **ACS omega**, [S. l.], v. 6, n. 20, p. 13161-13169, May 2021.

ZOU, S. *et al.* *Candida antarctica* lipase-catalyzed esterification for efficient partial acylglycerol synthesis in solvent-free system: Substrate selectivity, molecular modelling and optimization, **Bioresour. Technol.**, [S. l.], v. 412, p. 131368, Nov. 2024.

ZULKEFLEE, S. A. *et al.* Temperature and water activity control in a lipase catalyzed esterification process using nonlinear model predictive control. **Can. J. Chem. Eng.**, [S. l.], v. 100, n. 12, Jan. 2022.