

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

JULIA LUCHIARI DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES EMOLIENTES PARA
APLICAÇÃO EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS**

ALFENAS/MG

2025

JULIA LUCHIARI DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES EMOLIENTES PARA
APLICAÇÃO EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes

ALFENAS/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Central

Luchiari de Souza , Julia .

Desenvolvimento sustentável de ésteres emolientes para aplicação em formulações cosméticas / Julia Luchiari de Souza . - Alfenas, MG, 2025.
48 f. : il. -

Orientador(a): Adriano Aguiar Mendes .

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) -
Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2025.
Bibliografia.

1. Processo biocatalítico. 2. Sistema livre de solvente . 3. Materiais sustentáveis . 4. Ésteres emolientes . 5. Cosméticos . I. Mendes , Adriano Aguiar, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

JULIA LUCHIARI DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES EMOLIENTES PARA
APLICAÇÃO EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS**

O(A) Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação do(a) Trabalho de Conclusão de Curso como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 01 de outubro de 2025

Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes
Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dra. Joelise de Alencar Figueira Angelotti
Universidade Federal de Alfenas

Prof.^a Dra. Danielle Ferreira Dias
Universidade Federal de Alfenas

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que, de forma significativa, contribuíram para a realização deste trabalho e para minha trajetória acadêmica.

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, por fazerem o possível e o impossível para que eu concluísse minha graduação, sempre me apoiando, acreditando em mim e me acolhendo com amor incondicional em cada etapa dessa caminhada. Aos meus tios, agradeço por estarem sempre presentes, me aconselhando, me acolhendo e incentivando a ser minha melhor versão.

Aos meus avós, Vó Gui e Vô Eno, obrigada por me motivarem e cuidarem de mim com tanto carinho. E, não menos importante, à Vó Vera, que sei que está aplaudindo de pé lá de cima, e ao Vô Toninho, por toda a dedicação e determinação que me ensinou e que carrego comigo até hoje.

Agradeço aos meus amigos do Laboratório de Catálise Enzimática, por todo o aprendizado compartilhado, pela paciência, pela parceria e pelos momentos de descontração que tornaram o ambiente de pesquisa mais leve e prazeroso.

Aos meus amigos, meu sincero obrigada. Sem vocês, esse processo teria sido muito mais difícil. Obrigada por tornarem essa jornada mais leve, divertida e acolhedora, por cada risada, desabafo e companhia nos dias bons e nos dias desafiadores.

Agradeço também à Flávia, minha companheira de casa e de tantas histórias. Obrigada por estar ao meu lado nos momentos bons e nos difíceis, por compartilhar risadas, conversas intermináveis e o dia a dia que tornou essa fase muito mais leve e acolhedora.

Aos meus primos, e a minha irmã, Carolina, que mesmo distantes, sempre estiveram presentes de coração, torcendo por mim e me incentivando a seguir firme.

Agradeço também à A.A.A.Q.U., por me ensinar o valor do trabalho em equipe, da responsabilidade e da organização, e por me proporcionar amizades e experiências que levarei para toda a vida.

Ao meu orientador, professor Adriano, agradeço por toda a paciência, confiança e pelos ensinamentos que ultrapassam as fronteiras da pesquisa. Seu exemplo profissional e humano foi essencial para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

E, por fim, agradeço a Deus, pela força, pela saúde e pela fé que me sustentaram nos momentos de incerteza, e por me permitir chegar até aqui, concluindo mais essa etapa da minha vida com gratidão e esperança no que ainda está por vir.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para esta conquista, deixo o meu mais sincero e profundo agradecimento.

RESUMO

Este estudo propõe a produção de novos ésteres emolientes, que são uma valiosa classe de ingredientes utilizados em formulações cosméticas e de cuidados pessoais, por meio da esterificação direta de ácidos graxos livres (AGLs) provenientes do óleo de palmiste e álcool laurílico (AL) em um Sistema isento de solventes, uma abordagem verde, segura e ambientalmente sustentável. O biocatalisador empregado foi preparado pela imobilização da lipase de *Thermomyces lanuginosus* (LTL- Lipolase® 100L) através do mecanismo de ativação interfacial em uma resina hidrofóbica de poli(estireno-divinilbenzeno). Obteve-se uma carga máxima de proteína imobilizada (38mg por grama de suporte), sob baixa força iônica (5mmol L⁻¹ de tampão acetado de sódio, pH 5,0) a 25°C após 15h de contato. A conversão máxima de 95% foi alcançada após 60 minutos de reação conduzida em reator aberto a 56°C, utilizando uma relação molar AGLs:AL de 1:1,4, 15% (m/m) de biocatalisador e agitação de 240 rpm. Esses resultados demonstraram a alta atividade catalítica e estabilidade da LTL imobilizada na produção ecologicamente correta e segura de ésteres emolientes.

Palavras-chave: processo biocatalítico; sistema livre de solvente; materiais sustentáveis; ésteres emolientes; cosméticos.

ABSTRACT

This study proposes the production of new emollient esters, a valuable class of ingredients in cosmetic and personal care formulations, through the direct esterification of free fatty acids (AGLs) de óleo de palmiste and lauryl alcohol (AL) in a solvent-free system – a green, safe, and environmentally friendly approach. The biocatalyst employed was prepared by immobilizing lipase from *Thermomyces lanuginosus* – LTL (Lipolase® 100L) through the mechanism of interfacial activation on hydrophobic poly(styrene-divinylbenzene) resin. A maximum immobilized protein loading of 38 mg per gram of support, corresponding to 95% immobilization of the initially offered protein (38 mg per gram of support), was obtained at low ionic strength (5 mmol L⁻¹ sodium acetate buffer pH 5.0) at 25 °C after 15 h of contact. Maximum conversion of 95% was obtained after 60 min of reaction conducted in an open reactor at 56 °C using a AGLs:AL molar ratio of 1:1.4, 15% wt. of biocatalyst and stirring frequency of 240 rpm. These results demonstrate the high catalytic activity and stability of the immobilized LTL in the eco-friendly and safe production of emollient esters.

Keywords: Biocatalytic process; Solvent-free system; Sustainable materials; Emollient esters; Cosmetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura Álcool laurílico

Figura 2. Estrutura Óleo de Palmiste

Figura 3. Superfícies de contorno (2D) e de reposta (3D) geradas pelo modelo estatístico proposto na síntese enzimática de ésteres de laurila referente à influência da razão molar AGLs:AL e temperatura de reação na porcentagem de conversão

Figura 4. Influência do tempo de reação na produção dos ésteres de laurila

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de cadeia e propriedades (viscosidades).

Tabela 2. Comparativo principal rota química e enzimática

Tabela 3. Matriz do delineamento experimental para análise da influência das variáveis independentes na síntese enzimática de ésteres de laurila por esterificação em meios isentos de solventes orgânicos após 40 min de reação.

Tabela 4. Coeficiente de regressão, erro padrão e valores de p e ANOVA do processo de síntese enzimática dos ésteres de laurila.

LISTA DE SIGLAS

CLEA: Cross-linked enzyme aggregates

CLEA: Cross-linked enzyme aggregates

AL: Álcool laurílico

DCCR: Delineamento composto central

DBO: Demanda química de oxigênio

BSC: Balance Scorecard

VRIO: Value, Rarity, Imitability, Organization

RSM: Response Surface Methodology

CALB: *Candida antarctica* lipase B

PSty-DVB: Poliestireno-divinilbenzeno

ANOVA: Analysis of Variance

LTL: Lipase *Thermomyces lanuginosus*

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1.	SUSTENTABILIDADE E INDÚSTRIA COSMÉTICA	14
2.1.1.	IMPACTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA COSMÉTICA.....	14
2.1.2.	ESTRATÉGIAS VERDES E ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS.....	16
2.2.	ÉSTERES EMOLIENTES: CONCEITO E PROPRIEDADES.....	17
2.3.	ROTA CONVENCIONAL E ROTA ENZIMÁTICA DIFERENÇAS.....	18
2.4.	ÁLCOOL LAURÍLICO.....	22
2.5.	ÓLEO DE PALMISTE	23
2.6.	IMOBILIZAÇÃO DE LIPASE EM SUPORTES HIDROFÓBICOS E SEU IMPACTO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	25
3.	OBJETIVOS	27
3.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1.	MATERIAIS	28
4.2.	IMOBILIZAÇÃO DA LTL EM ESFERAS DE PSTY-DVD POR ADSORÇÃO FÍSICA.....	28
4.3.	ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÁLCOOL LAURÍLICO COM AGLS DE ÓLEO DE PALMISTE.....	29
4.3.1.	OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES LAURÍLICOS POR DCCR 29	
4.3.2.	EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1.	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS RELEVANTES NA REAÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO DCCR	31
6.	CONCLUSÃO.....	36

1. INTRODUÇÃO

Os emolientes são componentes fundamentais em formulações cosméticas, de beleza e de cuidados pessoais, pois exercem um papel direto na definição da textura, espalhabilidade, percepção sensorial e manutenção da barreira cutânea, reduzindo a perda transepidérmica de água (CHAO *et al.*, 2018; DOUGUET *et al.*, 2017). Representam uma das principais classes de ingredientes em emulsões óleo de em água, normalmente aplicados em concentrações que variam de 3% a 20% (m/m) (EMOLLIENTS FOR BEAUTY, 2025; EMOLLIENTS, 2025).

Os principais compostos químicos dos emolientes incluem triacilgliceróis (óleos e manteigas vegetais ou gorduras animais), ácidos graxos, álcoois graxos e ésteres sintéticos (CHAO *et al.*, 2018; DOUGUET *et al.*, 2017; GOUSSARD, AUBRY e NARDELLO-RATAJ, 2022). Além disso, ésteres (DICAPRYLYL ETHER, 2025; PPG-15 STEARYL ETHER, 2025), óleos minerais (STAMATAS, 2015), silicones, que são compostos sintéticos contendo ligações siloxânicas (-Si-O-) (GOUSSARD, AUBRY e NARDELLO-RATAJ, 2022), e hidrocarbonetos como o esqualano, um hidrocarboneto poli-insaturado derivado do óleo de oliva ou da cana-de-açúcar (SQUALANE IN SKINCARE, 2025), também têm sido amplamente empregados para esse fim.

Os ésteres emolientes são geralmente sintetizados por reações de esterificações ou transesterificação, utilizando diferentes ácidos graxos e álcoois mono ou complexos como matérias-primas. Tradicionalmente, sua produção é realizada com catalisadores químicos convencionais, como ácidos inorgânicos ou orgânicos homogêneos (AlCl_3 , HCl , H_2SO_4 ou ácido p-toluenossulfônico) (AAFAQI, RAHMAN MOHAMED, BHATIA, 2004; FU *et al.*, 2015; CHANDANE *et al.*, 2017; TARIGAN *et al.*, 2025), ou catalisadores sólidos ácidos heterogêneos (SIRSAM, HANSORA e USMANI, 2016; SHARMA e KAUSHAL, 2021; SINGH e MUKHOPADHYAY, 2011)

Apesar de sua alta atividade catalítica e baixo custo, esses catalisadores químicos normalmente exigem alto consumo de energia, devido às condições severas de reação (elevadas temperaturas e pressão), além de gerarem subprodutos indesejáveis e demandarem etapas extensas de purificação posterior, o que limita a sustentabilidade e segurança do processo para aplicações cosméticas (EMOLLIENTS FOR BEAUTY, 2025, TAN *et al.*, 2010)

Em contraste, a catálise enzimática, especialmente com o uso de lipases imobilizadas, oferece vantagens significativas em relação aos catalisadores químicos heterogêneos tradicionais (TAN *et al.*, 2010; HASAN, SHAH e HAMEED, 2006; JAEGER e EGGERT, 2002; RODRIGUES e FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010)

Os processos catalisados por lipases podem ser conduzidos sob condições brandas de operação, evitando o uso de reagentes tóxicos e reduzindo o consumo energético. Além disso, essas enzimas apresentam alta quimiosseletividade, regioseletividade e estereosseletividade, minimizando reações paralelas e favorecendo a formação de ésteres de alta pureza (TAN *et al.*, 2010; HASAN e SHAH, HAMEED, 2006, RODRIGUES e FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010)

A imobilização melhora ainda mais a estabilidade, a reutilização operacional e a compatibilidade das lipases com sistemas livres de solvente, tornando esses biocatalisadores altamente atrativos para aplicações em escala industrial, especialmente na indústria cosmética (JAEGER e EGGERT, 2002; FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010). Assim, a produção enzimática de ésteres utilizando lipases imobilizadas como catalisadores representa uma alternativa mais sustentável e economicamente viável para produção de ésteres nos setores alimentício, farmacêutico e cosmético (TAN *et al.*, 2010; RODRIGUES e FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010).

Diversos protocolos de imobilização de lipases provenientes de diferentes fontes têm sido propostos, incluindo: adsorção por interações de pontes de hidrogênio, iônicas ou hidrofóbicas; ligação covalente; encapsulamento; reticulação por meio de técnica CLEAs (cross-linked enzyme aggregates); e, combinação entre os métodos citados. (FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010; PALOMO *et al.*, 2002; BASTIDA *et al.*, 1998; MATEO *et al.*, 2007)

Entretanto, o método mais amplamente utilizado é a adsorção física em suportes hidrofóbicos, conhecida como mecanismo de ativação interfacial (FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010; BARBOSA *et al.*, 2015; RODRIGUES *et al.*, 2013). As enzimas possuem uma cadeia polipeptídica hidrofóbica, denominada “tampa” (lid) ou “aba” (flap), que cobre o seu sítio ativo. Em meio aquoso, o sítio ativo permanece inacessível ao substrato, conformação “fechada”. Na presença de superfícies hidrofóbicas, como gotículas de óleo ou suportes hidrofóbicos, ocorre o deslocamento do equilíbrio para conformação “aberta”. Assim, as lipases são imobilizadas sobre matrizes hidrofóbicas em

sua forma aberta, pois reconhecem essas superfícies de maneira análoga aos seus substratos naturais (gotículas de óleo) (FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010; PALOMO *et al.*, 2002).

A imobilização de lipases na conformação aberta sobre matrizes hidrofóbicas permite a obtenção de biocatalisadores heterogêneos com alta atividade catalítica e elevada estabilidade ao longo de múltiplos ciclos reacionais na produção de ésteres (SECUNDO, 2013; SHELDON e VAN PELT, 2013; CUI e JIA, 2015; DATTA, CHRISTENA e RAJARAM, 2013; ZUCCA e SANJUST, 2014).

Nesse contexto, este estudo teve como objetivo a produção enzimática de ésteres de laurila, uma classe de compostos orgânicos com propriedades emolientes amplamente utilizada em formulações cosméticas (BOLIVAR *et al.*, 2006; PEDROCHE *et al.*, 2007). Os ésteres foram obtidos por esterificação direta entre álcool laurílico, derivado de óleos láuricos como palmiste e coco (MATEO *et al.*, 2005), e ácidos graxos livres provenientes do óleo de palmiste, estima-se que será quinto óleo vegetal mais produzido mundialmente, com 9,1 milhões de toneladas métricas em 2024 (RUEDA *et al.*, 2016). Como biocatalisador, utilizou-se a lipase de *Thermomyces lanuginosus* (Lipolase® 100L), imobilizada por adsorção física em resina de poli(estireno-divinilbenzeno), um material mesoporoso e hidrofóbico (BARBOSA *et al.*, 2013; RODRIGUES *et al.*, 2014). A influência da razão molar AGLs:álcool laurílico e da temperatura de reação foi avaliada por meio de delineamento composto central (DCCR). Até onde se tem conhecimento, este é o primeiro estudo a investigar o desempenho catalítico desse biocatalisador heterogêneo na produção otimizada de ésteres de laurila a partir do óleo de palmiste.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SUSTENTABILIDADE E INDÚSTRIA COSMÉTICA

2.1.1. IMPACTOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA COSMÉTICA

A indústria cosmética, embora de grande relevância econômica e social, apresenta impactos ambientais significativo, principalmente relacionados ao uso da água e ao

tratamento de efluentes. Estudos indicam que os métodos convencionais de tratamento alcançam apenas remoções moderadas de poluentes, como 45,5% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e 51% de óleos e graxas, valores insuficientes para atender aos padrões regulatórios aos padrões regulatórios (BRITO *ET AL.*, 2020). Pesquisas recentes, apontam alternativas mais promissoras, como uso de filtros produzidos a partir de resíduos agroindustriais, que podem reduzir em 54,8% o carbono orgânico total e melhorar a turbidez da água (ANDRADE, BRITO, 2021). Esses dados revelam a necessidade de inovações tecnológicas para minimizar os impactos ambientais da produção cosméticas, reforçando a importância de soluções desde a etapa de formulação até o descarte de resíduos.

Outro impacto relevante refere-se ao uso de microplásticos em formulações cosméticas. Esses compostos, de difícil degradação, persistem no ambiente aquático, apresentam potencial de bioacumulação e podem causar nocivos à biota marinha, configurando-se como um dos maiores desafios ambientais do setor (ROCHA, SANTOS, TAKETANI, 2021). Diante disso, alternativas como argilas, biopolímeros e ésteres emolientes de origem vegetal, têm sido propostas como substitutos, evidenciando uma preocupação crescente em reduzir riscos associados ao consumo de cosméticos com formulações convencionais.

Além disso, a indústria cosmética contribui para impactos relacionados ao consumo intensivo de energia e às emissões de gases de efeito estufa, especialmente em processos de produção em larga escala. Esses impactos demonstram que os efeitos ambientais do setor vão além da geração de resíduos e do uso de água, abrangendo toda a cadeia produtiva, desde a obtenção de matérias-primas até a distribuição dos produtos. Nesse contexto, torna-se fundamental a implementação de práticas de sustentabilidade estruturadas, incluindo o desenvolvimento de ésteres emolientes de baixo impacto ambiental, de modo a conciliar eficiência econômica e responsabilidade socioambiental (BÁNKUTI, BÁNKUTI, 2014).

2.1.2. ESTRATÉGIAS VERDES E ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS

A incorporação de estratégias verdes e alternativas sustentáveis nas organizações tem se consolidado como um caminho para um equilíbrio no desempenho econômico, responsabilidade social e preservação ambiental. Quando a sustentabilidade é integrada ao planejamento estratégico, alcançam-se não apenas melhorias operacionais, mas também um fortalecimento da imagem corporativa e maior aceitação perante consumidores e demais partes interessadas (SOUZA *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Nesse processo, destacam-se ferramentas de gestão que auxiliam no alinhamento entre objetivos sustentáveis e estratégias empresariais. O Balances Scorecard (BSC), por exemplo, é um sistema de planejamento que traduz a missão e a visão da organização em indicadores de desempenho distribuídos em quatro perspectivas: financeira, clientes, processos internos e inovação. Quando adaptado para a sustentabilidade, permite que dimensões ambientais e sociais sejam monitoradas de forma integrada às metas econômicas. Já o SWOT analysis é uma ferramenta clássica de diagnóstico estratégico que identifica forças (Strengths), fraquezas (Weaknesses), oportunidades (Opportunities) e ameaças (Threats). No contexto sustentável, auxilia na avaliação de riscos ambientais e na identificação de vantagens competitivas relacionadas a práticas verdes. Por sua vez, o modelo VRIO (Value, Rarity, Imitability, Organization) avalia se os recursos da empresa são valiosos, raros, difíceis de imitar e bem organizados, permitindo analisar a sustentabilidade como fonte de vantagem competitiva de longo prazo (SALGADO; COLOMBO, 2015).

Outro ponto recorrente nos estudos é o papel da inovação em produtos e processos. A implementação de sistemas de gestão ambiental, aliada ao desenvolvimento de produtos com menor impacto ecológico, gera benefícios como redução no consumo de recursos, maior conformidade regulatória e diferenciação competitiva. Setores como hospitalidade e a energia renovável exemplificam essa tendência, nos quais práticas de marketing verde são utilizadas para agregar valor e consolidar a imagem empresarial com responsável e inovadora (D'ARC *et al.*, 2023).

As estratégias sustentáveis, no entanto, apresentam características específicas em cada setor. Na agricultura, destacam-se práticas voltadas à produção orgânica,

preservação da biodiversidade e fortalecimento comunitário (OLIVEIRA *et al.*, 2025; PEÑA TORRES *et al.*, 2025). Em áreas como manufatura e a eletrônica, observa-se a busca por eficiência material, redução do consumo energético e desenvolvimento de produtos sustentáveis, muitas vezes apoiados em normas e certificações internacionais (GONÇALVES-DIAS *et al.*, 2012; BRITO; AGUIAR, 2015).

De forma integrada, as estratégias verdes não dependem apenas dos avanços tecnológicos, mas também da coordenação ente stakeholders. Os stakeholders são todas as partes interessadas que influenciam ou são impactadas pelas atividades da organização. Isso inclui tanto os stakeholders internos, como funcionários, gestores e acionistas, quando os stakeholders externos, como clientes, fornecedores, comunidades locais, órgãos reguladores, ONGs e a sociedade em geral. No campo da sustentabilidade, esse conceito ganha ainda mais amplitude, pois envolve considerar os impactos ambientais e sociais das operações, de modo que até o meio ambiente pode ser tratado como um stakeholder indireto (FREEMAN, 1984; BEURON *et al.*, 2021). Atender às expectativas desses grupos não só legitima as práticas empresariais, como também fortalece a reputação, reduz riscos e amplia a aceitação de produtos e serviços no mercado.

A validação alcançada através de certificações externas, como a ISO 14001, contribui para reforçar a credibilidade das organizações. Assim, a combinação entre inovação tecnológica, ferramentas de gestão estratégica e engajamento efetivo de stakeholders permite a construção de negócios socialmente responsáveis (BEURON *et al.*, 2021).

2.2. ÉSTERES EMOLIENTES: CONCEITO E PROPRIEDADES

Ésteres emolientes desempenham uma parte fundamental na formulação de cosméticos, especialmente em produções para cuidados com a pele, por sua capacidade de suavizar, hidratar e melhorar a sensação ao toque. Esses compostos são formados pela reação entre ácidos graxos e álcoois, podendo ser obtidos de fontes naturais ou sintéticas (SANTOS *et al.*, 2016). Além disso, são considerados ingredientes multifuncionais, pois influenciam propriedades como, a estabilidade, viscosidade, brilho e o textura sensorial das emulsões. (SCHAFFAZICK *et al.*, 2023). A principal função dos ésteres é criar uma camada protetora sobre a pele, ajudando a reduzir a perda de água transepidérmica

(chamada de TEWL). Características estruturais, como tamanho da cadeia e grau de insaturação, influenciam nas propriedades cosméticas. (SCHAFFAZICK *et al.*, 2023).

Tabela 1: Tipos de cadeia e propriedades (Viscosidade)

Cadeias curtas e ramificadas	Textura leve e toque seco
Cadeias longas e saturadas	Toque mais oleoso e alto poder de hidratação
Presença de insaturações	Melhor espalhabilidade e toque mais sedoso

Fonte: do autor, 2025.

Parâmetros como viscosidade, espalhabilidade, polaridade e volatilidade determinam o comportamento desses compostos em formulações cosméticas. A polaridade determina a compatibilidade entre fases da emulsão e a capacidade solubilização de ativos cosméticos, enquanto a volatilidade regula o tempo de absorção e a sensação final deixada pelo produto (SCHAFFAZICK *et al.*, 2023). A variação dessas propriedades possibilita formular produtos com diferentes perfis sensoriais e estabilidade aprimorada, sendo, portanto, essencial compreender como a estrutura de cada éster afeta seu desempenho em formulações cosméticas (Hills, 2003).

Ésteres de ácidos graxos podem ser sintetizados por meio de reações de esterificação e transesterificação catalisadas por lipases em sistemas não aquosos (Hills, 2003). Essa abordagem enzimática permite não apenas modificar o substrato natural triacilglicerol, mas também produzir uma ampla gama de compostos de interesse comercial. As lipases apresentam ampla especificidade de substrato, permitindo catalisar reações envolvendo substratos diversos, incluindo aqueles que não são baseados em glicerol (Hills, 2003).

2.3. ROTA CONVENCIONAL E ROTA ENZIMÁTICA DIFERENÇAS

A síntese de ésteres constitui uma das transformações mais relevantes da química orgânica, estando presente em setores como alimentício, cosmético e farmacêutico, devido à ampla gama de propriedades físico-químicas e funcionais que esses compostos apresentam (SANDOVAL *et al.*, 2002; VILLENEUVE *et al.*, 2000; CHOUDHURY; RANI; BHATTACHARYYA, 2013). A obtenção desses compostos pode ocorrer por rotas químicas convencionais, envolvendo catalisadores ácidos ou básicos, ou por rotas

biocatalíticas, utilizando enzimas, especialmente lipases, como catalisadores seletivos e ambientalmente mais seguros (SANDOVAL *et al.*, 2002; PRETO *et al.*, 2024).

A rota química tradicional, comumente realizada em meio solvente e catalisada por ácidos fortes, como sulfúrico, é amplamente empregada na indústria devido ao seu baixo custo e simplicidade operacional. Contudo, envolve o uso de solventes orgânicos e reagentes corrosivos, além da geração de efluentes ácidos que exigem tratamento posterior, o que compromete sua sustentabilidade (CHOUDHURY; RANI; BHATTACHARYYA, 2013). Por outro lado, as rotas enzimáticas têm se destacado como alternativas verdes, operando sob condições brandas, com alta seletividade e possibilidade de reutilização do biocatalisador, especialmente quando imobilizado (SANDOVAL *et al.*, 2002; CHAIBAKHSH *et al.*, 2009; PRETO *et al.*, 2024).

O uso de lipases imobilizadas em sistemas livres de solvente (solvente-free systems) representa uma abordagem sustentável e eficiente, permitindo elevadas taxas de conversão e reutilização do catalisador (CHAIBAKHSH *et al.*, 2009; PRETO *et al.*, 2024). Um exemplo representativo é o trabalho de Chaibakhsh *et al.* (2009), que investigaram a síntese de ésteres de adipato catalisada por lipase de *Candida antarctica* (CALB) imobilizada, em um sistema sem solvente orgânico. Utilizando metodologia de superfície de resposta (RSM) para otimização das condições reacionais, os autores obtiveram conversão superior a 95% sob temperatura de 60 °C, agitação de 500 rpm e 2,5 % (m/m) de enzima, após 483 minutos de reação (CHAIBAKHSH *et al.*, 2009).

A ausência de solventes orgânicos reduz o impacto ambiental e simplifica a purificação, já que não há necessidade de etapas de remoção de solvente ou neutralização de catalisadores ácidos (SANDOVAL *et al.*, 2002). Além disso, a lipase imobilizada apresenta alta estabilidade operacional, podendo ser reutilizada em múltiplos ciclos sem perda significativa de atividade, o que reduz os custos operacionais e aumenta a viabilidade industrial (CHAIBAKHSH *et al.*, 2009; PRETO *et al.*, 2024). Em termos de sustentabilidade, a rota enzimática é favorecida por utilizar catalisadores biodegradáveis, operar em condições energéticas reduzidas e minimizar o consumo de reagentes perigosos. Além disso, quando associada ao uso de substratos de origem renovável, como ácidos graxos e álcoois derivados de biomassa, essa abordagem se enquadra nos princípios da Química Verde, promovendo menor pegada de carbono e maior compatibilidade ambiental (PRETO *et al.*, 2024).

A rota química tradicional de produção de ésteres é baseada na reação de esterificação ácido-catalisada, também conhecida como método de Fischer-Speier, amplamente empregada na síntese industrial de ésteres de baixo e médio peso molecular (CHOUDHURY; RANI; BHATTACHARYYA, 2013). Nessa reação, o ácido carboxílico reage com o álcool na presença de um catalisador ácido, como H_2SO_4 , p-toluenossulfônico ou HCL, formando o éster e liberando água como subproduto (OPENSTAX, 2024; MASTER ORGANIC CHEMISTRY, 2022).

Um exemplo clássico é a reação entre ácido acético e etanol, onde o álcool é usado tanto como reagente quanto como solvente, favorecendo o deslocamento do equilíbrio químico para formação do éster. O mecanismo envolve a protonação da carbonila do ácido, ataque nucleofílico do álcool, formação de intermediário tetraédrico e subsequente eliminação de água para gerar o éster (OPENSTAX, 2024; MASTER ORGANIC CHEMISTRY, 2022).

Embora essa rota apresente altos rendimentos (até 95 %) sob condições otimizadas, ela requer remoção contínua da água para deslocar o equilíbrio, além de demandar tratamento posterior para neutralização do catalisador ácido e separação de resíduos (CHOUDHURY; RANI; BHATTACHARYYA, 2013). O uso de solventes orgânicos e de catalisadores minerais também gera impactos ambientais significativos, como corrosividade, toxicidade e elevado custo energético no processo de purificação (VILLENEUVE *et al.*, 2000; CHOUDHURY; RANI; BHATTACHARYYA, 2013). Apesar dessas limitações, a rota química ainda é amplamente aplicada em escala industrial por sua simplicidade operacional, alta reprodutibilidade e baixo custo inicial, sendo adequada para síntese de ésteres de commodities ou intermediários de grande volume.

Tabela 2: Comparativo principal rota química e enzimática

Critérios	Rota enzimática	Rota química
Catalisador	Lipase Imobilizada	Ácido mineral
Condições de reação	60 °C, sem solvente	70-80 °C, meio ácido, com solvente ou álcool em excesso
Conversão / rendimento	Aprox.. 95 %	85-95 %
Energia e tempo de reação	Longo, porém baixa energia	Curto a moderado, com maior gasto energético
Recuperação do catalisador	Reutilizável por vários ciclos	Não reutilizável
Etapas de purificação	Simples	Complexa
Impacto ambiental	Baixo	Alto
Custo operacional	Moderado	Baixo

Fonte: Adaptado de SANDOVAL *et al.* (2002); CHAIBAKHSH *et al.* (2009); CHOUDHURY; RANI; BHATTACHARYYA (2013); PRETO *et al.* (2024).

Visando a sustentabilidade a rota enzimática apresenta vantagens significativas, uma vez que reduz o uso de solventes orgânicos, minimiza a geração de efluentes e opera sob condições amenas, compatíveis com os princípios de economia circular e Química Verde (PRETO *et al.*, 2024). Além disso, o reaproveitamento do biocatalisador e o uso de substratos de origem renovável reforçam o caráter ambientalmente responsável desse processo. Entretanto, a adoção industrial de processos biocatalíticos ainda enfrenta desafios relacionados ao custo inicial das enzimas e à estabilidade a longo prazo (SANDOVAL *et al.*, 2002). As estratégias como imobilização enzimática, integração com ultrassom ou tecnologias de fluxo contínuo têm sido desenvolvidas para superar essas limitações, reduzindo o tempo reacional e aumentando a produtividade (CHOUDHURY; RANI; BHATTACHARYYA, 2013; PRETO *et al.*, 2024).

Já a rota química, embora amplamente consolidada, tem perdido espaço em setores que demandam produtos com certificação verde e baixo impacto ambiental, como o cosmético e o farmacêutico. A tendência atual é a substituição gradual de catalisadores

ácidos minerais por sistemas biocatalíticos ou catalisadores heterogêneos menos tóxicos, mantendo a eficiência e reduzindo resíduos (VILLENEUVE *et al.*, 2000).

Em síntese, a rota enzimática surge como a mais promissora para formulações sustentáveis, especialmente pela seletividade, pureza do produto e redução de impactos ambientais, ainda que o investimento inicial e o tempo de reação sejam maiores.

2.4. ÁLCOOL LAURÍLICO

O álcool laurílico, também denominado 1-dodecanol ou álcool dedocílico, é um álcool graxo insaturado de cadeia linear com doze átomos de carbono ($C_{12}H_{26}O$). Trata-se de um composto primário que apresenta elevada lipofilicidade e baixo caráter polar, o que o torna amplamente utilizado como intermediário na síntese de tensoativos e em formulações cosméticas e farmacêuticas (SOUZA *et al.*, 2012). Esse álcool pode ser substituído a partir da redução do ácido láurico, encontrado em óleos vegetais como o de coco e o de palmiste, sendo, portanto, considerado uma matéria-prima de origem renovável e de interesse crescente em aplicações sustentáveis (FERREIRA *et al.*, 2017).

As propriedades físico-químicas do álcool laurílico refletem seu comportamento intermediário entre compostos de cadeias médias e longas. O ponto de fusão situa-se em torno de $24^{\circ}C$ e o de ebulição próximo de $259^{\circ}C$, valores compatíveis com álcoois graxos de cadeias saturadas (SOUZA *et al.*, 2012). Devido à longa cadeia carbônica, apresenta baixa solubilidade em água, sendo mais solúvel em solventes orgânicos polares. Em contrapartida, sua natureza lipofílica confere bom desempenho como agente emoliente e coemulsificante, reduzindo a tensão interfacial em sistemas óleo/água e promovendo estabilidade em emulsões (FERREIRA *et al.*, 2017).

Do ponto de vista funcional, o álcool laurílico pode atuar tanto de forma isolada quanto como precursor de tensoativos não iônicos, como os álcoois laurílicos etoxilados. Tais derivados apresentam cadeias de óxido de etileno ligadas à porção hidrofóbica, o que aumenta a solubilidade em água e melhora o desempenho em processos de emulsificação e detergência (NUNES *et al.*, 2005). Esses compostos são amplamente empregados em formulações de limpeza, cosméticos e produtos farmacêuticos, justamente por apresentarem baixo poder irritante, boa compatibilidade com outros

ingredientes e alta estabilidade em faixas amplas de pH (NUNES *et al.*, 2005; SOUZA *et al.*, 2012).

Em termos estruturais e de estabilidade, o álcool laurílico apresenta predominância de ligações C-C e C-H saturadas, conferindo-lhe alta resistência à oxidação e boa estabilidade térmica (SILVA *et al.*, 2017). Essa característica o diferencia de álcoois graxos insaturados, que são mais suscetíveis a processos oxidativos e à degradação térmica. Além disso, sua natureza química favorece interações hidrofóbicas com cadeias poliméricas, o que o torna útil na modificação de superfícies e na formulação de bioplásticos e emulsões estáveis (FERREIRA *et al.*, 2017).

Por fim, o álcool laurílico destaca-se como um insumo estratégico na química verde, visto que pode ser obtido por rotas catalíticas a partir de fontes vegetais, reduzindo a dependência de derivados petroquímicos (SOUZA *et al.*, 2012). Estudos indicam que sua biodegradabilidade e baixa toxicidade o tornam adequado para aplicações sustentáveis, especialmente em formulações ecologicamente corretas e em sistemas poliméricos de base biológica (FERREIRA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017). Dessa forma, o conhecimento detalhado de suas propriedades físico-químicas é essencial para o desenvolvimento de novos materiais e produtos ambientalmente compatíveis.

Figura 1: Estrutura Álcool Laurílico



Fonte: Do autor.

2.5. ÓLEO DE PALMISTE

O óleo de palmiste, obtido a partir do núcleo da amêndoa da palma (*Elaeis guineensis*), é um óleo vegetal de grande relevância industrial devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados de cadeia média, estabilidade térmica e versatilidade de aplicação

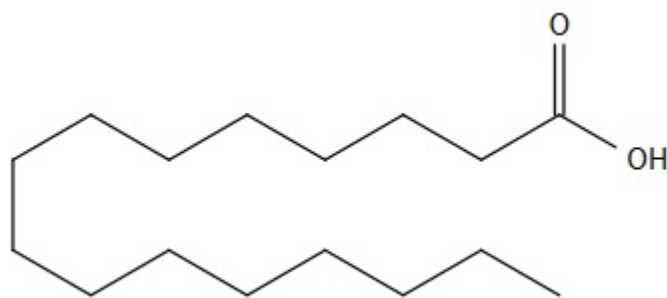
(RASHID; OMAR, 2019). Diferentemente do óleo da palma extraído do mesocarpo, o óleo de palmiste apresenta predominância de ácido láurico, conferindo características físico-químicas únicas que o tornam apropriado para utilização em bioplásticos, cosméticos, alimentos e produtos de limpeza. (OLIVEIRA *et al.*, 2017; PAULIN; KOUADIO AHOU, 2019).

A crescente demanda por materiais biodegradáveis e produtos cosméticos de origem vegetal tem direcionado estudos sobre o óleo de palmiste como fonte de matérias-primas sustentáveis, dada a possibilidade de sua modificação química e integração em matrizes poliméricas e formulações cosméticas sem comprometer suas propriedades funcionais (ABEL *et al.*, 2024; ADE MOETANGAD, 2019).

O óleo de palmiste é caracterizado por um perfil lipídico dominado por triglicerídeos de ácidos graxos saturados de cadeia média. As principais frações incluem: ácido láurico, que é predominante e representa cerca de 40-50% do total de ácidos graxos, conferindo alta estabilidade térmica e resistência à oxidação ((PAULIN; KOUADIO AHOU, 2019; OLIVEIRA *et al.*, 2017); ácido mirístico e palmítico, presente em quantidades significativas e contribui para o ponto de fusão relativamente alto e consistência sólida à temperatura ambiente (RASHID; OMAR, 2019); ácido oleico e outros insaturados, são minoritários e conferem certa fluidez, reduzindo a rigidez cristalina (ABEL *et al.*, 2024).

Além dos trigliceróis, o óleo de palmiste contém fitosteróis, como campesterol, sitosterol e estigmasterol, bem como tocoferóis e tocotrienóis, que possuem atividade antioxidante natural, contribuindo para estabilidade do óleo e agregando valor funcional quando aplicado em cosméticos (ADE MOETANGAD, 2019; PAULIN; KOUADIO AHOU, 2019).

Comparado ao óleo de palma do mesocarpo, o óleo de palmiste apresenta maior proporção de saturados de cadeia média e menor teor de insaturados, o que explica sua textura semissólida à temperatura ambiente e sua resistência à rancidez. (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Figura 2: Estrutura ácido graxo do óleo de palmiste

Fonte: Do autor

O óleo de palmiste apresenta um índice de saponificação elevado, característica que reflete a predominância de ácidos graxos de cadeia média em sua composição, conferindo eficiência na produção de sabões e emulsões (RASHID; OMAR, 2019). Por outro lado, o índice de iodo é baixo, decorrente da reduzida presença de ácidos graxos insaturados, o que proporciona resistência à oxidação e prolonga a vida útil do óleo durante o armazenamento (ABEL *et al.*, 2024). A acidez, expressa pelos ácidos graxos livres, geralmente é inferior a 15, embora possa apresentar variações dependendo do método de extração e processamento empregado (ADE MOETANGAD, 2019). As propriedades físico-químicas complementares, como densidade e índice de refração, permitem avaliar a pureza do óleo e o grau de saturação de seus componentes, sendo a densidade típica do óleo de palmiste de 0,915–0,918 g/mL a 25 °C (PAULIN; KRAMADIBRATA, 2019). Ademais, o ponto de fusão relativamente elevado, variando entre 22 a 25 °C, confere ao óleo uma consistência semissólida, característica que o torna adequado para formulações cosméticas sólidas e para aplicações em bioplásticos (ABRAHAM *et al.*, 2016).

2.6. IMOBILIZAÇÃO DE LIPASE EM SUPORTES HIDROFÓBICOS E SEU IMPACTO EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

A imobilização enzimática é uma estratégia amplamente utilizada para aumentar a estabilidade, a reutilização e a eficiência catalítica de lipases em diferentes meios reacionais. Dentre os diversos métodos existentes, a adsorção de lipases em suportes hidrofóbicos se destaca por promover a ativação interfacial, fenômeno em que a enzima

assume uma conformação mais ativa na presença de interfaces hidrofóbicas, elevando significativamente sua atividade catalítica (ADLERCREUTZ, 2013; FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010).

De acordo com Adlercreutz (2013), a imobilização em superfícies hidrofóbicas facilita o posicionamento correto da região catalítica da lipase, favorecendo o acesso dos substratos ao sítio ativo e conferindo maior resistência à desnaturação em ambientes orgânicos. Essa ativação é especialmente benéfica em reações de esterificação e transesterificação realizadas em sistemas com baixa atividade de água, como os sistemas livres de solvente ou contendo solventes apolares (FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010)

Diversos suportes hidrofóbicos têm sido empregados para imobilização de lipases, incluindo resinas de poliestireno-divinilbenzeno (PSty-DVB), sílicas modificadas e polímeros acrílicos. As lipases de *Thermomyces lanuginosus* imobilizadas em PSty-DVB apresentaram elevada estabilidade térmica e desempenho superior na síntese de ésteres de ácidos graxos e álcoois. A natureza hidrofóbica do suporte contribuiu para manter a enzima na conformação aberta e ativa em relação ao catalisador, mesmo após múltiplos ciclos de ação (TESSARO, MENDES E CASTRO, 2020).

O suporte hidrofóbico atua, portanto, não apenas como estrutura física de imobilização, mas também como modulador do microambiente enzimático (VILLENEUVE *et al.*, 2000). Em suportes hidrofóbicos mantiveram maior atividade catalítica em sistemas orgânicos, quando comparadas às imobilizadas por adsorção física em suportes polares. Além disso, a interação hidrofóbica evita a lixiviação da enzima, prolongando sua vida útil em processos contínuos (TAN, ZHANG E XU ,1998)

No contexto das reações de esterificação, que consistem na formação de ésteres a partir da reação entre ácidos graxos e álcoois, a imobilização em suportes hidrofóbicos apresenta vantagens significativas. A lipase *Candida antarctica* imobilizada em resina acrílica hidrofóbica exibiu elevada conversão em sistemas sem solvente, demonstrando grande potencial para a produção de biolubrificantes e bioemolientes (TAN *ET AL.*,2010).

A literatura recente também evidencia o avanço na engenharia de suportes hidrofóbicos, com a incorporação de nanomateriais e modificações químicas que aprimoram a área superficial e a afinidade enzimática (ZHANG; CHEN; WANG, 2022; ZHU; HU; ZHAO, 2023). Tais modificações permitem um controle mais preciso sobre a

orientação e a densidade de imobilização das lipases, resultando em biocatalisadores mais eficientes e economicamente viáveis para aplicações industriais em larga escala.

A imobilização de lipases em suportes hidrofóbicos representa uma abordagem estratégica que alia eficiência catalítica, estabilidade operacional e sustentabilidade. Essa técnica possibilita o desenvolvimento de bioprocessos limpos e de alto desempenho para a síntese enzimática de ésteres, consolidando-se como uma alternativa promissora aos métodos químicos convencionais na produção de compostos de interesse cosmético, farmacêutico e biotecnológico.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal a produção de ésteres emolientes para aplicação em formulações cosméticas por meio de reações de bioprocessos utilizando enzima imobilizada lipase *Thermomyces lanuginosus* (LTL) em uma reação de esterificação utilizando como ácido graxo o óleo de palmiste e o álcool laurílico.

3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Imobilização da enzima lipase de *Thermomyces lanuginosus* por adsorção física em partículas de poli(estireno-divinilbenzeno), avaliando a eficiência de fixação e a estabilidade do biocatalisador.
- Aplicar o planejamento experimental utilizando o software Protimiza Experimental Design para determinar as condições ideais de síntese enzimática (como temperatura, razão molar e tempo de reação).
- Investigar a influência do tempo reacional sobre o rendimento e conversão da reação de esterificação, identificando o ponto ótimo de reação.

A partir desses objetivos específicos, pretende-se compreender a influência dos parâmetros operacionais sobre a influência catalítica da lipase imobilizada e sobre as características físico-químicas do éster produzido, contribuindo para o desenvolvimento de processos sustentáveis aplicáveis à indústria química e cosmética.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

Lipolase[®] 100L, uma solução de lipase proveniente de *Thermomyces lanuginosus* (LTL) com concentração proteica de 17 mg mL⁻¹ e atividade específica de 560 Umg⁻¹ de proteína, foi adquirida da Sigma-Aldrich Co. (St Louis, MO, EUA). A resina de poli(estireno-divinilbenzeno) (PSty-DVB), Diaion[®] HP-20, foi obtida da Supelco[®] Analytical Products (Bellefonte, PA, EUA). Os AGLs de óleo de palmiste (Liacid[®] 1218 P) foram generosamente fornecidos pela Miracema- Noudex Indústria Química Ltda. (Campinas, SP, Brasil), contendo a seguinte composição em ácidos graxos (% em massa): cáprico (2,0-7,0), caprílico (1,0-9,0), láurico (47,0-58,0), mirístico (13,0-19,0), palmítico (4,0-11,0), esteárico ($\leq 3,5$), oleico (8,9-16,0) e linoleico (≤ 40). Todos os demais reagentes utilizados eram de grau analítico e foram adquiridos da Synth[®].

4.2. IMOBILIZAÇÃO DA LTL EM ESFERAS DE PSTY-DVB POR ADSORÇÃO FÍSICA

A lipase foi adsorvida fisicamente por interações hidrofóbicas na resina de PSty-DVB em baixa força iônica (5mmol L⁻¹ de acetato de sódio em pH 5,0) durante 15h de contato, utilizando uma carga proteica inicial fixa de 40mg g⁻¹ de suporte (BARBOSA *et al.*, 2013). O processo de adsorção foi monitorado por meio da medição da atividade hidrolítica residual (BARBOSA *et al.*, 2013; GARCIA-GALAN *et al.*, 2011) e da quantidade de proteína (MOHAMAD *et al.*, 2015) presente no sobrenadante de imobilização. Nessas condições, a carga máxima de proteína imobilizada foi de 38 mg g⁻¹ de suporte.

4.3. ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DO ÁLCOOL LAURÍLICO COM AGLS DE ÓLEO DE PALMISTE

As reações foram conduzidas em frascos de vidro abertos de 100mL, contendo 6g de uma mistura composta apenas pelos reagentes (proporções adequadas de AGLs e álcool laurílico). Os frascos foram imersos em banho-maria com controle de temperatura e sob agitação orbital constante (240 rpm). As reações foram iniciadas pela adição de uma concentração fixa (15% em massa) da lipase imobilizada, conforme estudos prévios realizados por nosso grupo (DATTA, CHRISTENA e RAJARAM, 2013; SHELDON, 2007)

Amostras da mistura reacional (50 μ L) foram periodicamente retiradas e diluídas em 10 mL de solução etanólica a 95 % (m/m). Essas soluções foram agitas manualmente e tituladas com solução de NaOH 30 mmol L⁻¹, utilizando fenolftaleína como indicador, para determinar a porcentagem de conversão dos AGLs (Y), conforme a Eq. (1) (BARBOSA *et al.*, 2013; GARCIA-GALAN *et al.*, 2011).

Neste estudo, todas as reações foram realizadas em duplicata. Os resultados experimentais são apresentados como média \pm desvio.

$$Y(\%) = \frac{(AGL_0 - AGL_t)}{AGL_0} \times 100$$

Equação 1

AGL₀ e AGL_t correspondem às concentrações inicial e residual de AGLs nas misturas reacionais (mmol L⁻¹).

4.3.1. OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÉSTERES LAURÍLICOS POR DCCR

A influência de fatores de entrada, como razão molar AGLs: AL (de 1:1 a 1:4) e a temperatura da reação (de 30°C a 60°C), na esterificação direta dos AGLs de óleo de palmiste com álcool laurílico em sistemas isentos de solvente foi avaliada com o objetivo de otimizar a reação. Um planejamento fatorial completo (modelo DCCR) composto por onze ensaios (quatro pontos fatoriais, quatro pontos axiais e três pontos centrais) foi

proposto para identificar os fatores relevantes que afetam significativamente o processo enzimático.

Essas reações foram conduzidas de forma aleatória para evitar possíveis erros sistemáticos. Os níveis de entrada de cada fator foram selecionados com base em estudos prévios (SHELDON e VAN PELT, 2013; ZUCCA e SANJUST, 2014). A variável dependente (resposta) considerada foi a conversão obtida em 40 minutos de reação, conforme testes preliminares.

Os dados experimentais foram analisados com nível de confiança de 95% utilizando o software Protimiza Experimental Design (RODRIGUES *et al.*, 2013). Os efeitos de cada fator e suas interações foram determinados por análise de variância (ANOVA). A adequação do modelo empírico foi avaliada pelo coeficiente de correlação (R^2), probabilidade (p -valor), falta de ajuste e teste “F” de Fischer. Gráficos de contorno (2D) e de superfície de resposta (3D) foram utilizados para avaliar a relação entre os parâmetros de entrada e a resposta (percentual de conversão), bem como para determinar as condições ótimas do processo enzimático. A validade do modelo foi verificada por meio da produção de ésteres sob as condições otimizadas.

4.3.2. EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO

O efeito do tempo de reação sobre a produção de ésteres laurílicos foi avaliado nas condições ótimas obtidas a partir da análise dos gráficos de contorno (2D) e de superfície de resposta (3D). Nesse conjunto de experimentos, também foi conduzida uma reação de esterificação catalisada por lipase solúvel (enzima livre), utilizando a mesma concentração proteica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS RELEVANTES NA REAÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO DCCR

A influência dos parâmetros de entrada razão molar AGLs:AL- x_1 (de 1:1 a 1:4) e temperatura de reação – x_2 (de 30 a 60°C) sobre a porcentagem de conversão (Y) foi avaliada por meio de um delineamento fatorial completo (modo DCCR), conforme apresentado na Tabela 3. A formação de moléculas de água durante reações de esterificação enzimática afeta a atividade da lipase e, conseqüentemente, a formação de ésteres. Dessa forma, diversas estratégias de controle de água são tradicionalmente empregadas para melhorar as taxas iniciais de reação e os rendimentos de éster (SECUNDO, 2013; CAO, 2005; MATEO *et al.*, 2007).

Nesse estudo, a produção de ésteres de laurila foi conduzida em reator aberto, com o objetivo de controlar o teor de água na mistura reacional por evaporação sob pressão atmosférica, estudos prévios demonstraram aumento da atividade catalítica, (SECUNDO, 2013; MATEO *et al.*, 2007). Ademais, as reações foram realizadas a uma frequência de agitação fixa de 240rpm, a fim de reduzir a espessura do filme estagnado (forças viscosas) na superfície do biocatalisador, minimizando possíveis efeitos limitantes de transferência de massa externa (BRADY e JORDAAN, 2009; HARTMEIER, 1988). Assim, a reação de esterificação catalisada por lipases imobilizadas no suporte polimérico é predominante controlada por efeitos de difusão interna (TRAN; BALKUS, 2011).

Tabela 3. Matriz do delineamento experimental para análise da influência das variáveis independentes na síntese enzimática de ésteres de laurila por esterificação em meios isentos de solventes orgânicos após 40 min de reação.

Ensaio	Variáveis independentes		Conversão	
	Valores codificados (Reais)		(%)	
	x ₁ – razão molar AGLs:AL	x ₂ – Temperatura (°C)	Experimental	Teórico ^a
1	-1 (1:1,4)	-1 (34)	74,7	76,9
2	+1 (1:3,6)	-1 (34)	77,1	76,9
3	-1 (1:1,4)	+1 (56)	94,2	93,7
4	+1 (1:3,6)	+1 (56)	91,1	93,7
5	-1.41 (1:1)	0 (45)	88,7	89,2
6	+1.41 (1:4)	0 (45)	87,8	89,3
7	0 (1:2,5)	-1.41 (30)	83,1	87,0
8	0 (1:2,5)	+1.41 (60)	89,0	87,1
9	0 (1:2,5)	0 (45)	89,6	86,7
10	0 (1:2,5)	0 (45)	89,5	86,7
11	0 (1:2,5)	0 (45)	89,4	86,7

5. ^a valores calculados pela equação predita pelo modelo proposto (Eq. (2)).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, os maiores valores de conversão (acima de 90 %) foram obtidos nos ensaios n° 3 (94,2 %) e n° 4 (91,1 %), conduzidas em níveis elevados de temperatura de reação (56 °C). Por outro lado, os menores valores de conversão foram observados nos ensaios n° 1 (74,7 %) e n°2 (77,1 %), realizadas sob temperatura moderada (34 °C). Além disso, os valores experimentais e previstos (teóricos) mostram-se bastante semelhantes, evidenciando a alta adequação do modelo proposto.

Tabela 4. Coeficiente de regressão, erro padrão e valores de p e ANOVA do processo de síntese enzimática dos ésteres de laurila.

Parâmetro	Coeficientes de regressão	de Erro padrão	Valores de p
Média	86,74	$\pm 0,86$	0,0000
x_1	3,64	$\pm 1,01$	0,0086
x_2	1,43	$\pm 1,01$	0,1989 ^a
$x_1 \cdot x_2$	-4,75	$\pm 1,01$	0,0022

ANOVA

Fonte de variação	de Soma quadrados	dos Graus liberdade	de Média quadrados	dos Teste- F	Valores de p
Regressão	303,18	3	101,06	12,46	0,00340
Resíduo	56,80	7	8,11		
<i>Falta de ajuste</i>	31,53	1	31,53	7,49	0,03392
<i>Erro puro</i>	25,27	6	4,21		
Total	359,98	10			

$$R^2 = 84,22\%; F_{0,05;3;7} = 4.35$$

x_1 e x_2 representam as variáveis independentes razão molar AGLs:AL e a temperatura de reação, respectivamente.

^a Termo não-significativo ao nível de confiança de 95%.

Os dados experimentais foram utilizados para determinar os efeitos principais e suas interações sobre a resposta, conversão (Tabela 4). A análise estatística mostrou que a média, o efeito linear da razão molar AGLs:AL (x_1) e a interação razão molar AGLs:AL/temperatura de reação ($x_1 \cdot x_2$) foram significativos ao nível de confiança de 95%. Esses parâmetros apresentaram valores de p inferiores a 0,05, conforme mostrado na

Tabela 4. Assim, os coeficientes de regressão dos parâmetros significativos, resumidos na Tabela 4, foram utilizados para representar seus efeitos sobre a resposta, expressos em termos de valores codificados, conforme a Eq. (2).

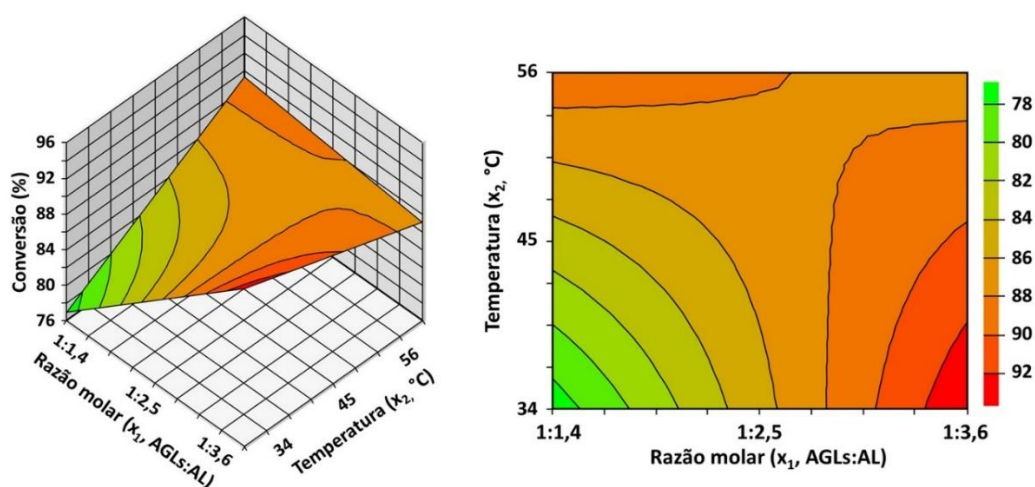
$$Y(\%) = 86,74 + 3,64x_1 - 4,75x_1 \cdot x_2$$

Equação 2

Em que: Y é a conversão, e x_1 e x_2 representam os valores codificados para a razão molar AGLs:AL e a temperatura de reação, respectivamente.

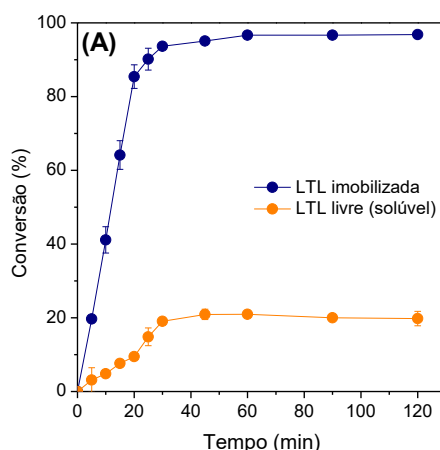
A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 4, indica que o modelo empírico representa adequadamente a relação entre a resposta e as variáveis significativas, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 84,22%. O teste F de Fischer também demonstrou alta significância dos parâmetros independentes no modelo de regressão, visto que o valor de F calculado para a conversão dos ácidos foi aproximadamente três vezes superior ao valor tabela de F a 5% de significância ($F_{0,05;3;7}=4,35$). Esses resultados demonstram claramente que o modelo empírico proposto para o processo enzimático, apresentado na Eq.(2), pode ser utilizado para prever, gerar e explorar os gráficos de contorno (2D) e de superfície de resposta (3D), além de determinar as condições ótimas da reação.

Figura 3. Superfícies de contorno (2D) e de resposta (3D) geradas pelo modelo estatístico proposto na síntese enzimática de ésteres de laurila referente à influência da razão molar AGLs:AL e temperatura de reação na porcentagem de conversão.



Fonte: Do autor.

Figura 4. Influência do tempo de reação na produção dos ésteres de laurila



Fonte: Do autor.

Os gráficos 2D/3D da interação entre a razão molar AGLs:AL e a temperatura de reação são apresentados na Figura 3. A conversão máxima pode ser obtida para reações conduzidas em alta razão molar AGLs:AL (acima de 1:3) e em menores valores de temperatura (até 40°C). Nessa condição, o excesso de álcool laurílico atua como solvente (RODRIGUES e FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010), influenciando a viscosidade do meio reacional e, conseqüentemente, a transferência de massa e a necessidade de aquecimento. Quando a mistura operacional apresenta menor viscosidade, ocorre melhor difusão dos reagentes e produtos no sistema, reduzindo as limitações de difusão típicas de sistemas heterogêneos, incluindo biocatalisadores como lipases imobilizadas (RODRIGUES e FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010; BAYRAMOĞLU e ARICA, 2008). Essa melhoria no transporte de massa reduz a necessidade de temperaturas elevadas, visto que o aumento da temperatura tem, em geral, a finalidade de reduzir a viscosidade e intensificar a transferência de massa (GAUR e GUPTA, 2015; KLIBANOV, 1983). Portanto, quando um dos reagentes em excesso atua como solvente (neste caso, o álcool laurílico) e a mistura reacional é suficientemente fluida, é possível operar a temperatura mais moderadas (em torno de 40°C).

Por outro lado, elevadas produções de ésteres de laurila também podem ser observadas utilizando menor excesso de álcool laurílico no meio (razão molar AGLs:AL entre 1:1,4 e 1:2,5). No entanto, nessas condições, é necessária uma temperatura de reação acima de 54°C para reduzir a viscosidade da mistura e, conseqüentemente, melhorar a transferência de massa das moléculas reagentes para o microambiente do biocatalisador heterogêneo (SECUNDO, 2013; KLIBANOV, 1983). Do ponto de vista industrial,

reações de esterificação que empregam grandes excessos de um dos reagentes, geralmente o álcool, aumentam consideravelmente o volume de resíduos gerados e os custos associados à recuperação do material não convertido, além de dificultarem as etapas de separação e purificação do produto (RODRIGUES e FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010). De fato, o uso de grandes excessos de álcool resulta em maior consumo de matéria-prima e resíduos de elevada complexidade, o que impacta negativamente a viabilidade econômica e ambiental do processo (RODRIGUES e FERNANDEZ-LAFUENTE, 2010; MATEO *et al.*, 2005). Ademais, o excesso de álcool no meio reacional pode causar inativação e/ou distorções na estrutura tridimensional das lipases (HASAN, SHAH e HAMEED, 2006, MATEO *et al.*, 2005). Assim, o excesso de álcool na reação eleva o custo global de produção e reduz a sustentabilidade do processo.

Dessa forma, a conversão máxima dos AGLs foi obtida na reação de esterificação conduzida com leve excesso de álcool laurílico na mistura reacional (razão molar AGLs:AL) de 1:1,4) e à temperatura de aproximadamente 56°C (ensaio n°3 na Tabela 3, conversão de AGLs de 78,3% após 40 min de reação). Considerando aspectos industriais relevantes, a produção enzimática de ésteres de laurila sob leve excesso de álcool laurílico (excesso de 0,4 equivalente) a 56°C é mais atrativa, pois simplifica as etapas subsequentes (separação e purificação) e minimiza a geração de resíduos, conforme discutido anteriormente. Assim, os testes subsequentes foram conduzidos com razão molar AGLs:AL de 1:1,4 e temperatura de reação de 56°C.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, um biocatalisador heterogêneo foi desenvolvido por meio da ativação interfacial de uma lipase microbiana proveniente de *Thermomyces lanuginosus* (LTL) imobilizada em resina PSty-DVB. O material obtido apresentou elevado rendimento de imobilização e desempenho catalítico aprimorado na reação de esterificação de AGLs provenientes de óleo de palmiste com álcool laurílico, em um sistema isento de solvente. O uso de um suporte mesoporoso e hidrofóbico proporcionou maior acessibilidade dos substratos aos sítios ativos de enzima, resultando em desempenho superior quando comparado à lipase livre (formulação enzimática solúvel).

A otimização dos parâmetros reacionais, conduzida por meio de um delineamento composto central (DCCR), demonstrou que um leve excesso de álcool laurílico (razão molar AGLs:AL de 1:1,4), a 55°C, promoveu elevada conversão (95%) em um curto tempo reacional de apenas 30 min, reduzindo simultaneamente o excesso de reagentes e os custos de processo.

Dessa forma, o presente estudo demonstra que o processo enzimático proposto, conduzindo em meio livre de solvente, representa uma abordagem sustentável e segura para a produção de ésteres laurílicos, superando os métodos convencionais em termos de desempenho reacional, impacto ambiental e reutilização do biocatalisador.

REFERÊNCIAS

ABEL, O. M., OLADUNNI BOLA, A. O., PRISCILLA, A. I., CLEMENTINA, O. A., & JUSTINA, A. A. (2024). *Chemical characterization of palm kernel (Elaeis guineensis Jacq.) oil*. **Open Journal of Plant Sciences**, 9(1), 001–005. DOI: 10.17352/ojps.000058.7

AAFAQI, R.; RAHMAN MOHAMED, A.; BHATIA, S. Kinetics of esterification of palmitic acid with isopropanol using p-toluene sulfonic acid and zinc ethanoate supported over silica gel as catalysts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 1127–1134, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.1102>.

ADLERCREUTZ, P. Immobilisation and application of lipases in organic media. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 6406–6436, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs35446f>.

ALVES, M. D.; ARACRI, F. M.; CREN, É. C.; MENDES, A. A. Isotherm, kinetic, mechanism and thermodynamic studies of adsorption of a microbial lipase on a mesoporous and hydrophobic resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 311, p. 1–12, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.069>.

ANDRADE, P. M.; BRITO, N. N. Resíduos agroindustriais aplicados como material filtrante ao pós-tratamento de água residuária da produção de cosméticos. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 14, n. 4, p. 1–17, 2021. DOI: <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14n4e8773>.

BÁNKUTI, S. M. S.; BÁNKUTI, F. I. Gestão ambiental e estratégia empresarial: um estudo em uma empresa de cosméticos no Brasil. **Revista de Gestão Social e Ambiental**, v. 8, n. 1, p. 65–78, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-530X2014000100012>.

BARBOSA, O.; ORTIZ, C.; BERENQUER-MURCIA, Á.; TORRES, R.; RODRIGUES, R. C.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Glutaraldehyde in bio-catalysts design: a useful crosslinker and a versatile tool in enzyme immobilization. **RSC Advances**, v. 4, p. 1583–1600, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3RA45991H>.

BASSI, J. J.; TODERO, L. M.; LAGE, F. A. P.; KHEDY, G. I.; DUCAS, J. D.; CUSTÓDIO, A. P.; PINTO, M. A.; MENDES, A. A. Interfacial activation of lipases on hydrophobic support and application in the synthesis of a lubricant ester. **International**

Journal of Biological Macromolecules, v. 92, p. 990–998, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.07.097>.

BASTIDA, A.; SABUQUILLO, P.; ARMISEN, P.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R.; HUGUET, J.; GUISÁN, J.M. **A Single Step Purification, Immobilization, and Hyperactivation of Lipases via Interfacial Adsorption on Hydrophobic Supports.** *Biotechnol. Bioeng.*, 1998, 58, 486–493. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19980605)58:5<486::AID-BIT4>3.0.CO;2-I.

BAYRAMOĞLU, G.; ARICA, M.Y. **Immobilization of Lipase on Poly(Styrene-Co-Glycidyl Methacrylate) Microspheres: Application to Enzymatic Hydrolysis of Olive Oil.** *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2008, 66, 153–159. doi:10.1016/j.colsurfb.2008.06.012.

BEURON, T. *et al.* Estratégias sustentáveis nas universidades: um estudo de caso. **Revista de Administração de Roraima**, v. 10, 2021. DOI: <https://doi.org/10.18227/2237-8057rarr.v10i0.6217>.

BOLIVAR, J.M.; WILSON, L.; FERRAROTTI, S.A.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R.; GUISÁN, J.M.; MATEO, C. **Stabilization of a Multimeric Enzyme (β -Galactosidase from *Kluyveromyces lactis*) by Covalent Immobilization on Highly Activated Glyoxyl-Agarose.** *J. Biotechnol.*, 2006, 125, 85–94. doi:10.1016/j.jbiotec.2006.01.027.

BRADY, D.; JORDAAN, J. **Advances in Enzyme Immobilization.** *Biotechnol. Lett.*, 2009, 31, 1639–1650. doi:10.1007/s10529-009-0076-4.

BRITO, L. P. *et al.* Remoção da matéria orgânica de efluente da indústria de cosmético por tratamentos convencionais. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 12, p. 94691–94708, 2020. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n12-395>.

BRITO, S.; AGUIAR, A. D. O. A relação entre o desenvolvimento de produtos verdes e as estratégias ambientais – o caso de uma empresa multinacional do setor de produtos eletroeletrônicos. **Revista de Administração e Inovação**, v. 12, n. 4, p. 220–236, 2015. DOI: <https://doi.org/10.11606/rai.v11i4.110246>.

CAO, L. **Carrier-Bound Immobilized Enzymes: Principles, Application and Design.** *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2005. doi:10.1002/3527607668.

CHAIBAKHSH, N.; ABDUL RAHMAN, M. B.; ABD-AZIZ, S.; BASRI, M.; SALLEH, A. B. Optimized lipase-catalyzed synthesis of adipate ester in a solvent-free

system. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 36, n. 9, p. 1149–1155, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10295-009-0596-x>.

CHANDANE, V. S.; RATHOD, A. P.; WASEWAR, K. L.; SONAWANE, S. S. Response surface optimization and kinetics of isopropyl palmitate synthesis using homogeneous acid catalyst. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 15, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1515/ijcre-2016-0111>.

CHAO, C. *et al.* Emollients for cosmetic formulations: towards relationships between physico-chemical properties and sensory perceptions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, p. 156–164, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.025>.

CHOUDHURY, P.; RANI, A.; BHATTACHARYYA, K. G. Enzyme catalysis in organic solvents and ionic liquids: recent developments. **Biotechnology Advances**, v. 31, n. 3, p. 346–364, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.08.006>.

CUI, J.D.; JIA, S.R. **Optimization Protocols and Improved Strategies of Cross-Linked Enzyme Aggregates Technology: Current Development and Future Challenges**. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2015, 35, 15–28.
doi:10.3109/07388551.2013.805660.

D'ARC, B. S. *et al.* O papel do marketing verde na construção de uma imagem empresarial sustentável. **Revista Eixos Tech.**, v. 10, n. 1, 2023. DOI: <https://doi.org/10.18406/2359-1269v10n12023306>.

DATTA, S.; CHRISTENA, L.R.; RAJARAM, Y.R.S. **Enzyme Immobilization: An Overview on Techniques and Support Materials**. *3 Biotech.*, 2013, 3, 1–9.
doi:10.1007/s13205-012-0071-7.

Dicaprylyl Ether (emollient) – Cosmetic ingredient INCI. **SpecialChem**. Disponível em: <https://www.specialchem.com/cosmetics/inci-ingredients/dicaprylyl-ether>. Acesso em: 4 set. 2025.

DOUGUET, M. *et al.* Spreading properties of cosmetic emollients: use of synthetic skin surface to elucidate structural effect. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 154, p. 307–314, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.03.028>.

Emollients. **Cosmetic Science**. Disponível em: <https://cosmeticscience.net/emollients/>. Acesso em: 3 set. 2025.

EMOLLIENTS FOR BEAUTY: maximize care, minimize footprint – sustainable enzymatic emollients. **Skin Care Segment**, fev. 2025.

Emollients market size, share, growth & trends report, 2030. Grand View Research. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/emollients-market-report>. Acesso em: 3 set. 2025.

FERNANDEZ-LAFUENTE, R. **Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Uses and Prospects as an Industrial Biocatalyst.** *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 2010, 62, 197–212. doi:10.1016/j.molcatb.2009.11.010.

FERREIRA, G. F. *et al.* Caracterização de álcoois graxos obtidos a partir de óleos vegetais e suas aplicações industriais. **Revista Ceres**, v. 64, n. 4, p. 396–404, 2017.

FU, L.; BAI, Y.; LÜ, G.; JIANG, D. Reaction kinetics of isopropyl palmitate synthesis. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 1335–1339, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.05.004>.

GARCIA-GALAN, C.; BERENQUER-MURCIA, Á.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; RODRIGUES, R.C. **Potential of Different Enzyme Immobilization Strategies to Improve Enzyme Performance.** *Adv. Synth. Catal.*, 2011, 353, 2885–2904. doi:10.1002/adsc.201100534

GAUR, R.; GUPTA, R. **A Comparative Study of Immobilization of Lipase on Silica and Sepabeads.** *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 2015, 116, 28–33. doi:10.1016/j.molcatb.2015.03.002.

G. N. **Mineral oil in skin care: safety profile.** In: *Lipids and Skin Health*. Cham: Springer, 2015. p. 291–299. DOI: 10.1007/978-3-319-09943-9_19.

GONÇALVES, J.; HENKES, J. A. Produção de cosméticos de forma mais sustentável. **Revista de Gestão Sustentabilidade Ambiental**, v. 5, n. 1, p. 473–488, 2016. DOI: <https://doi.org/10.19177/rgsa.v5e12016473-488>.

GONÇALVES-DIAS, S.; GUIMARÃES, L. F.; SANTOS, M. C. L. Inovação no desenvolvimento de produtos “verdes”: integrando competências ao longo da cadeia produtiva. **Revista de Administração e Inovação**, v. 9, n. 3, p. 110–134, 2012. DOI: <https://doi.org/10.5773/rai.v9i3.782>.

GOUSSARD, V.; AUBRY, J. M.; NARDELLO-RATAJ, V. Bio-based alternatives to volatile silicones: relationships between chemical structure, physicochemical properties and functional performances. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 304, 102679, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102679>.

HANEFELD, U.; GARDOSI, L.; MAGNER, E. **Understanding Enzyme Immobilisation**. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 453–468. doi:10.1039/B711564B.

HARTMEIER, W. **Immobilized Biocatalysts**. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 1988.

HASAN, F.; SHAH, A.A.; HAMEED, A. **Industrial Applications of Microbial Lipases**. *Enzyme Microb. Technol.*, 2006, 39, 235–251. doi:10.1016/j.enzmictec.2005.10.016.

HILLS, G. Industrial use of lipases to produce fatty acid esters. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, n. 12, p. 601–607, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200300853>.

IBRAHIM, A. I., SARIFAH NURJANAH, & ADE MOETANGAD KRAMADIBRATA (2016). *Impact of different extraction methods on physical chemistry properties of palm kernel oil (Elaeis guineensis)*. **Jurnal Teknotan: Jurnal Industri Teknologi Pertanian**, 10(1), pp. (páginas não informadas). Registered DOI: 10.24198/JT.VOL10N1.2 (Jurnal Teknotan).

ILLANES, A. **Enzyme Biocatalysis: Principles and Applications**. *Springer Science & Business Media*, 2008.

JAEGER, K.-E.; EGGERT, T. **Lipases for Biotechnology**. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2002, 13, 390–397. doi:10.1016/S0958-1669(02)00341-5.

KLIBANOV, A.M. **Immobilized Enzymes and Cells as Practical Catalysts**. *Science*, 1983, 219, 722–727. doi:10.1126/science.219.4585.722.

MASTER ORGANIC CHEMISTRY. Fischer esterification – Conversion of carboxylic acids to esters using acid and alcohols. **Master Organic Chemistry**, 2022.

MATEO, C.; ABIAN, O.; FERNANDEZ-LORENTE, G.; PEDROCHE, J.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; GUISAN, J.M.; TAM, A.; DAMINATI, M.; LAFUENTE, R.F. **Epoxy Sepabeads: A Novel Epoxy Support for Stabilization of**

Industrial Enzymes via Multipoint Covalent Attachment. *Enzyme Microb. Technol.*, 2005, 37, 456–462. doi:10.1016/j.enzmictec.2005.03.011.

MATEO, C.; PALOMO, J.M.; FERNANDEZ-LORENTE, G.; GUISAN, J.M.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. **Improvement of Enzyme Activity, Stability and Selectivity via Immobilization Techniques.** *Enzyme Microb. Technol.*, 2007, 40, 1451–1463. doi:10.1016/j.enzmictec.2007.01.018.

MOHAMAD, N.R.; MARZUKI, N.H.C.; BUANG, N.A.; HUYOP, F.; WAHAB, R.A. **An Overview of Technologies for Immobilization of Enzymes and Surface Analysis Techniques for Immobilized Enzymes.** *Biotechnol. Biotechnol. Equip.*, 2015, 29, 205–220. doi:10.1080/13102818.2015.1008192.

NASCIMENTO, E. L.; RIOS, F. A. Marketing verde e o comportamento do consumidor sustentável: uma análise de estudos brasileiros. **Revista de Administração Contemporânea**, v. 25, n. 2, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/1982-7849rac2021200365>.

NASCIMENTO, M. S. Desenvolvimento de ésteres graxos de origem vegetal para aplicação cosmética. **Universidade Estadual de Campinas**, 2019.

NETO, M. M. *et al.* Sustentabilidade e inovação em cosméticos: uma revisão de práticas ambientais na indústria. **Revista de Gestão Sustentabilidade Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 405–421, 2023. DOI: <https://doi.org/10.19177/rgsa.v12e22023405-421>.

NUNES, I. L. *et al.* Caracterização físico-química e funcional de álcoois graxos e seus derivados etoxilados em sistemas coloidais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 782–789, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612005000400025>.

OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; OLIVEIRA, R. V. Biocatalysis in non-conventional media for the production of value-added compounds. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 123–133, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000100023>.

OLIVEIRA, G. M. *et al.* Green chemistry applied to cosmetic formulations: sustainable strategies for raw materials and processes. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 32, 101035, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101035>.

OLIVEIRA, M. L. C.; ALMEIDA, C. R.; FONSECA, L. M. Utilização de biocatalisadores em processos industriais: perspectivas e desafios. **Revista Virtual de**

Química, v. 10, n. 6, p. 1605–1628, 2018. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180109>.

OLIVEIRA, N. M. L. et al. *Reaproveitamento de resíduos da cadeia do biodiesel obtido a partir do óleo de palma (Elaeis guineensis)*. *Bioenergia em Revista: Diálogos*, v. 7, n. 2, p. 103–121, 2017. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/bitstream/doc/1142245/1/DOC-43-SEG-.pdf>. Acesso em: 15 set. 2025.

OLIVEIRA, R. P. S.; MACEDO, G. A. Aplicações industriais de lipases imobilizadas. **Química Nova**, v. 36, n. 7, p. 1130–1137, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000700015>.

OLIVEIRA, R. P. S. et al. Lipase-catalyzed esterification in solvent-free medium: effect of reaction parameters on ester yield. **Process Biochemistry**, v. 50, n. 10, p. 1709–1717, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.06.012>.

PAIVA, L. B. de; SOUZA, A. G.; TAVARES, F. M. Estratégias verdes na indústria cosmética: avanços e desafios. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 58, p. 1–17, 2021. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820210828>.

PALOMO, J.M.; MUÑOZ, G.; FERNÁNDEZ-LORENTE, G.; MATEO, C.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R.; GUISÁN, J.M. **Interfacial Adsorption of Lipases on Very Hydrophobic Support (Octadecyl-Sepabeads): Immobilization, Hyperactivation and Stabilization of the Open Form of Lipases**. *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 2002, 19–20, 279–286. doi:10.1016/S1381-1177(02)00195-8.

PAULIN, Y. A.; KOUADIO AHOUE, I. *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*, v. 9, n. 4, p. 341–353, 2019. DOI: 10.9734/ejnf/2019/v9i430081.

PEDROCHE, J.; YUST, M.M.; MATEO, C.; FERNÁNDEZ-LAFUENTE, R.; GIRÓN-CALLE, J.; ALAIZ, M.; VIOQUE, J.; GUISÁN, J.M.; MILLÁN, F. **Effect of the Support and Experimental Conditions in the Intense Multipoint Covalent Immobilization of Proteins on Glyoxyl-Agarose Supports: Activation by Reaction with Glycidol**. *Enzyme Microb. Technol.*, 2007, 40, 1160–1166. doi:10.1016/j.enzmictec.2006.08.011.

PEREIRA, D. S. et al. Immobilization of lipases on hydrophobic supports: the key role of interfacial activation and enzyme conformational flexibility. **Biotechnology**

Advances, v. 41, 107548, 2020. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107548>.

PINTO, J. M.; LIMA, A. L.; CASTRO, H. F. Application of immobilized lipases in the synthesis of biolubricants and bioplasticizers. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 133, p. 77–89, 2017. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2017.01.002>.

PPG-15 Stearyl Ether. Cosmetics Info. Disponível em:
<https://www.cosmeticsinfo.org/ingredient/ppg-15-stearyl-ether/>. Acesso em: 4 set. 2025.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF PALM KERNEL OIL AND PALM KERNEL OLEIN BLENDS. *International Journal of Engineering and Technology*, **7(4.14)**, 249–252. Dezembro 2019.
DOI: <https://doi.org/10.14419/ijet.v7i4.14.27575>

RAHMAN, M. A. *et al.* Effect of water activity on lipase-catalyzed esterification reactions in organic media. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 134, 109485, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2020.109485>.

RANGEL, E. T. *et al.* Imobilização de lipases microbianas em suportes poliméricos: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 636–643, 2017. DOI:
<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170070>.

RODRIGUES, R.C.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. **Lipase from *Thermomyces lanuginosus*: Sources, Properties and Applications**. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, 89, 27–41. doi:10.1007/s00253-010-2896-7.

RODRIGUES, R.C.; ORTIZ, C.; BERENGUER-MURCIA, Á.; TORRES, R.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. **Modifying Enzyme Activity and Selectivity by Immobilization**. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 6290–6307. doi:10.1039/c2cs35231a.

RUEDA, N.; DOS SANTOS, J.C.S.; ORTIZ, C.; TORRES, R.; BARBOSA, O.; RODRIGUES, R.C.; BERENGUER-MURCIA, Á.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. **Chemical Modification in the Design of Immobilized Enzyme Biocatalysts: Drawbacks and Opportunities**. *Chem. Rec.*, 2016, 16, 1436–1455.
doi:10.1002/tcr.201600006.

SANTOS, M. C. *et al.* Biocatalytic synthesis of sustainable emollient esters from renewable fatty acids. **Journal of Cleaner Production**, v. 412, 137055, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137055>.

SANTOS, R. B.; CASTRO, H. F. Lipases microbianas imobilizadas: vantagens, desafios e aplicações. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 441–462, 2018. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180035>.

SECUNDO, F. **Conformational Changes of Enzymes upon Immobilization**. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 6250–6261. doi:10.1039/c3cs35495d.

SHARMA, M.; KAUSHAL, P. **Enzymatic Synthesis of Emollient Esters Using Lipases: A Review**. *Process Biochem.*, 2021, 111, 1–14. doi:10.1016/j.procbio.2021.09.009.

SHELDON, R.A. **Enzyme Immobilization: The Quest for Optimum Performance**. *Adv. Synth. Catal.*, 2007, 349, 1289–1307. doi:10.1002/adsc.200700082.

SHELDON, R.A.; VAN PELT, S. **Enzyme Immobilisation in Biocatalysis: Why, What and How**. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 6223–6235. doi:10.1039/c3cs60075k.

SILVA, F. M.; LIMA, A. S.; FREIRE, D. M. G. Imobilização de lipases em suportes hidrofóbicos: influência da polaridade do solvente e do pH. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1623–1628, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000800016>.

SILVA, M. L.; FREITAS, L. S. Desenvolvimento sustentável na indústria cosmética: revisão e perspectivas. **Revista Gestão & Tecnologia**, v. 21, n. 3, p. 58–75, 2021. DOI: <https://doi.org/10.20397/2177-6652/2021.v21i3.1813>.

SILVA, R. F. *et al.* Biocatalytic production of fatty acid esters as emollients for cosmetics. **Industrial Crops and Products**, v. 185, 115092, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115092>.

SINGH, A.K.; MUKHOPADHYAY, M. **Lipase-Catalyzed Synthesis of Isoamyl Laurate in a Solvent-Free System: Optimization Using Response Surface Methodology**. *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 2011, 16, 482–489. doi:10.1007/s12257-010-0388-3.

SIRSAM, R.; HANSORA, D.; USMANI, G. A. *A mini-review on solid acid catalysts for esterification reactions*. *Journal of the Institution of Engineers (India): Series E*,

v. 97, 2016.

SOUZA, A. A.; MACEDO, G. A.; CASTRO, H. F. Produção de ésteres graxos por catálise enzimática em meio livre de solvente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 401–407, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612007000200025>.

SOUZA, D. S. *et al.* Green strategies in biocatalysis: enzymatic synthesis of bio-based esters for cosmetic formulations. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 30, 101026, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101026>.

Squalane in skincare: unpacking the science, sources, and sustainable future of a skincare staple. Vexx Skincare. Disponível em: <https://vexxskincare.com/blogs/skincare-tips-and-tricks/squalane-in-skincare-unpacking-the-science-sources-and-sustainable-future-of-a-skincare-staple>. Acesso em: 3 set. 2025.

TAN, T.; LU, J.; NIE, K.; DENG, L.; WANG, F. **Biodiesel Production with Immobilized Lipase: A Review.** *Biotechnol. Adv.*, 2010, 28, 628–634. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.05.012.

TAN, T.; ZHANG, M.; XU, J. Lipase catalysis in organic solvents: optimization and applications. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 23, n. 7–8, p. 475–483, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00079-5).

TAN, T. *et al.* Biodiesel production with immobilized lipase: a review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 6, p. 628–634, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.05.012>.

TARIGAN, J. B. *et al.* Homogenizer-intensified room temperature emollient ester isoamyl oleate production. *Results in Chemistry*, v. 17, p. 102659, 2025. DOI: 10.1016/j.rechem.2025.102659.

TESSARO, L. A.; MENDES, A. A.; CASTRO, H. F. Catalytic performance of *Thermomyces lanuginosus* lipase immobilized on styrene-divinylbenzene resins. **Process Biochemistry**, v. 94, p. 34–43, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.04.008>.

TESSARO, L. A.; MENDES, A. A.; CASTRO, H. F. Production of bioplasticizers by enzymatic esterification using immobilized lipases. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 43, n. 8, p. 1433–1445, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00449-020-02301-8>.

TESSARO, L. A. *et al.* Green and sustainable synthesis of bio-based esters catalyzed by immobilized lipases. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 123891, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123891>.

TONIN, F.; ARDAO, I.; LÁZARO, S.; LAFUENTE, R. Green biocatalysis: lipase-catalyzed esterification in solvent-free systems. **Catalysts**, v. 11, n. 7, 827, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11070827>.

TRAN, D.N.; BALKUS, K.J. **Perspective of Recent Progress in Immobilization of Enzymes**. *ACS Catal.*, 2011, 1, 956–968. doi:10.1021/cs200124a.

VILLENEUVE, P.; MUDERHWA, J. M.; GRAILLE, J.; HAAS, M. J. Customizing lipases for biocatalysis: a survey of chemical, physical and molecular biological approaches. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 9, n. 4–6, p. 113–148, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(99\)00107-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(99)00107-1).

WANG, X.; YANG, L.; LI, J. Synthesis of emollient esters by enzymatic catalysis: optimization and physicochemical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 188, 115658, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.115658>.

ZHANG, Y.; CHEN, X.; WANG, L. Recent advances in enzyme immobilization for biocatalytic processes. **Biotechnology Advances**, v. 56, 107890, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107890>.

ZHU, K.; HU, J.; ZHAO, Y. Engineering of lipases for improved stability and catalytic performance in non-aqueous systems. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 160, 110083, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.110083>.

ZUCCA, P.; SANJUST, E. **Inorganic Materials as Supports for Covalent Enzyme Immobilization: Methods and Mechanisms**. *Molecules*, 2014, 19, 14139–14194. doi:10.3390/molecules190914139.