

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

FELIPE RIBEIRO CARLOS

**PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE NOVOS ÉSTERES PROVENIENTES DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E POTENCIAL APLICAÇÃO COMO
BIOPLASTIFICANTES EM FILMES DE PVC: UMA ABORDAGEM PARA A
APLICAÇÃO DE LIPASES**

Alfenas/MG

2025

FELIPE RIBEIRO CARLOS

**PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE NOVOS ÉSTERES PROVENIENTES DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E POTENCIAL APLICAÇÃO COMO
BIOPLASTIFICANTES EM FILMES DE PVC: UMA ABORDAGEM PARA A
APLICAÇÃO DE LIPASES**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Reaproveitamento de Resíduos Agroindustriais.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes

Alfenas/MG

2025

FELIPE RIBEIRO CARLOS

**PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE NOVOS ÉSTERES PROVENIENTES DE
MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E POTENCIAL APLICAÇÃO COMO
BIOPLASTIFICANTES EM FILMES DE PVC: UMA ABORDAGEM PARA A
APLICAÇÃO DE LIPASES**

A Banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Reaproveitamento de Resíduos Agroindustriais.

Aprovada em: 13 de março de 2026

Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes
Universidade Federal de Alfenas

Documento assinado digitalmente
gov.br ADRIANO AGUIAR MENDES
Data: 08/04/2026 10:28:36-0300
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Prof^a. Dra^a. Maria Valderez Ponte Rocha
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. José Renato Guimarães
Universidade Federal de Itajubá

Às pessoas que passaram pela minha história em Alfenas e, mesmo inadvertidas, mudaram o curso da minha vida. Que possamos nos reencontrar novamente!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a deus, meus guias e orixás, as forças, espirituais e da natureza, que sempre me acudiram quando precisei. O caminho foi árduo e intenso, mas mantive a cabeça erguida graças aos conselhos recebidos por pessoas que nem estão mais aqui.

Agradeço a minha família por sempre confiar em mim e acreditar na minha capacidade, as vezes mais do que eu mesmo. Aos meus irmãos, Alfredo Ribeiro Carlos e Arthur Ribeiro Dib, agradeço por serem presenças tão opostas e tão firmes na minha vida, ambos prontos para me acolher em qualquer ocasião. Aos meus pais, Maria Julieta Ribeiro e Braulio Vieira Carlos, sem os quais não teria chegado tão longe e cujo amor e apoio foram combustível indispensável na minha caminhada.

Aos meus amigos, felizmente tantos que não caberiam em uma página, por terem sido ombros nos quais chorei, pernas nas quais me apoiei, rostos com os quais ri e vidas com as quais vivi. Cada experiência com vocês me moldou como a pessoa que sou hoje e, por isso, nessa encruzilhada, sou extremamente grato.

Aos meus colegas do bioprocessos que me ajudaram de diversas maneiras ao longo do mestrado, em especial os dois terços do meu trio, Raynara e Lucas. Meu amor por vocês não pode ser colocado em um papel e, mesmo com brigas e desentendimentos, superamos tudo! Como nosso professor diz, uma união de almas.

Ao meu professor, orientador e, acima de tudo, amigo Adriano Aguiar Mendes, meus aprendizados com você foram muito além de um laboratório e de uma sala de aula, minhas risadas com você se estendem muito além do Frézinho. Sou grato por cada aprendizado, que me moldou como profissional, por cada correção, que me moldaram como pessoa e mais que tudo, sou grato por cada risada compartilhada, por cada história contada que me fizeram sentir um calor no coração mesmo nos momentos mais tensos da minha vida.

O autor também agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG (Processo APQ-00944-24) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro através da Bolsa de Produtividade em Pesquisa – Nível 2 (Processo 306253/2023-2).

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

“É importante tirar sabedoria de muitos lugares diferentes. Se você tirar de apenas um lugar, ela se torna rígida e obsoleta. Entender os outros vai te ajudar a se tornar completo”

(Avatar – A Lenda de Aang, 2006)

RESUMO

A presente Dissertação de Mestrado consiste em produzir ésteres a partir de materiais renováveis: óleos vegetais (refinados ou residuais) e óleo fúsel (OF), uma mistura de álcoois superiores obtidos da destilação do bioetanol, para aplicação como plastificantes em filmes flexíveis de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC). A primeira etapa consistiu na hidrólise enzimática do óleo de soja residual, utilizando como catalisador uma formulação comercial em pó de lipase não específica obtida de *Candida rugosa*, para sua conversão em ácidos graxos livres (AGL). A hidrólise completa ocorreu em reator fechado a 40 °C sob agitação mecânica de 1500 rpm, durante 3 h empregando um carregamento de 3,2 g de lipase por quilo de meio reacional preparado apenas com óleo (40% em massa) e água. Os AGL foram lavados, desidratados e empregados como matéria-prima na esterificação com óleo fúsel desidratado, conduzida em meio isento de solventes. A reação foi catalisada pela lipase Eversa[®] Transform 2.0 (ET2.0) expressa em *Aspergillus oryzae*, imobilizada por adsorção hidrofóbica em partículas de poli(estireno-divinilbenzeno). Este biocatalisador foi preparado pela adsorção da lipase em baixa força iônica (5 mmol.L⁻¹ tampão acetato de sódio – pH 5,0), a 25 °C por 24 h de contato empregando um carregamento inicial de 40 mg de proteína por grama de suporte, obtendo-se a concentração final de 31 mg de ET2.0 imobilizada por grama de suporte. Fatores relevantes à produção de éster como razão molar AGL:OF, temperatura e concentração de biocatalisador foram avaliados, empregando delineamento composto central rotacional. Conversão da esterificação na ordem de 90% foi alcançada após 60 min de reação conduzida nas condições ótimas (40 °C, razão molar AGL:OF de 1:2,5 e concentração de biocatalisador de 21% em massa com relação à massa total de reagentes). Nestas mesmas condições, a máxima conversão empregando ET2.0 na forma livre foi de 25%. Testes de reuso revelam que o biocatalisador reteve quase toda a sua atividade original após 20 sucessivas bateladas. Foi comprovada a obtenção da mistura de ésteres com alta pureza por ressonância magnética nuclear (RMN). Análises de termogravimetria demonstraram que o produto possui elevada estabilidade térmica e baixa volatilidade até 200 °C. AGLs vindos de outras fontes oleaginosas (óleos refinados de canola, milho, mamona e soja, e de óleo bruto da polpa de macaúba) apresentaram resultados similares de esterificação nas mesmas condições. A lipase livre foi mais ativa que o biocatalisador apenas na esterificação de ácidos graxos obtidos do óleo de mamona, onde no equilíbrio, a máxima conversão em ésteres dobrou em relação aos óleos vegetais supracitados (44% após 25 min de reação). Este estudo demonstra a promissora aplicação do biocatalisador preparado na produção sustentável de ésteres de óleo fúsel a partir de diversas matérias-primas

oleaginosas, incluindo óleo residual. O produto obtido foi aplicado como bioplastificante em filmes flexíveis de PVC avaliados quanto a sua volatilidade, envelhecimento térmico, migração e transparência. Os testes de caracterização realizados comprovaram a interação do éster com a matriz polimérica, porém seus resultados foram insatisfatórios para a aplicação como plastificante primário. Transformações químicas na cadeia do éster, como epoxidação, podem aumentar suas interações.

Palavras-chave: Ésteres Fúseis, Óleos vegetais, Reaproveitamento de resíduos, Hidroesterificação, Imobilização enzimática.

ABSTRACT

This master's thesis consists in the production of esters from renewable material such as vegetable oils (either refined or waste) and fusel oil (FO), a mixture of alcohols obtained from bioethanol distillery processes, for application as bioplasticizers in flexible poly(vinyl-chloride) (PVC) films. The production process was conducted employing hydro-esterification, its first step was the vegetable oils enzymatic hydrolysis, using as catalyzer a soluble commercial formula of *Candida rugosa* lipase, a non-specific lipase, for its conversion into free fatty acids (FFAs). Complete hydrolysis occurred in closed reactor on 40°C under 1500 rpm mechanical stirring for 3 h employing an enzymatic load of 3,2 g for each kilogram of reaction medium, prepared only with water and oil (40% mass). Obtained FFAs were separated, washed and dried, then, employed in esterification reaction alongside dried FO, in solvent free medium. Esterification reaction was conducted using lipase Eversa[®] Transform 2.0 (ET2.0), a genetically modified lipase expressed by *Aspergillus oryzae*, immobilized in poly(styrene-divinylbenzene) beads (PSty-DVB) by hydrophobic physical adsorption. Biocatalyst was prepared by lipase on support adsorption under low ionic strengths (5 mmol.L⁻¹ sodium acetate buffer – pH 5,0) in 25°C for at least 18 h, employing an initial enzymatic load of 40mg per support gram, achieving a final lipase concentration of 31 mg per support gram. For the second step relevant conditions for the esterification reaction (molar ratio FFAs:FO, temperature and biocatalyst concentration) were evaluated according to its influence over the final production ratio employing composite central rotational design. Esterification conversion reached around 90% in 60 min for the reactions happening in the optimized conditions (40°C, molar ratio FFAs:FO 1:2,5 and biocatalyst concentration 21% in mass relative to reaction medium total mass). In the same conditions, maximum conversion employing lipase livre only reached 25%. Reusability tests show that the biocatalyst retained most of its original hydrolytic activity after 20 successive esterification batches. High purity esters were identified using nuclear magnetic resonance. Thermic analysis shows that the ester mixture has high thermal stability and low volatility up to 200 °C. Similar results were obtained in esterification reactions using the same reactional parameters, but with different vegetable oils serving as source of FFAs. Refined oils of corn, canola, castor and soy and raw oil of macauba were chosen as FFAs source. Lipase livre was more active than immobilized only in esterification of FFAs from castor oil, in which maximum conversion achieved was 44% in 25 min, double than the reported conversion for the other oils. This study shows promising applications of the developed biocatalyst in sustainable production of fusel esters, using a plethora of oleaginous raw materials, including waste oil, for application

as bioplasticizer for PVC flexible films. The ester mixture was Applied as bioplasticizer in flexible PVC films and characterized for it's volatility, thermal aging, migration and transparency, which proved it's interactions with the polymer matrix. The results showed that use as primary plasticizer was not possible, however, chemical transformations in the ester's carbonic chain, such as epoxidation, could improve interactions with the matrix.

Keywords: Fusel Esters, Vegetable Oils, Waste Reuse, Hydroesterification, Enzyme Immobilization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da síntese do PVC pela rota do eteno/cloro.	21
Figura 2 - Representação esquemática das cadeias poliméricas de PVC (A.), da interação entre PVC e Plastificantes (B.) e da estrutura química do ftalato de di(2-etil-hexila) (C.).....	23
Figura 3 - Representação esquemática das três teorias de plastificação consolidadas na literatura.....	24
Figura 4 - Principais alvos dos ftalatos no corpo humano.....	27
Figura 5 - Principais ácidos graxos saturados e insaturados	32
Figura 6 - Estrutura molecular de triacilgliceróis, gliceróis e ácidos graxos livres.....	33
Figura 7 - Representação do mecanismo de ativação interfacial da lipase em contato com substrato e suporte hidrofóbico.....	39
Figura 8 - Esquema do mecanismo de esterificação por catálise enzimática	40
Figura 9 - Efeito dos modificadores de superfície para imobilização por adsorção.....	43
Figura 10. Teste de volatilidade dos filmes flexíveis de PVC contendo Bioplastificante (PVC-AGL), Plastificante comercial (PVC-FDO) e PVC puro.....	74
Figura 11. Teste de envelhecimento dos filmes de PVC puro e com adição de plastificante comercial (PVC-FDO) e bioplastificante (PVC-AGL) ao longo de 220 minutos a 180°C e escala de cores.....	75
Figura 12. Teste de migração dos filmes de PVC utilizando como bioplastificante os ésteres de óleo fúsel em Água (H ₂ O), Etanol (EtOH) e Ácido acético (HAc).....	77
Figura 13. Transmitância a 600nm dos filmes flexíveis de PVC contendo Bioplastificante (PVC-AGL), Plastificante comercial (PVC-FDO) e PVC puro.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
AGL	Ácidos Graxos Livres
CCRD	Delimitação central composto rotativo (central composite rotatable design)
DBP	Dibutil ftalato
DEHP	Di(2-etilhexil) ftalato
DOP	Diocil ftalato
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry)
ET2.0	Eversa Transform 2.0
FDO	Diocil ftalato
FFA	Ácidos Graxos Livres (Free Fatty Acids)
HAc	Ácido acético
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MVC	Mono (cloreto de vinila)
NMR	Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance)
ONU	Organização das Nações Unidas
PAE	Ésteres de ácido ftálico
PSty-DVB	Poli (estireno divinilbenzeno)
PVB	Poli (estireno divinilbenzeno)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
TG	Termogravimetria
Tg	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
USA – EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
USCO	Óleo de soja residual (Used Soybean Cooking Oil)

LISTA DE SÍMBOLOS

® Marca Registrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	16
1.1 OBJETIVOS.....	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos Específicos.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES FÚSEIS A PARTIR DE DIVERSAS MATÉRIAS-PRIMAS OLEAGINOSAS: EXPLORANDO A EFICIÊNCIA DO DESEMPENHO CATALÍTICO E REUSO DE LIPASE Eversa® Transform 2.0 IMOBILIZADA	44
2.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PLASTIFICANTES DE ÉSTERES PRODUZIDOS A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PROVENIENTES DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E ÓLEO FÚSEL POR ROTA ENZIMÁTICA EM MEIO ISENTO DE SOLVENTES.....	47
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
4 REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os plásticos são materiais versáteis, indispensáveis para a sociedade contemporânea, cuja grande maioria é obtida a partir do petróleo, dentre os quais destacam-se o poliestireno, poli(etileno) tereftalato (PET) e poli(cloreto) de vinila (PVC), (WANG *et al.*, 2021). A produção mundial desses materiais vem crescendo a cada ano, superando a marca de 400 milhões de toneladas, das quais, cerca de 350 milhões de toneladas tornam-se resíduos (CREDIT SUISSE, 2023).

O PVC é um dos polímeros mais utilizados no mundo, sendo o terceiro termoplástico mais produzido e consumido (LEWANDOWSKI e SKÓRCZEWSKA, 2022), devido à sua versatilidade e capacidade de alteração, podendo ser utilizado na construção civil, produção de insumos médico-cirúrgicos, brinquedos, têxteis, peças de automóveis e embalagens (NAJAFI e ABDOLLAHI, 2020; CAMPISI, LA MOTTA e NAPIERSKA, 2025).

O descarte incorreto de resíduos plásticos se tornou um dos principais pontos de atenção da comunidade internacional em torno de 1950, quando plásticos passaram a ser um dos materiais humanos mais produzidos e consumidos no mundo (ONU, 2018).

O gerenciamento incorreto desses resíduos pode trazer diversos prejuízos ambientais e ao ser humano, fazendo-se necessária a modernização de seus métodos de produção (KUMAR *et al.*, 2023; WATT *et al.*, 2021). Tal modernização pode ser obtida seguindo diferentes rotas tais como a substituição dos polímeros por outros materiais, como polímeros sustentáveis, bioplásticos ou a substituição por outros materiais menos danosos ao ambiente, como papel, e a substituição dos aditivos químicos utilizados em sua produção.

É muito comum a incorporação de aditivos químicos à matriz polimérica, de modo que a sua substituição por materiais mais sustentáveis com propriedades similares reduziria os impactos ao meio ambiente sem grandes alterações nas propriedades dos plásticos, entre os aditivos químicos mais utilizados na produção de plásticos que podem ser substituídos estão os corantes, estabilizantes e, em especial, os plastificantes (CAICHO-CARANQUI, *et al.*, 2024).

Os plastificantes são aditivos incorporados à matriz polimérica que alteram suas propriedades físicas, podendo conferir ao polímero maior resistência, flexibilidade, alteração em suas temperaturas de transição vítrea, cristalização, ignição, taxa de degradação, hidrofobicidade e permeabilidade (CAICHO-CARANQUI, *et al.*, 2024; GODWIN, 2024). A maior parte dos plastificantes utilizados junto do PVC pertencem à classe dos ésteres ftálicos, também chamados de ftalatos, como o ftalato de di(octila), ftalato de di(isononila) e ftalato de

di(isodecila), compostos de origem fóssil (BURGOS-ACEVES, ABO-AL-ELA e FAGGIO, 2021; CALVANO *et al.*, 2023).

Os ftalatos são diésteres que atuam como plastificantes externos, incorporados ao polímero por meio de ligações intermoleculares após a etapa de polimerização, o que minimiza suas interações com outros compostos da matriz polimérica. Apesar de apresentarem vantagens, como seu baixo custo e bom desempenho, tais compostos podem causar diversos prejuízos ambientais devido à migração do polímero para o meio ambiente ou alimentos, e também por problemáticas atreladas à extração e refino do petróleo (BURGOS-ACEVES, ABO-AL-ELA e FAGGIO, 2021; CALVANO *et al.*, 2023; DA COSTA *et al.*, 2023).

Esses compostos podem ser facilmente liberados ao ambiente durante toda a vida útil do polímero incluindo seu processo de fabricação e armazenamento, contaminando solos, águas e tecidos orgânicos vegetais e animais. Os ftalatos, ao migrarem da matriz polimérica para o ambiente podem trazer diversos riscos à saúde humana, principalmente respiratória e reprodutiva, além de seus efeitos possivelmente carcinogênicos e mutagênicos (MOSTAFA e SHAABAN, 2023).

Diante desse contexto, a utilização de produtos mais sustentáveis para a produção de compostos capazes de substituir os ftalatos, os bioplastificantes, é uma questão que não apenas tem um grande interesse tecnológico e industrial, mas também traz um grande potencial no avanço econômico sustentável e seguro para diversos países (NEGRETE-BOLAGAY e GUERRERO, 2024; ISAAC, 2025). Além disso, a utilização de produtos renováveis é uma alternativa promissora na busca da redução da dependência mundial do petróleo e no desenvolvimento humano; atrelado a um maior cuidado com o meio ambiente (ZHANG *et al.*, 2021; ALHANISH e ABU GHALIA, 2021).

São chamados de bioplastificantes os compostos com capacidades plastificantes com origem em matéria prima biológica, como cardanol, ácido láctico, citratos, ácido succínico, isossorbida e, merecendo destaque, os bioplastificantes de ésteres advindos de óleos vegetais, em especial, os epoxidados (ALHANISH e ABU GHALIA, 2021).

Ésteres são funções orgânicas produzidas por diferentes reações, como esterificação, onde há a reação entre um ácido carboxílico e um álcool orgânico, formando um éster e água (GANDHI *et al.*, 2000), transesterificação, onde um éster reage com um álcool, formando um éster diferente do original (GOG *et al.* 2012) e hidroesterificação, processo sequencial de hidrólise de óleos seguido da esterificação dos ácidos graxos livres obtidos (GUIMARÃES *et al.* 2023). Os ésteres com propriedades bioplastificantes se destacam devido ao seu processo de produção mais sustentável e por boa parte destes possuírem menores taxas de toxicidade e maior

resistência à migração (ZHANG *et al.*, 2021; AKTER *et al.*, 2025).

Diversos estudos são conduzidos referentes à utilização de diferentes tipos de óleos vegetais para produção de bioplastificantes, utilizando óleos vegetais de diferentes origens, óleos comerciais, como os óleos de soja, milho e canola, ou residuais, como o óleo residual de soja, óleos refinados ou brutos, como o óleo de macaúba, comestíveis ou não, como o óleo de mamona, que pode ser utilizado na produção de estolideos, polímeros formados pelo ácido ricinoleico uma vez que este possui uma hidroxila em sua estrutura molecular (ALHANISH e ABU GHALIA, 2021; ZHANG *et al.*, 2021; FOO *et al.*, 2022; MORGAN e MUKHOPADHYAY, 2022; CAICHO-CARANQUI, *et al.*, 2024; HAN, WENG e ZHANG, 2024; AKTER, *et al.*, 2025).

Diante disso, a possibilidade da síntese de bioplastificantes, produtos de alto valor agregado, a partir de resíduos, como borra de refino e o óleo residual de fritura, se torna interessante tanto no contexto ambiental, quanto no contexto econômico e social (MASSA *et al.*, 2023; KUMAR *et al.*, 2025; LIU *et al.*, 2021).

A produção de bioplastificantes requer o uso de catalisadores. No entanto, os catalisadores químicos tradicionais, como ácidos, bases e óxidos, apresentam desvantagens como sua necessidade de altas temperaturas e pressões, a possibilidade de desgaste do maquinário e a alta geração de resíduos (BULLER *et al.*, 2023; PASCHOAL *et al.*, 2024).

Nesse contexto, o uso de biocatalisadores na síntese de bioplastificantes torna o processo mais sustentável, reduzindo gastos energéticos, uma vez que as reações podem ser conduzidas em condições mais brandas, além de estarem associados à geração de produtos com alto grau de pureza. Os biocatalisadores podem ser imobilizados em suporte, o que facilita sua separação ao final da reação e também permite a reutilização do catalisador (KHAN, 2021; FOO *et al.*, 2022).

A área de produção de bioplastificantes para a substituição dos ftalatos está em crescimento, se mostrando um mercado com alto potencial (ALHANISH e ABU GHALIA, 2021; ZHANG *et al.*, 2021). A produção de bioplastificantes, em especial os advindos de resíduos, está alinhada com as metas de desenvolvimento sustentável, ressaltando-se os objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) da ONU, ligada às metas 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura, 11 – Cidades e Comunidades sustentáveis, 12 – Consumo e Produção responsáveis, 14 – Vida na água e 15 – Vida Terrestre (VAN TULDER *et al.*, 2021; UN, 2023).

Foi observada na literatura um grande volume de pesquisa acerca da produção de bioplastificantes, em especial os advindos de óleos vegetais, em especial do óleo de soja. Em menor escala, o óleo residual de soja é utilizado. Embora o desempenho dos ácidos graxos

desses óleos já seja conhecido, são poucos os estudos que utilizam diferentes álcoois, em especial álcoois residuais, como o óleo fúsel. Além disso, boa parte dos estudos foca na produção de ésteres de óleos vegetais a partir da catálise química.

Nesta dissertação de mestrado foram produzidos ésteres a partir de óleo de soja residual de fritura e óleo fúsel por hidroesterificação. A reação também foi conduzida com outros óleos vegetais (óleos refinados de soja, milho, canola e mamona e óleo bruto da polpa da macaúba) a partir do modelo proposto para os óleos residuais. Os ésteres foram obtidos empregando enzimas como catalisadores. Na hidrólise foi empregada a lipase de *Candida rugosa* e na esterificação, Eversa® Transform 2.0 imobilizada em poli(estireno-divinilbenzeno).

A estratégia citada é nova por sua união de matérias-primas residuais (óleo residual e óleo fúsel) e condução da reação em meio isento de solvente. Sua execução pode ampliar a aplicação de enzimas em processos de interesse industrial, em especial na síntese de compostos com ação bioplastificante.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo desse estudo foi a produção enzimática de ésteres com propriedades plastificantes a partir de diferentes óleos vegetais, com enfoque no óleo de soja residual, e óleo fúsel. As reações de hidrólise foram conduzidas em sistema fechado, favorecendo o acúmulo de água e a hidrólise, e catalisadas por lipase de *C. rugosa* em sua forma solúvel, já as reações de esterificação foram conduzidas em sistema aberto, favorecendo a evaporação da água e o deslocamento do equilíbrio químico à formação de produto, conduzida pelo processo de hidroesterificação catalisado por lipase de *Aspergillus oryzae* – Eversa® Transform 2.0 selecionada, imobilizada em suporte inorgânico poli(estireno-divinilbenzeno) (PVB) devido sua hidrofobicidade e compatibilidade com as enzimas.

O objetivo geral dessa pesquisa será alcançado mediante o cumprimento dos seguintes objetivos específicos:

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar as propriedades físico-químicas, como acidez, saponificação e teor de ácidos graxos, de diferentes óleos para utilização como matéria prima da esterificação

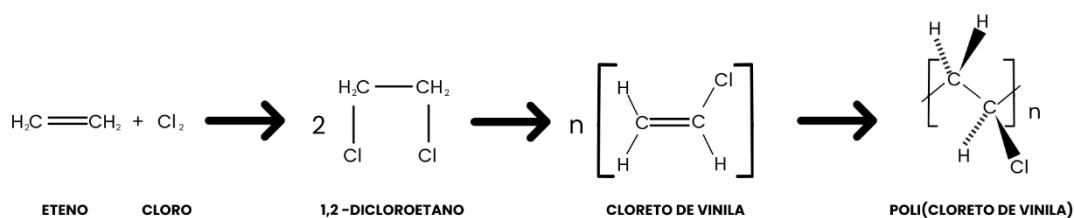
- b) Hidrolisar o óleo de fritura catalisada por lipase de *C. rugosa* solúvel para a produção de ácidos graxos livres;
- c) Realizar reação de esterificação dos ácidos graxos obtidos catalisada por lipase de *Aspergillus oryzae* (Eversa® Transform 2.0) em partículas hidrofóbicas de poli(estireno-divinilbenzeno);
- d) Realizar a otimização da reação de esterificação a partir de tratamento estatístico dos dados obtidos;
- e) Avaliar, a partir dos resultados obtidos na etapa de otimização, o desempenho de outros óleos vegetais em reações de esterificação de acordo com o modelo proposto;
- f) Caracterizar os materiais produzidos (bioplastificantes) por ressonância magnética nuclear (RMN) e análise de termogravimetria (TG);
- g) Preparar os filmes de PVC empregando os bioplastificantes produzidos e comparar com plastificante comercial (ftalato de dioctila);
- h) Caracterizar os filmes de PVC produzidos por diferentes técnicas: Análise térmica microscópica, testes de migração, volatilidade, envelhecimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O poli(cloreto de vinila) (PVC), um polímero derivado de petróleo de fórmula química $(C_2H_3Cl)_n$, é um dos polímeros mais utilizado no mundo (LEWANDOWSKI e SKÓRCZEWSKA, 2022). A demanda mundial deste polímero atingiu cerca de 48 milhões de toneladas/ano em 2024, havendo, projeções de que esse número aumente até 2030 na ordem de 3,4% ao ano, alcançando 61 milhões de toneladas por ano (PLÁSTICO INDUSTRIAL, 2024).

O PVC possui características únicas e desejáveis, com destaque ao seu custo-benefício, elevada termoestabilidade, versatilidade, podendo variar do rígido ao flexível, e alta capacidade de modificação química por aditivos, o que permite uma ampla gama de usos, tais como a fabricação de brinquedos infantis, peças automotivas, estruturas e materiais de construção, insumos e equipamentos hospitalares, roupas, embalagens, entre outros (FENG *et al.*, 2018; NAJAFI e ABDOLLAHI, 2020; CAMPISI, LA MOTTA e NAPIERSKA, 2025). A síntese do PVC tem início com a síntese do seu monômero, o cloreto de vinila (MVC) que pode ser sintetizado por três rotas: do etano, do acetileno e do eteno/cloro. Esta última é a mais utilizada industrialmente (ZHENG, LIU e XIE, 2022) e seu esquema de reação está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Esquema da síntese do PVC pela rota do eteno/cloro.



Fonte: Do autor

A rota do eteno/cloro consiste na síntese por meio da evaporação do eteno, um gás derivado de petróleo, correspondente a 43% em massa do polímero, juntamente do cloro, também em estado gasoso, obtido a partir da eletrólise do sal marinho, que corresponde a 57% em massa do polímero (INSTITUTO DO PVC, 2022). Em seguida, é produzido o 1,2-dicloroetano, posteriormente a síntese dos monômeros de cloreto de vinila, que por fim, sofrem a polimerização formando o poli(cloreto de vinila) (ZHENG, LIU e XIE, 2022).

O PVC puro é um material branco, quebradiço, altamente sensível à fotodegradação por luz UV, cuja estrutura molecular apresenta fortes interações dipolo-dipolo induzido entre os átomos de carbono e cloro, possui uma resistência natural à propagação de chamas graças à

presença do cloro na cadeia, bem como resistência à ácidos e bases quando comparado a outros polímeros (AHMAD e GURIA, 2022; ANWER, *et al.*, 2024; MNYANGO e HLANGOTHI, 2024).

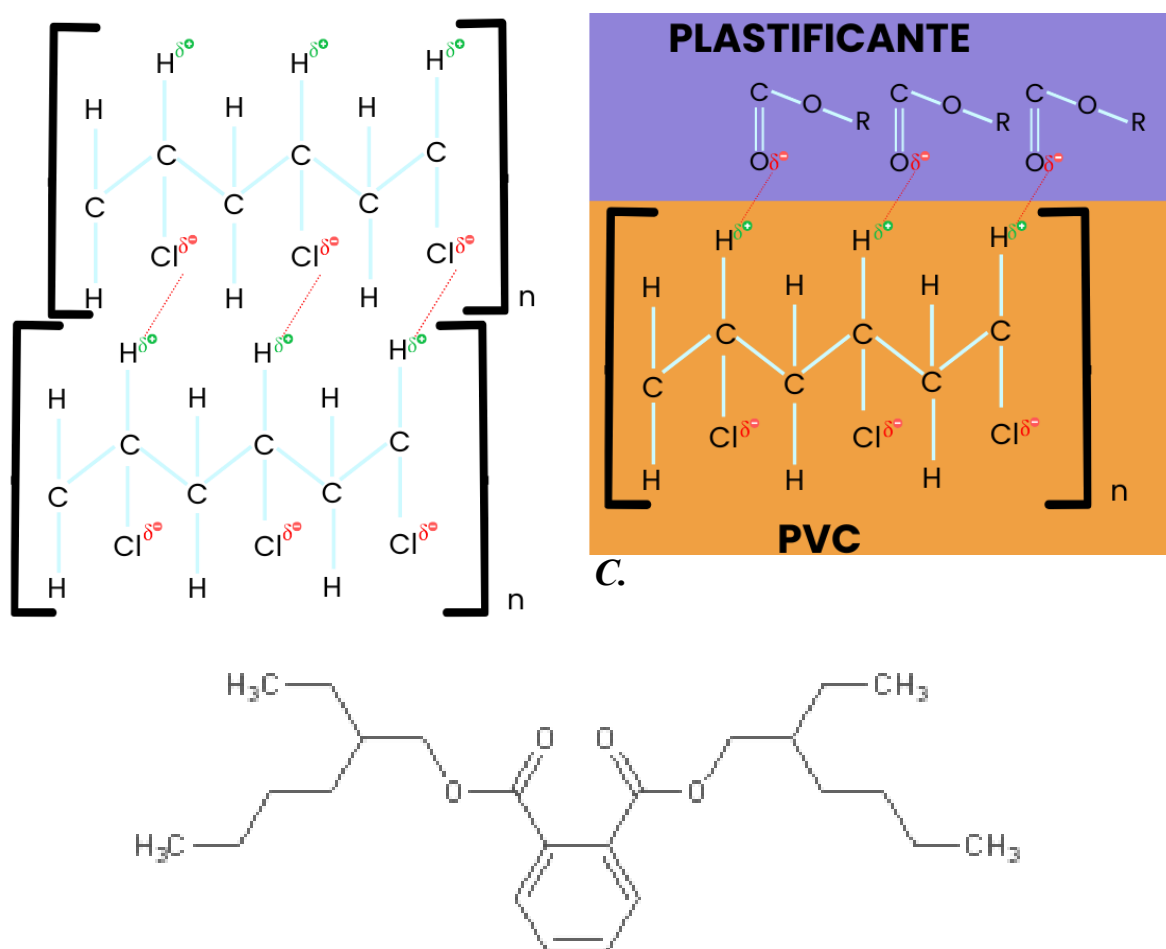
O processo de fabricação do PVC segue três etapas principais: Dosagem, onde os componentes que se tornarão PVC, tanto os polímeros quanto os aditivos (plastificantes, corantes, antiestáticos, etc.) são corretamente aferidos, pré-mistura, onde os componentes são colocados em contato mecanicamente sem que haja o processo de polimerização, e a mistura, onde o polímero e aditivo são misturados de fato, havendo a polimerização, o PVC é então moldado (RABELO & DE PAOLI, 2013; ELGHARBAWY, 2022).

Uma das características mais marcantes deste polímero é a sua alta capacidade de interação com diferentes tipos de aditivos, capazes de modificar sua estrutura, conferindo-lhe características de interesse. Dentre estes agentes aditivos destacam-se os lubrificantes, estabilizantes térmicos e plastificantes (DANIELS, 2009; HSISSOU *et al.*, 2021; ELGHARBAWY, 2022), cada qual com uma função de elevado interesse comercial, destacando-se os plastificantes, que conferem ao PVC maior flexibilidade e maleabilidade por meio de mecanismos de interação entre as moléculas de plastificante e as moléculas do PVC (DANIELS, 2009; GODWIN, 2024)

A alta capacidade de modificação química do PVC se deve ao fato de suas cadeias poliméricas serem organizadas com os átomos de cloro ligados de maneira alternada na cadeia carbônica, essa organização origina os α -hidrogênios, átomos de hidrogênio que estão ligados aos carbonos adjacentes aos átomos de cloro (CHEN e HU, 2023; SABI *et al.*, 2025).

Devido a essa proximidade, o cloro, um átomo altamente eletronegativo, desloca a nuvem eletrônica do hidrogênio, fazendo com que os α -hidrogênios assumam uma carga parcial positiva, deixando-os desprotegidos eletronicamente. Devido a essa carga parcial positiva a interação dos α -hidrogênios com os átomos de oxigênio presentes nos plastificantes, átomos com carga formal negativa, é facilitada (ALI *et al.*, 2025; SABI *et al.*, 2025). A cadeia polimérica do PVC, sua organização com os α -hidrogênios e as interações que estes realizam com as moléculas dos plastificantes podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática das cadeias poliméricas de PVC (A.), da interação entre PVC e Plastificantes (B.) e da estrutura química do ftalato de di(2-etil-hexila) (C.)



Fonte: Do autor

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), plastificantes são substâncias ou materiais incorporados a um polímero ou elastômero capazes de alterar algumas de suas propriedades, como aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou extensibilidade, ou seja, sua capacidade de alongamento, reduzir a viscosidade do fundido, ou seja, a taxa na qual as cadeias poliméricas podem se mover em relação às demais, seu módulo de elasticidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) (BRYDSON, 2017; BEACH *et al.*, 2013).

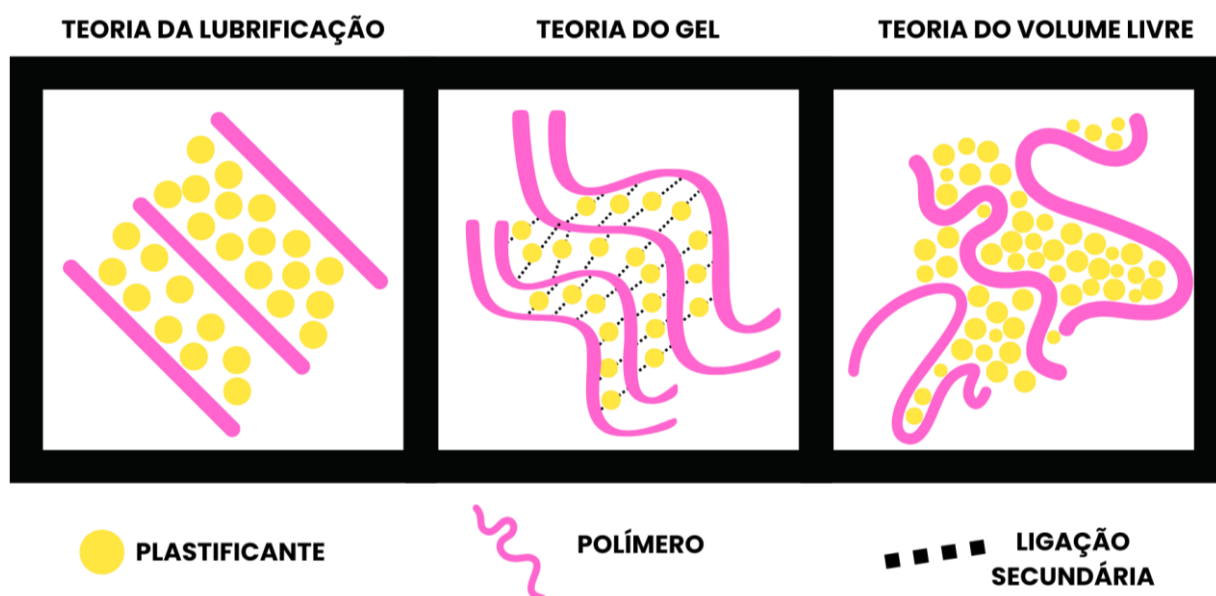
A T_g é definida como a temperatura em que ocorre a transição do material de seu estado vítreo, no qual as moléculas da fase amorfa não possuem mobilidade, para seu estado elástico, onde as moléculas da fase amorfa passam a ter mobilidade (HSISSOU *et al.*, 2021; DONG *et al.*, 2023). Essa propriedade influencia na mobilidade das moléculas e caracteriza o material como elástico ou rígido (CZOGAŁA, PANKALLA e TURCZYN, 2021; GAO *et al.*, 2022).

Os plastificantes passaram a ter relevância industrial a partir de 1800, com a utilização de óleo de cânfora e mamona em materiais celulósicos. Nos anos 1900, houve a industrialização dos plastificantes e a substituição destes óleos por fosfato de trifenila, posteriormente, estes também foram substituídos por ésteres a base de ácido ftálico, popularmente conhecidos como ftalatos, que proporcionaram a produção em massa dos polímeros, em especial, do PVC (BOCQUÉ *et al.*, 2016).

Os plastificantes convencionais, tais como os ftalatos, geralmente possuem cadeias curtas e alifáticas capazes de alterar as propriedades físico-químicas de um polímero sem alterar sua estrutura, por meio da redução na força de atração entre as cadeias poliméricas, conferindo maior movimento relativo aos monômeros, o que origina materiais mais flexíveis, resistentes e com menor propensão à quebra (BOCQUÉ *et al.*, 2016; CAICHO-CARANQUI, *et al.*, 2024).

Existem três teorias que sugerem como os plastificantes são capazes de alterar as características dos polímeros nos quais estão inseridos: a Teoria da Lubrificação, a Teoria do Gel e a Teoria do Volume Livre. Uma representação esquemática das três teorias pode ser visualizada na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática das três teorias de plastificação consolidadas na literatura



Fonte: Do autor, adaptada de BOCQUÉ *et al.*, 2016.

De acordo com a Teoria da Lubrificação, o plastificante age como lubrificante molecular, reduzindo o atrito entre as cadeias poliméricas conferindo-lhes maior movimento relativo umas

às outras sob pressão ou aplicação de alguma força (ZHANG e GENG, 2020; RATHER *et al.*, 2024).

Segundo a Teoria do Gel, o plastificante se insere nas regiões da cadeia polimérica onde não existem interações, levando ao aumento no número de interações na cadeia, o que eleva sua mobilidade, de acordo com essa teoria, as ligações entre o polímero e o plastificante são dinâmicas, associando-se ou desassociando-se de acordo com as condições do meio. O mecanismo de ação dos plastificantes externos é explicado segundo essa teoria, uma vez que a teoria baseia-se na atenuação das forças de Van der Waals entre a cadeia polimérica após a inserção do plastificante (DANIELS, 2009; ZHANG e GENG, 2020).

A Teoria do Volume Livre, mais aceita atualmente, explica também a redução na Tg do polímero após adição do plastificante. Polímeros sofrem uma redução linear de seu volume específico com a redução da temperatura, até alcançar a Tg, após isso, a redução do volume específico passa a ser mais lenta. Teoriza-se, portanto, a existência de espaços vazios nas cadeias poliméricas, nos quais o plastificante se incorpora, promovendo seu aumento e levando a alteração no volume do polímero, o que seria responsável pelo aumento de sua maleabilidade e flexibilidade (BOCQUÉ *et al.*, 2016; KWON e CHANG, 2021).

Os plastificantes podem ser categorizados em três subgrupos de acordo com sua função: Uso geral, que confere otimização e flexibilidade com menor custo, plastificantes de performance, que além de flexibilidade, conferem outras características desejadas por um custo mais alto, e os plastificantes específicos que conferem características menos usuais ao polímero (ESLAMI *et al.*, 2023).

Os plastificantes podem, ainda, ser classificados de acordo com o tipo de interação que possuem com os polímeros: externos ou internos. Os plastificantes internos se inserem na cadeia polimérica por meio de ligações covalentes, inibindo problemas como migração do plastificante ou sua volatilização (CZOGAŁA, PANKALLA e TURCZYN, 2021; SKELLY, LI e BRASLAU, 2022; ESLAMI *et al.*, 2023).

Os plastificantes externos interagem com o polímero por meio de forças intermoleculares como as interações de Van der Waals e ligação de hidrogênio, esse tipo de plastificante é muito utilizado na indústria por conta de seu elevado custo-benefício, disponibilidade e performance. Por conta de não estarem covalentemente ligados à cadeia, podem sofrer migração, lixiviação e volatilização do plastificante, o que pode gerar danos tanto à estrutura do polímero quanto ao meio ambiente (BOCQUÉ *et al.*, 2016; KUMAR, 2019; RAJPUT *et al.*, 2022; GODWIN, 2024).

Dentre os plastificantes externos mais utilizados estão os ácidos ftálicos, dos quais, a maior parte são aplicados na estrutura do PVC, usualmente utilizados numa proporção de 30 a 50% da massa de PVC em plastificante, sendo 40% a média utilizada para testes em laboratório, podendo chegar a 60% em materiais para piso, cabos e fios e, em casos mais extremos, 120% de massa de plastificante na mistura com PVC para a produção de estofados (YAN et al, 2021; MCGRATH, *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2022). Dentre os ácidos ftálicos o ftalato de di(2-etilhexila) (DEHP), também conhecido como ftalato de di(octila) (DOP), é o mais comum, compreendendo metade da produção anual de PAEs (CZOGAŁA, PANKALLA e TURCZYN, 2021; GODWIN, 2024).

2.1.2.1 Problemas associados aos Ftalatos

Ftalatos são compostos químicos orgânicos lipofílicos, diésteres derivados do ácido ortoftálico, por sua vez, derivado do petróleo. São a classe de plastificante mais usada na manufatura do PVC, por ser um composto que confere maior flexibilidade, elasticidade e maciez ao polímero resultante, além de possuírem custos acessíveis (SKELLY, LI e BRASLAU, 2022; ESLAMI *et al.*, 2023).

Os DEHP são bastantes utilizados em EPIs, em especial de uso médico e cirúrgico, presentes principalmente em máscaras de uso diário, estes mesmos compostos também podem estar presentes em fragrâncias, tanto aromatizantes alimentícios quanto perfumes. Também estão presentes em grande parte das embalagens alimentícias e filmes plásticos, no setor de construção civil, especialmente na fabricação de encanamentos e estruturas de sustentação (MOSTAFA e SHAABAN, 2023; LEONI, *et al.*, 2023; CAMPISI, LA MOTTA e NAPIERSKA, 2025).

São plastificantes externos, logo, apresentam baixa força coesiva com a estrutura da matriz polimérica. Por conta disso, são capazes de migrar para os alimentos e para o meio ambiente uma vez que entrem em contato, causando a exposição humana e animal por diversas vias, como dérmica e respiratória (KUMAR, 2019; DA COSTA *et al.*, 2023).

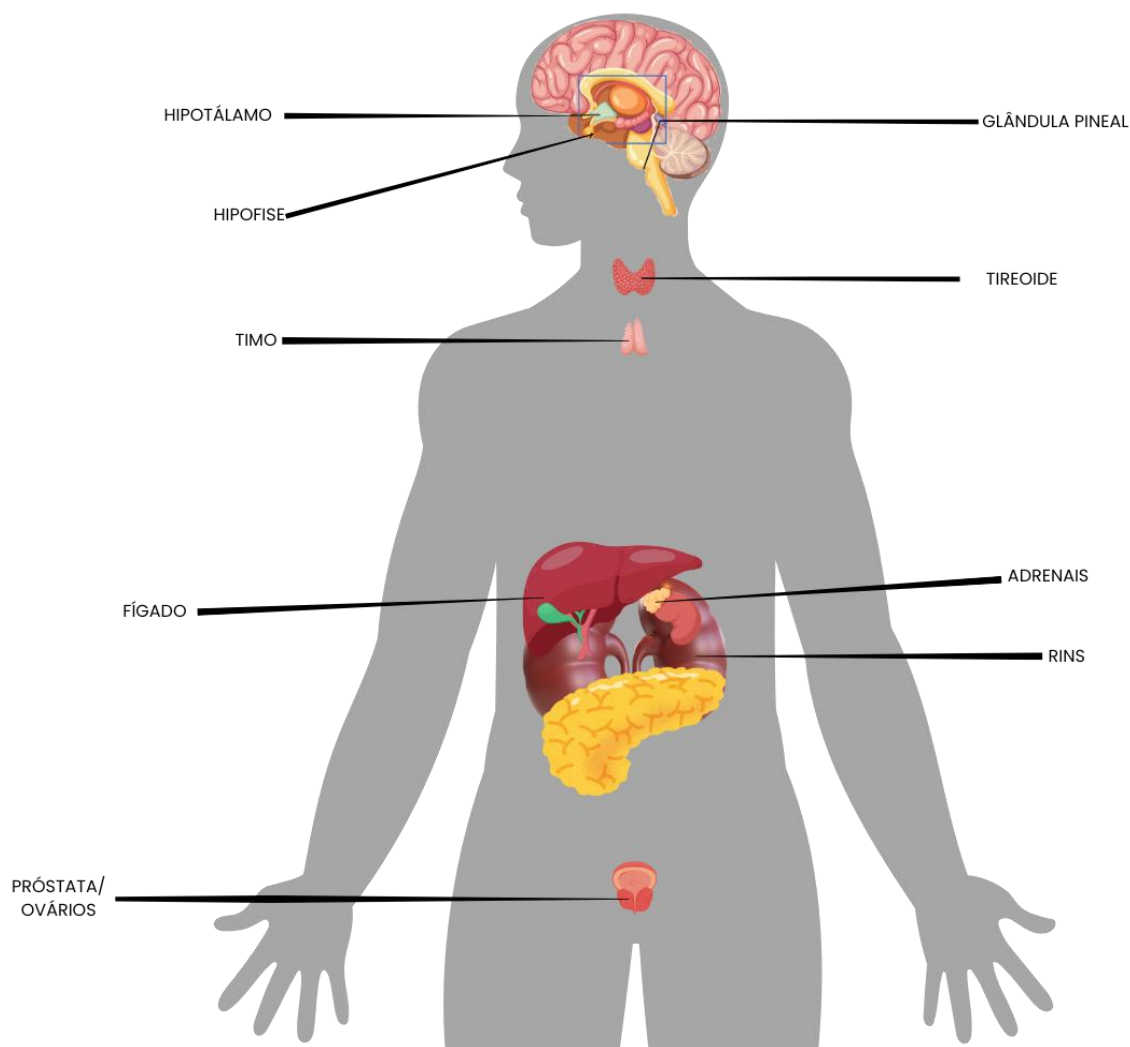
Os ftalatos podem ser absorvidos por contato dérmico, inalação ou ingestão e apresentam alta taxa de bioacumulação, com altas taxas de retenção nos tecidos adiposos e em partes do sistema endócrino (HEUDORF, MERSCH-SUNDERMANN e ANGERER, 2007; CHANG *et al.*, 2021; PANDEY *et al.*, 2023; JUNG *et al.*, 2024). Os principais órgãos atingidos pelos ftalatos podem ser observados na Figura 3.

Os ftalatos de baixa massa molecular são tóxicos para humanos e animais, por serem altamente disruptivos ao sistema endócrino, afetarem receptores hormonais, como os da

insulina e de hormônios andróginos, podem causar grandes danos ao sistema reprodutor, são associados à infertilidade, variações nos parâmetros seminais e morte fetal (HEUDORF, MERSCH-SUNDERMANN e ANGERER, 2007; ČTVERÁČKOVÁ et al., 2020; PANDEY *et al.*, 2023).

Eles ainda apresentam efeito tóxico agudo aos rins, tireoide e fígado, bem como efeitos nocivos nos níveis de testosterona em fetos e crianças, distúrbios neurais, cardiovasculares, potencial mutagênico e carcinogênico, podendo levar a endometriose, puberdade precoce, hipertensão e diabetes (HEUDORF, MERSCH-SUNDERMANN e ANGERER, 2007; ČTVERÁČKOVÁ *et al.*, 2020; CHANG *et al.*, 2021).

Figura 4 - Principais alvos dos ftalatos no corpo humano



Fonte: Do autor.

Os solos e águas, uma vez contaminadas por ftalatos podem apresentar efeitos adversos aos seres vivos inseridos no ambiente, que passam a apresentar deficiências de crescimento e reprodutivas (WATT *et al.*, 2021; TRAN *et al.*, 2022; LI, *et al.* 2023).

Microrganismos do solo, em geral, são incapazes de degradar os ftalatos de maneira eficiente e utilizá-los como fonte de nutrientes, retardando sua decomposição e trazendo consequências negativas para os microrganismos, como estresse e morte, e para o solo, como o acúmulo de poluentes e prejuízos aos ciclos naturais (WU *et al.*, 2022).

Em ambientes aquáticos, os ftalatos podem levar à falência renal em peixes e deficiências imunológicas em invertebrados, disfunção nos ciclos hormonais e reprodutivos e mudanças comportamentais devido ao estresse oxidativo em diversas espécies (ZHANG *et al.*, 2021; BURGOS-ACEVES, ABO-AL-ELA e FAGGIO, 2021; CÁSSIO, BATISTA e PRADHAN, 2022; PANDEY *et al.*, 2023).

O uso de ftalatos tem sido limitado por diversas agências de saúde e segurança internacionais, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (“Environmental Protection Agency” / USA - EPA), que limita o uso desse aditivo em até 6 µg/L para águas acondicionadas em garrafas plásticas e proíbe sua adição em brinquedos que vão à boca de crianças (EPA, 2024). De acordo com o regulamento (UE) 2018/2005 da comissão de 17 de dezembro de 2018 da União europeia, é proibido o uso de ftalatos além de 1% do peso do polímero (EUR-LEX, 2018).

No Brasil, a legislação quanto ao uso de ftalatos ainda necessita de avanços, no entanto, a ANVISA estabelece limites de utilização e migração específicos para materiais como filmes plásticos, embalagens alimentícias, produtos de higiene pessoal, cosméticos, perfumes, bolsas de transfusão de sangue, tubos e aparatos médicos. O uso de ftalatos em brinquedos é regulado pelo INMETRO, é proibida a adição do que mais de 0,1% da massa do plástico em ftalatos (ANVISA, 2019; INMETRO, 2020).

Por conta da organização industrial atual, que favorece a transferência de polos industriais para países emergentes, os ftalatos estão mais presentes nestes países. A China foi o país com maior emissão de ftalatos e, conseqüentemente, a maior concentração de ftalatos em corpos de água, alcançando valores acima de 1000 µg/L em diversos pontos analisados. Na Índia, conteúdo de DBP em lençóis freáticos chegou a até 207,781 µ.g.L⁻¹, já no Brasil, a concentração de DEP foi analisada no lago Paranoá, alcançando valores de até 248,65 µg.L⁻¹ (ZHANG *et al.*, 2021; CÁSSIO, BATISTA e PRADHAN, 2022).

Devido aos efeitos nocivos associados ao uso de ftalatos, sua presença global e visando a utilização de plastificantes menos agressivos ao meio ambiente e à saúde humana e animal, é

necessário encontrar substâncias de origem renovável que possam substituir os plastificantes fósseis. Os bioplastificantes, compostos de origem biológica com propriedades plastificantes similares aos plastificantes convencionais, surgem portanto como uma alternativa.

Bioplastificantes são compostos orgânicos com propriedades plastificantes que possuem origem em materiais biológicos, como vegetais e seus óleos, podendo ser utilizados os óleos refinados ou residuais, epoxidados ou não, cardanol, um metabólito secundário da casca de castanha de caju, ácido láctico e derivados de sacarose, além de diversos outros ácidos orgânicos, como os ácidos málico, tartárico e levulínico (KUMAR, 2019; ALHANISH e ABU GHALIA, 2021; ZHANG *et al.*, 2021; DONG *et al.*, 2023; YANG *et al.*, 2023; MARTÍNEZ, 2024).

O interesse acerca desses compostos cresce a cada ano, denotado por um grande crescimento no número de pesquisas na área a partir de 2019 (HAN, WEN e ZHANG, 2024). Para serem considerados ideais, os bioplastificantes devem ser atóxicos e altamente compatíveis com o polímero ao qual serão aplicados, atribuir mesma maleabilidade que os plastificantes comerciais, conferir ao polímero alta resistência térmica e ao envelhecimento, possuir capacidade de redução de chamas, resistência à migração e custo reduzido (MORGAN e MUKHOPADHYAY, 2022; MARTÍNEZ, 2024).

Diversas matérias primas podem ser utilizadas na produção de bioplastificantes, como o cardanol, um metabólito secundário extraído da casca da castanha de caju, citratos, ácidos orgânicos e, merecendo destaque os óleos vegetais. Os óleos vegetais, em si, não podem ser utilizados como plastificantes devido à quantidade de insaturações presentes em suas cadeias e a ausência de grupos polares que permitam sua interação com o PVC, no entanto, estes óleos podem ser submetidos à modificações químicas que permitem sua utilização como plastificantes, como a introdução de grupos polares no óleo de mamona, ou a hidrólise e esterificação dos ácidos graxos advindos de diferentes óleos, seguida ou não da epoxidação dos ésteres obtidos (ZHANG *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2023).

Os ésteres derivados de óleos vegetais apresentam um grande crescimento em interesse e uso graças a seu grande potencial de aplicação. Esses compostos apresentam vantagens como seu método sustentável de produção, baixa toxicidade e poucos ou nenhum efeito adverso na saúde humana, além de serem, em geral, biodegradáveis (STOLP, GRONLUND e KODALI, 2019; BIERMANN, *et al.* 2021; YANG *et al.*, 2023).

A capacidade plastificante dos ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais, incluindo o de soja, já é conhecida, possuindo características semelhantes aos plastificantes de origem fóssil. A maior problemática associada à utilização destes compostos é o seu alto custo relativo de produção e a concorrência com a indústria alimentícia (CZOGAŁA, PANKALLA e

TURCZYN, 2021; YANG *et al.*, 2023).

Para contornar essa problemática podem ser utilizadas diferentes técnicas, como a utilização dos óleos residuais (FOO *et al.*, 2022). Esta é uma alternativa interessante pois converte um resíduo de alta disponibilidade em um produto de alto valor agregado, reduzindo os impactos ambientais causados pelo descarte incorreto do óleo de soja (BRASIL, 2010; LIU *et al.*, 2021; ZHANG, *et al.*, 2021; SUDAN *et al.*, 2024).

Os ésteres de óleos vegetais podem sofrer epoxidação, alterando sua cadeia e permitindo uma nova gama de usos como plastificante. A reação de epoxidação *in situ* se baseia na geração de perácidos ou peróxidos ativos no meio reacional a partir da reação de um ácido carboxílico, geralmente fórmico ou acético, e o peróxido de hidrogênio em fase aquosa, seguido da difusão das moléculas do perácido para o óleo, que reagirá com as duplas ligações presentes na molécula, formando assim um anel epóxido (MENG *et al.*, 2021; ZHANG, *et al.*, 2021; MATTOS *et al.*, 2023).

Por apresentarem baixa taxa de migração, os bioplastificantes de ésteres epoxidados são uma alternativa promissora para substituir os plastificantes baseados em ftalatos (HAN, WENG e ZHANG, 2024). Os ésteres epoxidados de ácidos graxos livres de óleo de soja estão entre os bioplastificantes mais comuns e sustentáveis (KUMAR, 2019; YANG *et al.*, 2023; SABI *et al.*, 2025).

Estes ésteres, quando comparados com outros materiais plastificantes, apresentam, em geral, baixa toxicidade e migração, alta resistência à temperaturas elevadas, além de apresentarem resultados satisfatórios que se aproximam dos ésteres ftálicos (STOLP, GRONLUND e KODALI, 2019; RAJPUT *et al.*, 2022).

A produção de ésteres provenientes de óleos vegetais com atividade bioplastificante vêm crescendo em interesse nos últimos anos, a possibilidade de produção desses compostos à partir de matérias primas residuais tornam esse processo ainda mais atrativo dos pontos de vista econômico e ambiental (BIERMANN *et al.*, 2021).

Ácidos graxos são ácidos orgânicos caracterizados por uma cadeia carbônica com a presença de um grupo carboxila (-COOH) em uma de suas extremidades e um grupo metila (-CH₃) na outra (CHEN *et al.*, 2020; JHADAV e ANNAPURE, 2023). São matéria prima para diversas reações de interesse industrial, como na esterificação, transesterificação e interesterificação, por conta disso, estudos acerca dessas moléculas e seus usos vêm crescendo a cada ano (AKTER *et al.*, 2025).

São moléculas de grande importância na natureza, na alimentação humana e animal. Estão presentes nos tecidos adiposos, onde atuam como reserva energética, na estrutura de

membranas, como na bicamada fosfolipídica, são fundamentais para diversas cascatas sinalizadoras e metabólicas, além de serem indispensáveis na alimentação, humana e animal, na forma de óleos e gorduras (LEE *et al.*, 2022).

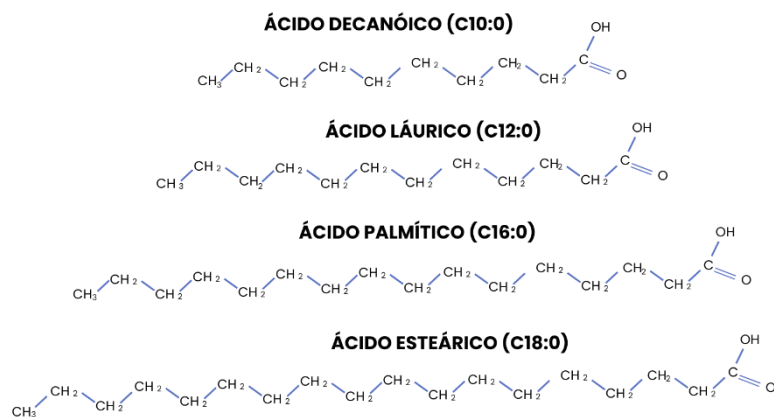
Os ácidos graxos podem ser classificados quanto ao tamanho de sua cadeia carbônica: ácidos graxos de cadeias curtas possuem até 6 carbonos, ácidos graxos de cadeia média têm entre 8 e 12 carbonos e os ácidos graxos de cadeia longa possuem 14 carbonos ou mais. Podem, ainda, ser classificados como saturados, ácidos graxos cujas cadeias carbônicas não possuem insaturações, ou insaturados, cujas cadeias carbônicas possuem insaturações (RUSTAN e DREVON, 2005; LITCHFIELD, 2012).

Na forma saturada, devido à organização da cadeia, é favorecido o empacotamento das moléculas, levando à formação de um produto que tende a se manter na forma sólida em temperatura ambiente, gorduras animais, em geral, se enquadram nessa categoria, inversamente, quanto mais insaturações, menor é o ponto de fusão do óleo, portanto estes compostos tendem a se manter em seu estado líquido em temperatura ambiente, óleos vegetais tendem a possuir mais insaturações (LITCHFIELD, 2012; JHADAV e ANNAPURE, 2023).

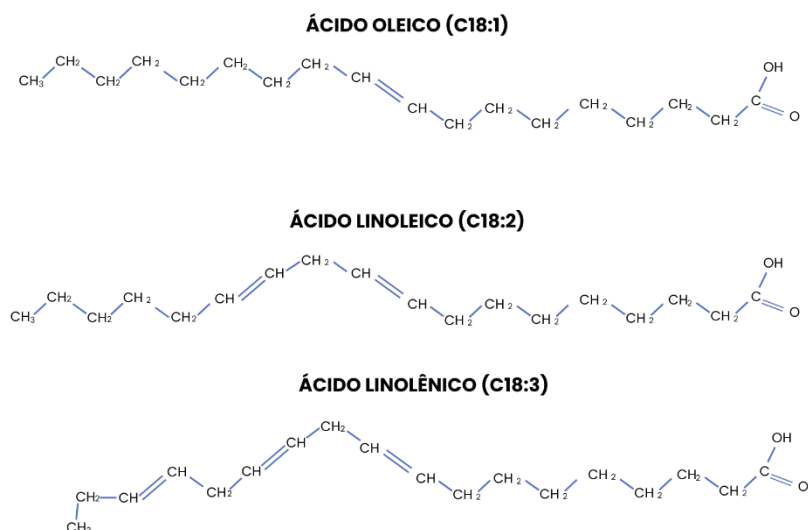
Dentre os principais ácidos graxos saturados podem ser citados os ácidos decanóico, láurico, palmítico e esteárico. Com relação aos principais ácidos graxos insaturados destacam-se os ácidos oleico, linoleico e linolênico, conhecidos também como ômega 9, 6 e 3, respectivamente (AGNIHOTRI *et al.*, 2022; MURRU *et al.*, 2022). Uma representação esquemática dos principais ácidos graxos saturados e insaturados pode ser observada na Figura 5, abaixo.

Figura 5 - Principais ácidos graxos saturados e insaturados

SATURADOS



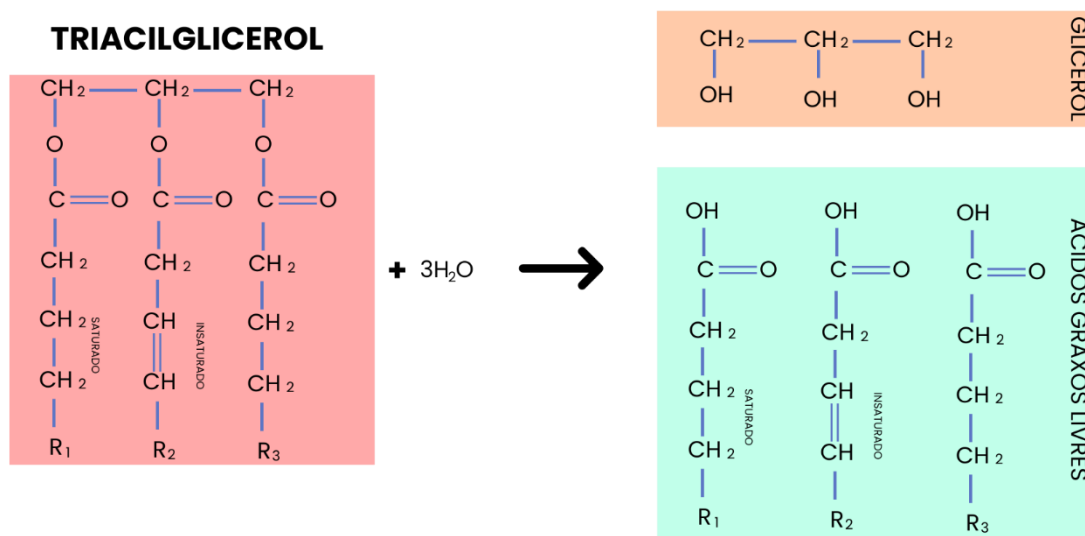
INSATURADOS



Fonte: Do autor.

Ácidos graxos são componentes fundamentais de duas moléculas de elevada importância: triacilgliceróis e fosfolípídeos, destacando-se os triacilgliceróis, que compõem os óleos vegetais e gorduras animais (LONG *et al.*, 2021). Os triacilgliceróis são compostos por um glicerol cujos três grupos hidroxila são ligados aos ácidos graxos por ligação de éster, esses três ácidos graxos podem ou não ser diferentes entre si (LEE *et al.*, 2022; JHADAV e ANNAPURE, 2023). Uma representação da molécula de triacilglicerol e de sua divisão em glicerol e ácidos graxos livres pode ser observada na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura molecular de triacilgliceróis, gliceróis e ácidos graxos livres.



Fonte: Do autor

Por meio de reações de hidrólise, catalisada por catalisadores químicos ou enzimáticos, é possível clivar as ligações ésteres entre os ácidos graxos e o glicerol, produzindo ácidos graxos livres (AGL) (DI PIETRO, MANNU e MELI, 2020; MALEKI, TALES e MANSOURI, 2022).

O interesse na utilização industrial dos AGL vem crescendo uma vez que a produção e consumo de sua matéria prima, os óleos vegetais, também está em crescimento (ZEFERINO e RAMOS, 2023; AKTER *et al.*, 2025). O óleo vegetal de soja é um dos óleos vegetais mais utilizados no mundo e o mais produzido no Brasil, atingindo valores recordes na safra de 2023, a produção de soja neste ano foi de 160,3 milhões/t, enquanto a produção do óleo atingiu 10,8 milhões/t, a maior da série histórica (ABIOVE, 2023).

O descarte incorreto destes óleos pode causar diversos problemas ambientais, como eutrofização de corpos de água superficiais e lençóis freáticos, sufocamento de animais e plantas, redução da luz solar disponível para plantas aquáticas, que pode levar à morte, criação de um filme no solo que impede a troca de gases, letal para bactérias e pequenos animais, proliferação de pragas urbanas e rurais, entre outras problemáticas (BRASIL, 2010; EPA, 2015).

Devido aos impactos negativos causados pelo descarte incorreto dos óleos vegetais, em especial os residuais, faz-se necessária a gestão e, seguindo os princípios de economia circular, a reutilização destes resíduos. A produção de AGL a partir de óleo vegetal residual é atrativa, uma vez que essas moléculas possuem grande potencial industrial (LIU *et al.*, 2021; FOO, *et al.*, 2022; MUKHTAR, *et al.*, 2022; SABI *et al.*, 2025).

Industrialmente, é comum a utilização dos AGL bem como álcoois para produção de ésteres a partir da reação de esterificação na presença de um catalisador. Os ésteres possuem diferentes propriedades de acordo com a estrutura do AGL que o originou. (DI PIETRO, MANNU e MELI, 2020; ORTEGA-REQUENA *et al.*, 2024; MUKHTAR, *et al.*, 2022).

Os ésteres de AGL são amplamente utilizados na indústria de cosméticos, principalmente por suas atividades aromatizantes e emulsificantes (HILLS, 2003; ORTEGA-REQUENA *et al.*, 2024), podem ser utilizados como biocombustíveis, uma vez que o biodiesel é o éster resultante de reações como a esterificação e transesterificação utilizando, em geral, o metanol como álcool (LONG *et al.*, 2021; MUKHTAR, *et al.*, 2022). Já na indústria farmacêutica podem ser utilizados na produção de certas formulações, principalmente como excipientes de drogas que devem ser transportadas pelo sistema linfático e como agente de encapsulação para drogas que necessitam de proteção lipídica. Também podem ser utilizados em medicamentos de uso dérmico graças a suas propriedades emulsificantes (RUSTAN e DREVON, 2005; NAKMODE *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2024).

Para a indústria de polímeros, diferentes óleos podem ser utilizados na produção de bioplastificantes com diferentes características, resultados já indicam a possibilidade de substituição dos PAEs por ésteres de AGL (KUMAR, 2019; CAICHO-CARANQUI *et al.*, 2024).

Os AGLs obtidos a partir do óleo de mamona foram utilizados em diversos estudos para a produção de bioplastificantes, dentre os resultados, foram obtidos ésteres com capacidades retardantes de chamas superiores aos ftalatos, além da obtenção de ésteres que conferiam a matriz do PVC maior flexibilidade em outro estudo, ambos com taxas de migração inferior às do DOP (ZHANG *et al.*, 2021). Além disso, seu uso como plastificante em filmes de alginato, um polímero natural, aumentou a maleabilidade e estabilidade térmica, além de conferir resistência microbiana ao polímero (ALHANISH & ABU GHALIA, 2021). Dentre os estudos que utilizaram de ésteres comerciais, resultados como o aumento na flexibilidade e diminuição da fragilidade do polímero poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHB-V) um polímero que ainda é impossível de ser utilizado comercialmente por conta de sua natureza quebradiça. Bioplastificantes provenientes dos ácidos oleico, palmítico e láurico aumentaram a flexibilidade do polímero, além de reduzir o aumento na sua fragilidade com o tempo (NOSAL *et al.*, 2020).

Em vista do grande potencial de utilização de AGL na produção de ésteres com capacidades bioplastificantes, faz-se necessário buscar por álcoois que possam ser utilizados na reação de esterificação e tragam resultados positivos.

O óleo fúsel é uma mistura alcóolica obtida como subproduto do processo de fermentação de matérias primas com alto teor de açúcares. É um dos principais subprodutos da destilação do etanol, mas também pode ser obtido de matérias primas com alto teor de amido, como milho e batata (MASSA *et al.*, 2023). É predominantemente composto por álcool isoamílico, amílico, etanol, isobutanol, propanol, n-propílico, isobutílico e água. Para cada 1000 litros de etanol produzido no refino de cana-de-açúcar, são produzidos entre 1 e 11 litros de óleo fúsel. O Brasil é o segundo maior produtor, responsável por 29,63% de sua produção mundial (TAHA, ALI e WEIS, 2021).

As proporções dos álcoois que compõem o óleo fúsel podem variar de acordo com safra e condições de extração. Em geral, o álcool isoamílico corresponde entre cerca de 49 e 65% do total de óleo fúsel, o etanol corresponde a 8,35 a 16,2%, o isobutanol entre 6 e 7,9% e água entre 12,2 e 16,4%. Os demais álcoois são considerados traços, pois nem sempre compõem o óleo fúsel e, mesmo quando estão presentes, as quantidades são pequenas (MASSA *et al.*, 2023; MATTOS *et al.*, 2023).

Devido à sua produção relativamente alta ao redor do mundo, faz-se necessário encontrar métodos de utilizá-lo eficientemente, uma vez que a maior parte do óleo fúsel produzido é queimado para a geração de calor, o que contribui para o aumento dos níveis de CO₂ atmosférico (MASSA *et al.*, 2023; DE LIMA *et al.*, 2024).

Atualmente, buscam-se alternativas para a utilização do óleo fúsel em escala industrial. Dentre seus principais usos industriais estão a sua adição à combustíveis, em especial o diesel (TAHA, ALI & WEIS, 2021). No entanto, essa mistura alcóolica também pode ser utilizada como matéria-prima em reações de esterificação, ésteres provenientes do óleo fúsel vêm crescendo em interesse e em utilização, sendo suas principais aplicações como lubrificantes (BÔAS *et al.*, 2021), flavorizantes (DOGAN, YESILYURT & ATAK, 2024) e bioplastificantes (MASSA *et al.*, 2023).

Catalisadores são substâncias capazes de reduzir a energia de ativação necessária para que determinada reação ocorra, fazendo com que a reação ocorra de maneira mais rápida sem ser consumidas no processo, estes podem ser de origem química, como ácidos e bases, ou de origem biológica, como as enzimas (MUKHTAR, *et al.*, 2022; PASCHOAL *et al.*, 2024).

Os catalisadores são indispensáveis em diversos segmentos da indústria, como nos ramos farmacêutico, química fina e tratamento de resíduos. No entanto, existem vantagens e limitações para a utilização tanto dos catalisadores químicos quanto dos catalisadores biológicos (MALEKI, TALES e MANSOURI, 2022; BULLER *et al.*, 2023).

Os catalisadores químicos podem ser básicos ou ácidos. Dentre os principais tipos de

catalisadores químicos, pode-se destacar os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio representando os catalisadores básicos, utilizados na produção de biodiesel por transesterificação de óleos e gorduras, e ácidos de Brønsted como os ácido clorídrico, fosfórico, sulfúrico e sulfônicos representando os catalisadores ácidos, empregados na esterificação de AGL e álcoois (MALEKI, TALES e MANSOURI, 2022; MUKHTAR, *et al.*, 2022).

Catalisadores químicos podem ser utilizados na realização da catálise homogênea ácida ou básica, onde os catalisadores e reagentes se encontram na mesma fase, e na catálise heterogênea ácida, básica ou por óxidos, onde os catalisadores e reagentes estão em fases diferentes (PASCHOAL *et al.*, 2024).

Os catalisadores químicos são muito utilizados em diversos segmentos da indústria pois apresentam ampla disponibilidade e baixo custo relativo. No entanto, possuem diversas desvantagens como a necessidade de temperaturas e pressões muito altas para realização da catálise das reações e a formação de subprodutos indesejáveis, como sabões (GOG *et al.*, 2012; PASCHOAL *et al.*, 2024), além de seu alto poder corrosivo e necessidade de tratamento do efluente de modo a evitar a contaminação do meio-ambiente, elevando os custos de produção (SENGUPTA *et al.*, 2025).

Neste contexto, a substituição de processos industriais empregando catalisadores químicos por aqueles que utilizam biocatalisadores vem crescendo em todo o mundo, com o intuito de contornar tais limitações (CHOWDHURY e MARANAS, 2020; MIRSALAMI e MIRSALAMI, 2024)

Os biocatalisadores, ou enzimas, são proteínas com função catalítica que desempenham papel fundamental na manutenção do organismo de todos os seres vivos, capazes de catalisar reações por meio da ligação do substrato com o seu sítio-ativo, realizando alterações conformacionais que permitem que as reações ocorram de maneira mais rápida. A estrutura molecular da enzima também se altera, voltando a sua conformação original uma vez que o produto da reação é liberado (CHOWDHURY e MARANAS, 2020; YI, *et al.*, 2021).

O uso industrial de biocatalisadores tem crescido com os avanços no conhecimento multidisciplinar acerca dessas moléculas, graças a isso enzimas passaram a ser utilizadas de maneira mais eficiente, permitindo reações otimizadas e reutilização das mesmas, além do advento da produção de enzimas recombinantes que tornam possível uma maior produção, otimização e rendimento das reações catalisadas (BORNSCHEUER *et al.*, 2012; CHOWDHURY e MARANAS, 2020).

Graças aos avanços nas tecnologias de recombinação genética, como as técnicas de criação de organismos transgênicos e o desenvolvimento do sistema CRISPR, os

microrganismos passaram a ser fundamentais na produção de biocatalisadores de interesse industrial (ALI *et al.*, 2023). Técnicas como a superexpressão de enzimas de interesse ou a produção microbiana de enzimas de outros organismos por recombinação possibilitam a produção de grandes quantidades de biocatalisadores que não seriam possíveis sem essas técnicas (FATIMA *et al.*, 2021). Atualmente, as enzimas estão presentes em diversos setores industriais, destacando-se no setor alimentício, têxtil, farmacêutico, no tratamento de resíduos, em especial os líquidos, além de outros setores industriais (BULLER *et al.*, 2023).

A IUPAC categoriza as enzimas de acordo com as reações que catalisam, existindo sete grandes grupos enzimáticos, dentre os quais destaca-se o grupo de número 3, as hidrolases (NC-IUBMB, 2024). Estas são enzimas que possuem a capacidade de clivar ligações covalentes utilizando moléculas de água como aceptoras finais de elétrons, possuindo ampla gama de usos, tanto *in vivo* quanto em processos industriais (ALI *et al.*, 2023; KUMAR *et al.*, 2023).

As hidrolases são ainda subdivididas em três grupos: carboidrases, proteases e lipases, pois clivam as ligações em moléculas de carboidratos, proteínas e lipídeos, respectivamente (SHUKLA, BENDRE e GAIKWAD, 2022).

As lipases, também chamadas de triacilglicerol-éster hidrolases (EC 3.1.1.3) são amplamente utilizadas na indústria, especialmente no setor alimentício e cosmético, na produção de sabões e detergentes, na indústria de biocombustíveis para a produção sustentável de biodiesel e bioetanol, na indústria de papel e celulose, onde são aplicadas no tratamento da madeira para facilitar a extração da celulose, em indústrias farmacêuticas são utilizadas na síntese de diversos fármacos, além de possuírem aplicações como biossensores para pesticidas organofosforados em polímeros e para tratamento de resíduos (CHOUDHURY e BHUNIA, 2015; KUMAR, BANERJEE e SINGH, 2021; GUIMARÃES *et al.*, 2023; KUMAR *et al.*, 2023).

Essas enzimas são capazes de catalisar uma ampla gama de reações, como transesterificação, interesterificação, esterificação em meios orgânicos e hidrólise dos triacilgliceróis em sistemas aquosos (FERNANDEZ-LAFUENTE *et al.* 1998; GANDHI *et al.*, 2000; KUMAR, 2023; SENGUPTA *et al.*, 2025).

Lipases microbianas apresentam características físico-químicas que favorecem sua utilização como biocatalisadores, se mostrando uma alternativa viável aos catalisadores químicos em diversos setores da indústria (FATIMA *et al.*, 2021). Os microrganismos mais usados para a produção de lipases de interesse industrial incluem *Penicillium sp.*, *C. rugosa*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Rhizopus sp.*, e *Pseudomonas sp.* Dentre os organismos utilizados na produção de lipases industriais, os fungos se destacam por

produzirem lipases com elevada especificidade e estabilidade enzimática quando comparadas às lipases advindas de bactérias, além de possuírem a capacidade de reduzir a contaminação no meio (ALI et al., 2023; KUMAR et al., 2023). Dentre estas lipases, destacam-se as produzidas por *C. rugosa* e *A. oryzae* (FATIMA et al., 2021).

A lipase de *C. rugosa* é uma das mais utilizadas no mundo graças a sua especificidade ampla, alta atividade catalítica e regioseletividade (FRAZÃO et al., 2021), graças a essas características, é capaz de conduzir diversos tipos de reação tanto em sua forma solúvel quanto imobilizada (FATIMA et al., 2021; GUIMARÃES et al., 2023). Essa lipase tem preferência por triacilgliceróis de cadeia curta (PARK & PARK, 2022) sendo amplamente utilizada em reações de hidrólise e esterificação (KUMAR et al., 2023)

A lipase Eversa[®] Transform 2.0 é originalmente produzida pelo fungo *Thermomyces lanuginosus*, comercialmente, é expressa pelo fungo *A. oryzae*. Possui alta atividade hidrolítica sob condições moderadas, alta especificidade e vida útil acima da média, o que a torna uma lipase comercial atrativa (DOS SANTOS et al., 2024). Possui amplas aplicações, tanto em sua forma solúvel quanto imobilizada, dentre as quais destacam-se a catálise de reações de transesterificação, na produção de biodiesel e lubrificantes (MONTEIRO et al., 2021), e esterificação na produção de bioplastificantes, emolientes (KIM, HWANG & AKOH, 2023) e lipídeos para aplicação na alimentação (FACIN et al., 2021).

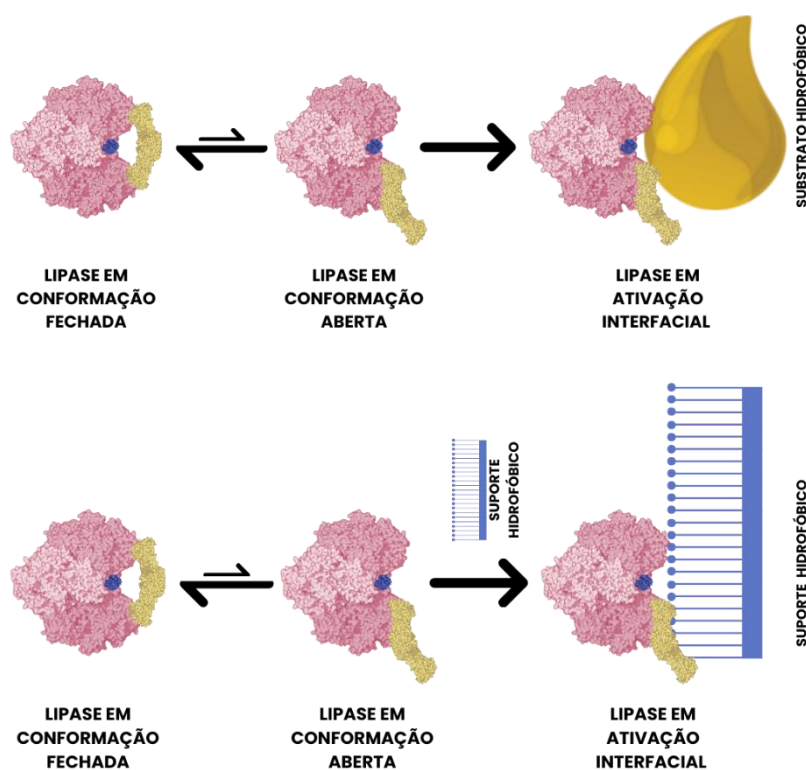
Elas possuem estrutura terciária em comum, além de topologia e sítios ativos formados por uma tríade de aminoácidos, serina, histidina e aspartato ou glutamato. Além disso, são moléculas solúveis em água. No entanto a área ao redor de seus sítios ativos é extremamente hidrofóbica, protegidas por cadeias polipeptídicas chamadas de tampas ou *lid* (FERNANDEZ-LAFUENTE et al. 1998; CHEN et al., 2022; SENGUPTA et al., 2025).

A *lid* é composta de uma cadeia lateral de aminoácidos hidrofóbicos, fenilalanina, tirosina e triptofano, que alteram a estrutura tridimensional da molécula, encobrendo ou expondo o sítio-ativo, inibindo ou permitindo a ligação do substrato de acordo com o meio em que a enzima se encontra, explicando assim o mecanismo de ativação interfacial das lipases em interfaces água:óleo (RODRIGUEZ et al., 2019; CHEN et al., 2022).

O mecanismo de ativação interfacial, ilustrado na Figura 7, permite à lipase atuar na interface água:óleo. Em diferentes ambientes, a região da *lid* interage com as regiões ao redor do sítio ativo da enzima, impedindo o seu contato com o meio reacional e impossibilitando a catálise, nesse estado é dito que a enzima está em sua conformação fechada (FERNANDEZ-LAFUENTE et al., 1998; RODRIGUES et al., 2019; GUIMARÃES et al., 2023). Na interface água:óleo a *lid* se move, normalmente, em um processo de duas etapas: a adsorção da lipase na

molécula hidrofóbica, que faz com que a *lid* assuma uma conformação semiaberta, expondo parte do sítio-ativo e permitindo sua interação com o substrato. Essa interação faz com que a *lid* se abra totalmente, expondo todo o sítio-ativo ao meio reacional e permitindo a catálise da reação, alterando a lipase para sua conformação aberta (CHEN *et al.*, 2022; EHTIATI e KHATAMI, 2025).

Figura 7 - Representação do mecanismo de ativação interfacial da lipase em contato com substrato e suporte hidrofóbico.



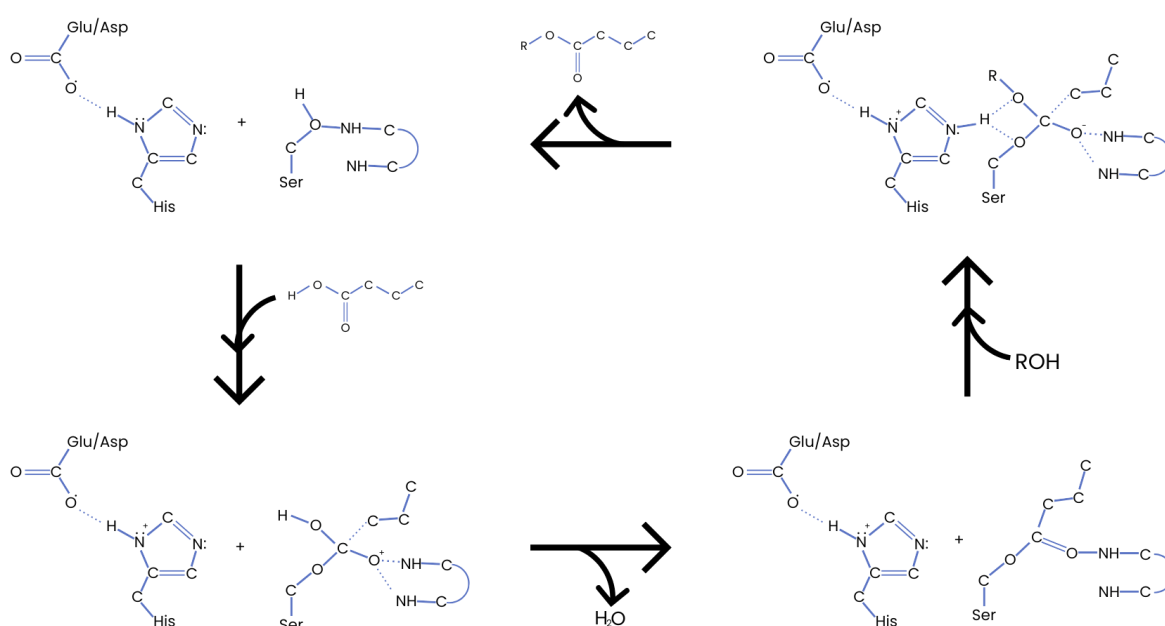
Fonte: Do autor.

Estruturalmente, lipases de *C. rugosa* são similares a muitas outras, pertencendo a superfamília das α/β hidrolases, formada por enzimas que possuem núcleo composto por folhas α/β , contendo 8 folhas β conectadas por 6 hélices α . O sítio ativo, formado pela tríade de aminoácidos e um orifício de oxianion, está localizado no centro de cavidade hidrofóbica que é protegido pela *lid* (RODRÍGUEZ-SALARICHS *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2022).

A Eversa Transform 2.0 tem características similares à lipase de *C. rugosa* também pertencendo à família das α/β hidrolases, suas 8 folhas β são conectadas por 5 α hélices, possui um sítio de glicosilação que exibe importante papel nos processos de interação da enzima com substratos ou suportes. Sua *lid* é composta por 2 domínios de α hélice que proteger o sítio ativo (SKJOLD-JØRGENSEN *et al.*, 2014; EHTIATI e KHATAMI, 2025).

O mecanismo de catálise das reações de esterificação se baseia na formação de intermediários tetraédricos, ilustradas na Figura 8. O primeiro intermediário se forma quando o resíduo de serina do sítio-ativo fica exposto e realiza um ataque nucleofílico no ácido, formando um complexo enzimático que leva a perda de uma molécula de água no intermediário. A hidroxila presente na molécula de álcool realiza um ataque nucleofílico no complexo, formando o segundo intermediário, que, por fim, libera a molécula do éster e faz com que a enzima retorne a sua conformação original (GANDHI *et al.*, 2000; SENGUPTA *et al.*, 2025).

Figura 8 - Esquema do mecanismo de esterificação por catálise enzimática



Fonte: Do autor, adaptada de GANDHI *et al.*, 2000.

As lipases em geral podem apresentar problemas que dificultam sua utilização industrial, como sua baixa estabilidade a longo prazo e redução de sua atividade catalítica ao longo do tempo de armazenamento, além dos altos custos para seu reaproveitamento ou reutilização. Esses problemas, no entanto, podem ser contornados por meio da utilização de técnicas de imobilização enzimática (MAGHRABY *et al.*, 2023).

A imobilização de lipases permite sua utilização na condução de diversas reações, melhorando sua estabilidade, permitindo sua reutilização e facilitando sua separação do meio reacional após a reação. Dentre os protocolos mais usados para a imobilização enzimática de lipases, em especial da formulação Eversa[®] Transform 2.0, está a adsorção física hidrofóbica (KIM, HWANG & AKOH, 2023).

Industrialmente, as enzimas podem ser utilizadas em sua forma solúvel ou imobilizada. Na forma solúvel, tem amplas aplicações em indústrias alimentícias, panificadora e de bebidas, cosmética, papel e celulose e no tratamento de resíduos. No entanto, essas moléculas são, em geral, instáveis e possuem vida útil curta, além de poderem sofrer inativação e desnaturação por diversos motivos, como temperatura e pH, para se manterem utilizáveis, é necessário um alto controle das condições ambientais das enzimas (LIBURDI e ESTI, 2022; GUIMARÃES *et al.*, 2023; MAGHRABY *et al.*, 2023; SENGUPTA *et al.*, 2025).

Devido à essas limitações, certas indústrias, como alimentícia, têxtil, de detergentes, tratamento de resíduos, entre outras, requerem a utilização de enzimas imobilizadas, processo que consiste na interação entre as moléculas biológicas e um suporte sólido insolúvel, cuja função é estabilizar as estruturas da enzima mantendo sua eficiência, além de torná-las mais resistentes ao meio reacional (KHAN, 2021; LIBURDI e ESTI, 2022). A imobilização enzimática traz diversas vantagens, como a maior durabilidade da enzima, possibilidade de recuperação e reuso, manutenção da atividade da enzima, baixa ou nenhuma geração de subprodutos, além de facilitar a separação do produto, permitindo maior pureza ao final do processo (GANDHI *et al.*, 2000). Além disso a enzima imobilizada se torna mais resistente a variações de temperatura, pH e apresenta estabilidade estrutural mesmo na presença de solvente orgânicos (OKURA *et al.*, 2020; GUIMARÃES, *et al.*, 2023; SILVA ALMEIDA *et al.*, 2024).

O processo de imobilização tem início na escolha do suporte, este é avaliado de acordo com diversos parâmetros de interesse: interação com a enzima, estabilidade química e mecânica, hidrofobicidade, área e carga superficial, tamanho da partícula e sua porosidade (MAGHRABY *et al.*, 2023). Além disso, o suporte também pode ser avaliado por seu custo, disponibilidade, sustentabilidade e possibilidade de modificação de sua estrutura externa (LIU *et al.*, 2021).

Os suportes podem ser classificados em porosos, não porosos e de estrutura em gel, quanto a sua morfologia ou em orgânicos ou inorgânicos, de acordo com sua origem. Suportes porosos tendem a sofrer com efeitos difusionais, entretanto conferem maior proteção às enzimas imobilizadas, já os suportes não porosos têm como vantagem a imobilização das enzimas apenas na sua superfície externa, o que facilita o acesso do meio reacional ao sítio ativo, mas sofrem com a pequena área superficial (KHAN, 2021; LIU *et al.*, 2021).

Já de acordo com sua origem, os suportes orgânicos podem ainda ser subdivididos em sintéticos ou naturais. Dentre os polímeros naturais tem-se a celulose, quitosana e agarose, importantes materiais com ampla disponibilidade e potencial de imobilização enzimática, já os suportes sintéticos podem ser fabricados de acordo com as características da enzima, exibindo

maior variedade físico-química, esses suportes são primariamente representados por uma grande variedade de resinas acrílicas comerciais, como o Poli(estireno divinilbenzeno) (PVB) (LIU et al., 2021; MAGHRABY et al., 2023).

O PVB é um suporte conhecido por ter bons resultados na imobilização enzimática, que pode ser fabricado através de uma técnica de polimerização simples, barata e com grande potencial de criação de partículas com diferentes propriedades, permitindo a fabricação de partículas de diferentes tamanhos e áreas superficiais, quantidade de poros e seus diâmetros, além da possibilidade de funcionalização do polímero (RIBEIRO et al., 2022).

A imobilização enzimática pode ocorrer por diversos métodos tais como ligação covalente em suportes ativados, método no qual as enzimas são covalentemente ligadas ao suporte, apresenta elevada rigidez e força da ligação, encapsulamento, baseado na polimerização do suporte ao redor do biocatalisador, reticulação, método que utiliza agentes reticulantes para a imobilização enzimática sem a necessidade de suporte, através da formação de agregados enzimáticos com elevada atividade e estabilidade, agregados enzimáticos interligados (CLEAs), uma aplicação especializada da reticulação, na qual as enzimas são precipitadas e reticuladas, ou adsorção física, iônica ou hidrofóbica. Essa última é a mais utilizada no caso das lipases (GANDHI *et al.*, 2000; MENDES *et al.*, 2011, SABI *et al.*, 2022).

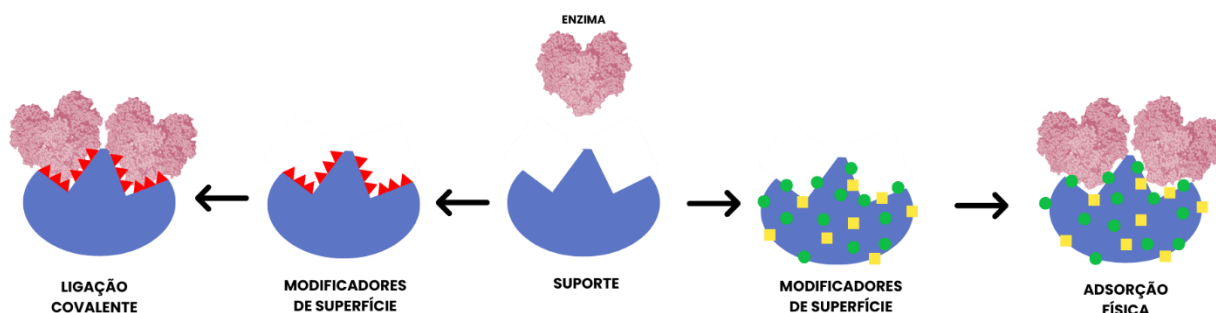
Além de ser um método simples, uma vez que requer relativamente poucos equipamentos e materiais, e apresentar resultados rápidos, a imobilização por adsorção hidrofóbica confere boa resistência mecânica e durabilidade aos biocatalisadores e permite a reutilização do suporte uma vez que as enzimas sofram redução de sua atividade catalítica (SILVA ALMEIDA *et al.*, 2024).

Esse método é amplamente utilizado na imobilização de diversas lipases, dentre elas a Eversa® Transform 2.0, que pode ser aplicada em diversas reações para a obtenção de diferentes produtos, tais como: produção de biodiesel (MONTEIRO et al., 2021), esterificação de diferentes matérias primas como a glicerofosfato de colina e ácido oleico (FACIN et al., 2021), ácido palmítico e 2 etil-hexanol (KIM et al., 2023), biolubrificantes e emolientes de uso cosmético (KIM et al., 2023)

O método de imobilização enzimática por adsorção hidrofóbica consiste na adsorção das lipases na superfície de um suporte por meio de interações como Van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas. Para que possam ser imobilizadas por essa técnica, o suporte deve ter afinidade com a enzima, possuindo grupos ativos que permitam sua ligação sem levar a alterações conformacionais, esses grupos ativos podem estar presentes naturalmente no suporte ou serem adicionados por meio de modificações no material. A Figura 8 ilustra o

processo de adição de grupos ativos à superfície do suporte (GUIMARÃES, *et al.*, 2023; MAGHRABY *et al.*, 2023).

Figura 9 - Efeito dos modificadores de superfície para imobilização por adsorção



Fonte: Do autor, adaptada de MAGHRABY *et al.*, 2023.

O processo de imobilização por adsorção é realizado em baixas forças iônicas e em uma faixa de pH, em geral, de 5,0 a 7,0 de modo a minimizar a competição entre o meio e a superfície do suporte e favorecendo a interação da enzima com o suporte por meio de interações como Van der Waals, interações hidrofóbicas e ligação de hidrogênio (GUIMARÃES *et al.*, 2023).

A utilização de soluções de baixa força iônica favorece a abertura das *lids*, permitindo que as lipases fiquem aderidas ao suporte devido ao mecanismo de ativação interfacial. As *lids* interagem com o suporte, expondo o sítio-ativo da enzima o que facilita sua interação com os substratos e dificulta a formação de dímeros enzimáticos, forma na qual as enzimas sofrem redução irreversível em sua atividade catalítica, que tendem a se formar quando as enzimas estão em sua forma livre (FERNANDEZ-LAFUENTE *et al.*, 1998; RODRIGUES *et al.*, 2019; ABDULMALEK e YAN, 2022; GUIMARÃES *et al.*, 2023). A imobilização enzimática, destacando-se o método de adsorção física hidrofóbica, é uma ferramenta relevante pois confere às enzimas maior estabilidade, régio e enantioseletividade, ou seja, favorecendo a produção de um isômero específico quando há a possibilidade de formar mais de um isômero espacial, tornando sua atividade mais consistente e seus resultados mais previsíveis (FERNANDEZ-LAFUENTE *et al.*, 1998).

Diante do exposto, a presente proposta de dissertação de mestrado consiste na produção de bioplastificantes sustentáveis a partir do óleo de soja residual e óleo fúsel, empregando lipases imobilizadas em suporte sintético como catalisadores da reação de esterificação.

2.1 PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ÉSTERES FÚSEIS A PARTIR DE DIVERSAS MATÉRIAS-PRIMAS OLEAGINOSAS: EXPLORANDO A EFICIÊNCIA DO DESEMPENHO CATALÍTICO E REUSO DE LIPASE EVERSA® TRANSFORM 2.0 IMOBILIZADA

ABSTRACT

This study aims to improve the production of fusel esters from various oleaginous raw materials using lipase Eversa® Transform 2.0 (ET2.0) immobilized on poly(styrene-divinylbenzene) beads (PSty-DVB-ET2.0) via interfacial activation. The influence of key operational parameters on the esterification of free fatty acids (FFAs) from used soybean cooking oil (USCO) and fusel oil (FO) in solvent-free systems was evaluated using a statistical approach. Under optimal conditions (40 °C, FFAs:FO molar ratio of 1:2.5, and biocatalyst concentration of 21 wt %), the FFAs conversion reached nearly 90 % within 60 min. By contrast, using free ET2.0 under the same conditions resulted in a maximum FFAs conversion of only 25 %. Similar trends were observed for FFAs derived from canola, corn, soybean, and macauba pulp oils, while free lipase showed the highest productivity in esterification reactions with FFAs from castor oil. PSty-DVB-ET2.0 exhibited excellent reusability, retaining nearly all of its activity after twenty esterification batches. The fusel esters produced from USCO demonstrated to be biodegradable, highly thermally stable up to 200 °C, and exhibited good fluidity even at low temperatures. This study highlights the promising potential of PSty-DVB-ET2.0 for the sustainable production of fusel esters from a range of oleaginous raw materials, including waste oil (USCO).

Key words: Fusel esters, Oleaginous raw materials, Optimization, Specificity, Lipase Eversa Transform 2.0.

RESUMO

Este estudo tem como objetivo melhorar a produção de ésteres fúseis advindos de diversas matérias primas oleaginosas utilizando lipase Eversa® Transform 2.0 (ET2.0) imobilizada em esferas de poli(estireno divinil-benzeno) (PSty-DVB-ET2.0) através de ativação interfacial. A influência de parâmetros operacionais na esterificação dos ácidos graxos livres (AGLs) de óleo de soja residual (OSR) e óleo fúsel (OF) num sistema isento de solvente foi avaliada utilizando abordagem estatística, nas condições otimizadas (40 °C, razão molar AGL:OF de 1:2.5, e concentração de biocatalisador de 21% da massa do meio reacional), a conversão de AGLs atingiu aproximadamente 90% em 60 minutos, enquanto a utilização de ET2.0 livre, nas mesmas condições, atingiu conversão máxima de 25%. AGLs de outros óleos (canola, soja, milho e macaúba) tiveram tendências similares, enquanto a lipase livre obteve maior produtividade em reações de esterificação com AGL de óleo de mamona. O PSty-DVB-ET2.0 demonstrou excelente reusabilidade, mantendo quase toda sua atividade hidrolítica após 20 sucessivas bateladas de esterificação. Os ésteres fúseis obtidos a partir do OSR foram testados quanto a sua biodegradabilidade, se mostrando biodegradáveis, altamente termoestáveis até 200°C e apresentaram boa fluidez mesmo em baixas temperaturas. Esse estudo demonstra o potencial da PSty-DVB-ET2.0 para a produção sustentável de ésteres.

Palavras-Chave: Ésteres fúseis, Matéria prima oleaginosa, Otimização, Especificidade, Lipase Eversa Transform 2.0.



Contents lists available at ScienceDirect

Process Biochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/procbio



Improved sustainable production of fusel esters from various oleaginous raw materials: Exploring the efficient catalytic performance and reusability of immobilized lipase Eversa® Transform 2.0

Felipe R. Carlos^{a,b}, Lucas B. Matheus^{b,c}, Raynara P. da Silva^{b,c}, Johan M. Rios Marin^{b,c}, Milson S. Barbosa^d, Cleide M.F. Soares^{e,f}, Jaine H.H. Luiz^{a,b,c}, Adriano A. Mendes^{a,b,c,*}

^a Graduate Program in Biotechnology, Federal University of Alfenas, Alfenas, MG 37130-001, Brazil

^b Institute of Chemistry, Federal University of Alfenas, Alfenas, MG 37130-001, Brazil

^c Graduate Program in Chemistry, Federal University of Alfenas, Alfenas, MG 37130-001, Brazil

^d Federal Institute of Education, Science and Technology of Paraíba, Campus Cajazeiras, Cajazeiras, PB 58900-000, Brazil

^e Tiradentes University, Aracaju, SE 49032-490, Brazil

^f Institute of Technology and Research, Aracaju, SE 49032-490, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Fusel esters
Oleaginous raw materials
Optimization
Specificity
Lipase Eversa Transform 2.0

ABSTRACT

This study aims to improve the production of fusel esters from various oleaginous raw materials using lipase Eversa® Transform 2.0 (ET2.0) immobilized on poly(styrene-divinylbenzene) beads (PSty-DVB-ET2.0) via interfacial activation. The influence of key operational parameters on the esterification of free fatty acids (FFAs) from used soybean cooking oil (USCO) and fusel oil (FO) in solvent-free systems was evaluated using a statistical approach. Under optimal conditions (40 °C, FFAs:FO molar ratio of 1:2.5, and biocatalyst concentration of 21 wt %), the FFAs conversion reached nearly 90 % within 60 min. By contrast, using free ET2.0 under the same conditions resulted in a maximum FFAs conversion of only 25 %. Similar trends were observed for FFAs derived from canola, corn, soybean, and macauba pulp oils, while free lipase showed the highest productivity in esterification reactions with FFAs from castor oil. PSty-DVB-ET2.0 exhibited excellent reusability, retaining nearly all of its activity after twenty esterification batches. The fusel esters produced from USCO demonstrated to be biodegradable, highly thermally stable up to 200 °C, and exhibited good fluidity even at low temperatures. This study highlights the promising potential of PSty-DVB-ET2.0 for the sustainable production of fusel esters from a range of oleaginous raw materials, including waste oil (USCO).

1. Introduction

Fusel oil (FO), also known as fusel alcohol, is a key byproduct of bioethanol distilleries. It is a mixture of higher linear and branched alcohols, including propanol, butanol, isobutanol, and isoamyl alcohol—the predominant component—along with trace amounts of other compounds, such as water [1]. The global FO market was valued at USD 0.16 billion in 2024 and is projected to reach USD 0.24 billion by 2032, growing at a compound annual growth rate of approximately 4.98 % over the forecast period [2]. Generally, FO has been viewed as a waste product and is often burned in distilleries to generate heat [3,4]. However, it is also a valuable raw material for producing fusel esters, which have significant technological applications. These esters are widely used

as flavor and fragrance agents in food, cosmetics, and personal care products [5–7], green solvent [8], emulsifiers [9], biodiesel [10,11], and biolubricant agents [12–14]. They are typically synthesized through esterification and/or transesterification reactions, using either homogeneous or heterogeneous chemical (acidic or basic) catalysts, or biochemical (lipase-based) catalysts [5,8,11,12,15–17]. Homogeneous chemical catalysts, such as mineral and organic acids (e.g., H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, and *p*-toluenesulfonic acid) and bases (e.g., NaOH and KOH), are commonly used due to their low cost and high catalytic efficiency [18,19]. However, these catalysts have several drawbacks, including high corrosiveness, difficulty in recovery and reuse, and the generation of large volumes of wastewater during downstream processing (separation, recovery, and purification). As a result, they are

* Corresponding author at: Graduate Program in Biotechnology, Federal University of Alfenas, Alfenas, MG 37130-001, Brazil.

E-mail address: adriano.mendes@unifal-mg.edu.br (A.A. Mendes).

¹ <https://orcid.org/0000-0001-7698-8439>

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2026.01.019>

Received 16 November 2025; Received in revised form 10 December 2025; Accepted 31 January 2026

Available online 2 February 2026

1359-5113/© 2026 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

2.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES PLASTIFICANTES DE ÉSTERES PRODUZIDOS A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES PROVENIENTES DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA E ÓLEO FÚSEL POR ROTA ENZIMÁTICA EM MEIO ISENTO DE SOLVENTES

RESUMO

O Poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos termoplásticos mais utilizados atualmente devido sua versatilidade, advinda de sua capacidade de alteração por aditivos, dentre os quais destacam-se os plastificantes, aditivos capazes de conferir maior flexibilidade e durabilidade ao polímero. Dentre os plastificantes mais comuns estão os ftalatos, derivados do petróleo que não se ligam covalentemente à cadeia polimérica, podendo sofrer migração da matriz polimérica para o ambiente, o que pode causar diversos prejuízos ambientais e para a saúde humana. Por conta disso, alternativas sustentáveis à sua utilização são cada vez mais visadas, dentre elas, estão os bioplastificantes obtidos a partir da esterificação de óleos vegetais. A reação de esterificação pode ser conduzida pela utilização de catalisadores biológicos, o que torna o processo mais sustentável, além disso, a utilização de matérias primas residuais reforça o compromisso com a química verde e sustentabilidade. Nesse sentido, foram produzidos, por meio de catálise enzimática, ésteres a partir de matérias primas residuais, óleo fúsel e óleo residual de fritura, para utilização como bioplastificantes na produção de filmes flexíveis de PVC. Filmes flexíveis de PVC foram preparados em três condições: sem aditivo, com 40% da massa de plastificante comercial e com a mesma proporção de bioplastificante, ambos adicionados antes de haver a polimerização. Os filmes foram caracterizados quanto a migração dos aditivos das matriz polimérica para três soluções: água bidestilada, etanol 90% e ácido acético 30%. Testes de resistência térmica foram conduzidos em estufa: o teste de volatilidade a 80 °C e o envelhecimento térmico a 180 °C. Teste de transparência foi realizado em espectrofotômetro a 600 nm. O bioplastificante apresentou maior migração no etanol em comparação ao FDO, mas menor migração nos demais solventes. Nos testes térmicos, o bioplastificante demonstrou resultados inferiores, com maior perda de massa nos ensaios de volatilidade e coloração mais escura no envelhecimento térmico, características atribuídas à sua natureza química (baixa interação com a estrutura do PVC), fazendo com que bioplastificante não atue como termoestabilizador do polímero. Nos ensaios de transparência, no entanto, o bioplastificante se sobressaiu, permitindo a criação de um filme mais translúcido frente ao FDO. As características analisadas revelaram que o bioplastificante é capaz de interagir com a matriz polimérica, no entanto, não o suficiente para trazer resultados equiparáveis ao plastificante

comercial, sendo possível sua utilização como plastificante secundário ou a transformação química de sua cadeia carbônica por epoxidação de modo a aumentar as interações possíveis entre o bioplastificante e a cadeia polimérica, nesse sentido, este trabalho apresenta um avanço no campo de pesquisa oleoquímico.

Palavras-Chave: Poli(cloreto de vinila) (PVC); Esterificação; Bioplastificante; Óleo fúsel; Óleo de Soja Residual

ABSTRACT

Poly(vinyl chloride) (PVC) is currently one of the most used plastics worldwide thanks to its versatility and high interaction with additives, among which plasticizers, additives capable of making the polymer more durable and flexible, are highlighted. Plasticizers are usually petroleum-based, and among them the phthalates are highlighted, and can migrate from the polymeric matrix to the environment since they are incapable of creating covalent bonds with the matrix, this migration phenomenon leads to a series of environmental impacts and damages to human health, these factors are the leading cause to the current search for a sustainable alternative to petroleum based plasticizers, one of which is the bioplasticizers obtained from vegetable oils esterification. This reaction can occur using biological catalysts, making the process even more sustainable, in addition, using residual raw materials, such as used soy cooking oil (USCO) and fusel oil (OF) opens new opportunities, converting a waste in a high value product. Via enzymatic catalysis, the fusel esters were produced from the residual raw materials for its use as a bioplasticizer in the production of flexible PVC films. Flexible films were prepared in three samples: without additive, with 40% the weight in commercial plasticizer (FDO) and with the same proportion in bioplasticizer (fusel ester), both added to the matrix before the polymerization, the films were characterized for their migration in three different solutions: water, ethanol 70% and acetic acid 30%, volatility in 80 °C, aging in 180 °C and transparency at 600nm. Bioplasticizer has a highest migration rate in ethanol when compared to FDO, however, it showed lowest migration for the other solvents. On thermic studies, bioplasticizer didn't perform as thermostabilizer, and had worse results than FDO, showing greater mass loss in volatility tests and presenting darker colors in aging, this happened because of the chemical nature of the bioplasticizer, which presented low interaction with the matrix. However, in transparency studies bioplasticizer showed a better incorporation, creating a more transparent film when compared to the FDO. All these characteristics indicate that the bioplasticizer is capable of interacting with the polymer, however, it needs more interaction sites for its plasticizing capabilities to be similar to the commercial plasticizer, it's possible the use of the bioplasticizer as a secondary plasticizer or it's carbonic chain chemical modification through epoxidation in order to improve the amount of interactions that it is capable of doing with the polymeric matrix. In this sense, this paper shows relevant advances to the oleochemical research field.

Keywords: Poly(vinyl chloride) (PVC); esterification, bioplasticizer, fusel oil, used soy cooking oil.

1 INTRODUÇÃO

O Poli(cloreto de vinila) (PVC) é um dos termoplásticos mais utilizados no mundo devido a sua alta versatilidade e capacidade de alteração por aditivos (LEWANDOWSKI e SKÓRCZEWSKA, 2022), sendo amplamente utilizado na produção de peças de automóveis, brinquedos, construção civil, têxteis, embalagens alimentícias e indústria médico-cirúrgica (CAMPISI, LA MOTTA e NAPIERSKA, 2025). Sua versatilidade se deve a sua cadeia carbônica, na qual os átomos de cloro se ligam de maneira alternada, originando os alfa-hidrogênios, átomos de hidrogênio ligados ao carbono cujo cloro se ligou, por conta da alta eletronegatividade desse último, a nuvem eletrônica do hidrogênio se desloca, facilitando a interação entre a matriz polimérica e os grupos funcionais dos aditivos (SABI *et al.*, 2025).

O polímero de PVC puro é quebradiço, pouco maleável e possui baixa resistência mecânica, por conta disso, um dos principais aditivos utilizados junto dele são os plastificantes, compostos adicionados antes da cadeia polimérica sofrer a polimerização, capazes de aumentar a resistência, maleabilidade e flexibilidade do polímero, além de alterar suas temperaturas de transição vítrea, cristalização e ignição, regular sua taxa de degradação, hidrofobicidade e permeabilidade da matriz polimérica (BRYDSON, 2017). Dentre os principais tipos de plastificantes produzidos e utilizados no mundo, destacam-se os ésteres ftálicos, ou ftalatos, compostos de origem fóssil capazes de se ligar a matriz polimérica por meio de ligações intermoleculares, devido a isso, podem migrar da matriz polimérica causando diversos prejuízos para a integridade do meio ambiente, como alterações nos ciclos reprodutivos de animais e plantas, e saúde humana, sendo associados ao desenvolvimento de doenças cardiorrespiratórias e câncer (CAICHO-CARANQUI, *et al.*, 2024; PANDEY *et al.*, 2023; RAJPUT *et al.*, 2022).

Diante dessa problemática, e tendo em vista a necessidade contemporânea da utilização do PVC, faz-se necessária a substituição dos ftalatos por compostos menos agressivos ao meio ambiente e saúde dos seres vivos. Uma alternativa promissora são os bioplastificantes, moléculas de origem biológica, mais sustentáveis e, em geral, menos agressivas ao meio ambiente, cujas propriedades plastificantes se assemelham às dos ftalatos (ALHANISH e ABU GHALIA, 2021). Dentre os bioplastificantes mais estudados e utilizados estão os ésteres a base de ácidos graxos livres (AGL) obtidos de diferentes óleos vegetais (DONG *et al.*, 2023). A utilização de óleos residuais para a produção de AGL já é reportada na literatura, embora de maneira ainda pouco expressiva em comparação com demais matérias-primas, como uma maneira promissora de transformar um material residual em um composto de alto valor agregado (FOO *et al.*, 2022; MERINO *et al.*, 2022).

Desse modo, o objetivo desse estudo foi a caracterização de um éster com propriedades plastificantes frente a suas interações com filmes flexíveis de PVC. O éster foi produzido à partir de um estudo anterior, sendo formado pela esterificação de matéria-prima residual: AGL de óleo de soja residual e óleo fúsel, uma mistura de álcoois obtida a partir do processo de fermentação da cana-de-açúcar, visando a maior sustentabilidade do processo a reação de esterificação foi conduzida utilizando como catalisador a lipase Eversa® Transform 2.0, uma formulação solúvel de lipase de *Thermomyces lanuginosus* expressa em *Aspergillus oryzae*, imobilizada em partículas de poli(estireno-divinilbenzeno) pelo mecanismo de ativação interfacial.

Este estudo teve início com a produção sustentável de ésteres advindos do óleo residual de soja e do óleo fúsel, em meio isento de solvente e utilizando catálise enzimática. O éster com capacidade bioplastificante produzido foi comparado com o plastificante comercial na produção de filmes flexíveis de PVC em suas taxas de migração em diferentes meios, volatilidade, envelhecimento térmico e transparência.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Lipase Eversa® Transform 2.0 (33 mg mL⁻¹ de proteína) e lipase tipo VII de *C. rugosa* foram adquiridas comercialmente da Sigma-Aldrich (St. Louis, 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 e ftalato de dioctila foram também adquiridos da Sigma-Aldrich. Óleo fúsel foi gentilmente adquirido da Raízen Tarumã Ltda. (Tarumã, SP) com a seguinte composição (% m m⁻¹): água (11,6%), etanol (4,2%), propanol (3,9%), butanol (1,1%), álcool isobutílico (11,5%) e isoamílico (67,7%), com massa molecular média de 72,5 g mol⁻¹. O óleo de soja residual, produzido no processamento de batatas fritas, foi coletado do restaurante universitário da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL – MG). Demais materiais de grau analítico foram obtidos da Synth® (São Paulo, SP).

2.2 PRODUÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL

A hidrólise enzimática completa do óleo de soja residual foi conduzida de acordo com a metodologia descrita por Sabi *et al.* (2022): em reator fechado e meio isento de emulsificantes ou tampões, as condições da reação foram otimizadas para o óleo em questão, empregando-se

um meio reacional de 50 g com razão molar óleo/água de 2/5, 3,2 g de lipase de *C. rugosa* por quilograma de meio reacional por ensaio, mantidas em banho termostático com temperatura controlada de 40 °C sob agitação mecânica contínua de 1500 rpm durante 3 h. Os ácidos graxos obtidos foram lavados três vezes com 50 mL de água morna bidestilada, com três horas de intervalo entre as lavagens para a remoção do glicerol, e secos com 20 g de sulfato de sódio anidro, para então serem utilizados na esterificação enzimática.

2.3 PRODUÇÃO DOS ÉSTERES DE ÓLEO FÚSEL POR ESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA

A esterificação dos AGL com óleo fúsel foi conduzida em reator aberto (frasco de Duran com capacidade de 100 mL) contendo 6 g de meio reacional preparados na razão molar AGL:óleo fúsel de 1:2,5 (3,63 g de AGL + 2,37 g de óleo fúsel). O sistema reacional foi mantido em banho termostático com temperatura controlada de 40 °C sob agitação mecânica contínua de 240 rpm por 20 minutos. A reação teve início com a adição de 1,21 g da lipase imobilizada (correspondente a uma concentração de 5 mg de proteína por grama de meio reacional). Aliquotas de 0,1 mL foram periodicamente retiradas do meio reacional e diluídas em etanol a 70% m.m⁻¹ para a quantificação do ácido carboxílico residual por titulação ácido-base com solução de NaOH (35 mmol L⁻¹) e fenolftaleína como indicador. A conversão foi determinada de acordo com a Eq. (1) (MIGUEL JÚNIOR et al., 2022):

$$Y(\%) = \left(\frac{FFAs_0 - FFAs_t}{FFAs_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que: Y(%) é a porcentagem total de conversão de ácidos graxos livres em ésteres e FFAs₀ e FFAs_t são as concentrações do ácido inicial e final no meio reacional (mmol.L⁻¹), respectivamente.

Após obtenção da conversão máxima, o produto foi separado do biocatalisador presente no frasco de Duran utilizando-se uma micropipeta de 1000 µL, o produto foi lavado três vezes com 100 mL de água bidestilada, com três horas de intervalo entre as lavagens, e seco em estufa a 70 °C por 48 h.

2.4 PRODUÇÃO DOS FILMES FLEXÍVEIS DE PVC PELO MÉTODO CASTING

Os filmes de PVC foram produzidos em três ensaios diferentes seguindo a metodologia

proposta por Patil e Jena (2021): Sem presença de plastificante, com plastificante comercial (ftalato) e com o bioplastificante (ésteres de óleo fúsel). Para a produção dos filmes de PVC foram usados, por filme, 0,4 g do PVC em pó dissolvido em 9 mL de tetraidrofurano (THF), nos ensaios com presença dos plastificantes, tanto comercial quanto o éster, o aditivo foi adicionado em proporção de 40% de massa em relação a massa de PVC, proporção média para a fabricação de filmes plásticos industriais. Os plastificantes e o THF foram misturados em frascos de Duran com capacidade de 100 mL, o PVC em pó foi despejado lentamente e a mistura foi mantida sob agitação mecânica suave durante 10 minutos. 9 mL do meio foi vertido em placas de Petri com 9cm de diâmetro, as placas permaneceram fechadas, com apenas uma fresta para a saída do solvente, durante 72 h em temperatura de 30 °C para a evaporação lenta e homogênea do solvente.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVC:

2.5.1 Volatilidade e envelhecimento

No ensaio de volatilidade foram recortados, da região central do filme, quadrados de 25 mm de largura, 25 mm de comprimento e 1 mm de altura. As amostras foram pesadas e levadas a estufa a temperatura de 80 °C por 24 h, decorrido o tempo, os filmes foram retirados da estufa, resfriados e novamente pesados. A porcentagem de perda de massa foi calculada de acordo com a Eq (2) (QIAN *et al.*, 2024):

$$m_p = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Em que: m_p é a porcentagem de massa perdida pelo filme, m_i e m_f são as massas inicial e final do filme, respectivamente.

No ensaio de envelhecimento foram recortados pedaços do filme de PVC de 20 mm de largura, 20 mm de comprimento e 1 mm de altura. As amostras foram levadas a estufa a 180 °C, temperatura capaz de causar a degradação térmica das interações entre a matriz polimérica e o aditivo, e fotografadas periodicamente para registrar a alteração na coloração dos filmes segundo Huang *et al.* (2024).

2.5.2 Migração

Os testes de migração foram conduzidos segundo a metodologia de Patil e Jena (2021):

os filmes de PVC foram cortados ao meio, individualmente pesados, colocados em frasco de Duran com capacidade de 100 mL e submersos em 100 mL de uma entre 3 soluções: água bidestilada, solução de ácido acético a 30% ou solução de etanol 70% em triplicata. Os frascos foram fechados e levados a banho termostático a 25 °C durante 72 horas, após esse tempo, os filmes foram levados a estufa a 35 °C durante 24 horas e pesados a fim de determinar a variação de massa.

2.5.3 Transparência

Para os ensaios de transparência uma tira de 1 cm de comprimento e 50 mm de largura foi retirada da região central do filme e inserida em espectrofotômetro UV-Vis, previamente zerado sem que houvesse material na cubeta, para a medida de sua absorbância a 600 nm. A transmitância do filme foi determinada de acordo com a lei de Lambert-Beer Eq. (3):

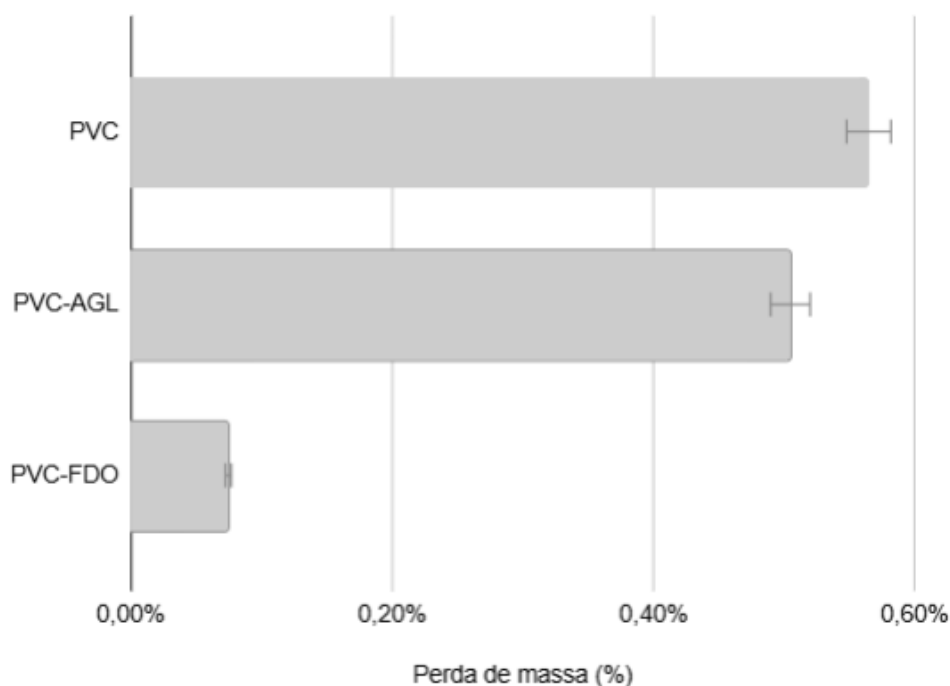
$$A = -\log T \quad (3)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 VOLATILIDADE E ENVELHECIMENTO

O teste de volatilidade avalia a quantidade de massa perdida pela cadeia polimérica na devido a volatilização do cloro presente na cadeia na forma de gás cloro (Cl_2) com o aumento da temperatura, a fim de avaliar a sustentabilidade do material (QUIAN *et al.*, 2024). Os dados de volatilização do filme de PVC puro e dos filmes de PVC tratados com plastificantes (bioplastificante – AGL e ftalato – FDO) após 24 horas em estufa a 80 °C podem ser observados na Figura 10.

Figura 10. Teste de volatilidade dos filmes flexíveis de PVC contendo Bioplastificante (PVC-AGL), Plastificante comercial (PVC-FDO) e PVC puro.

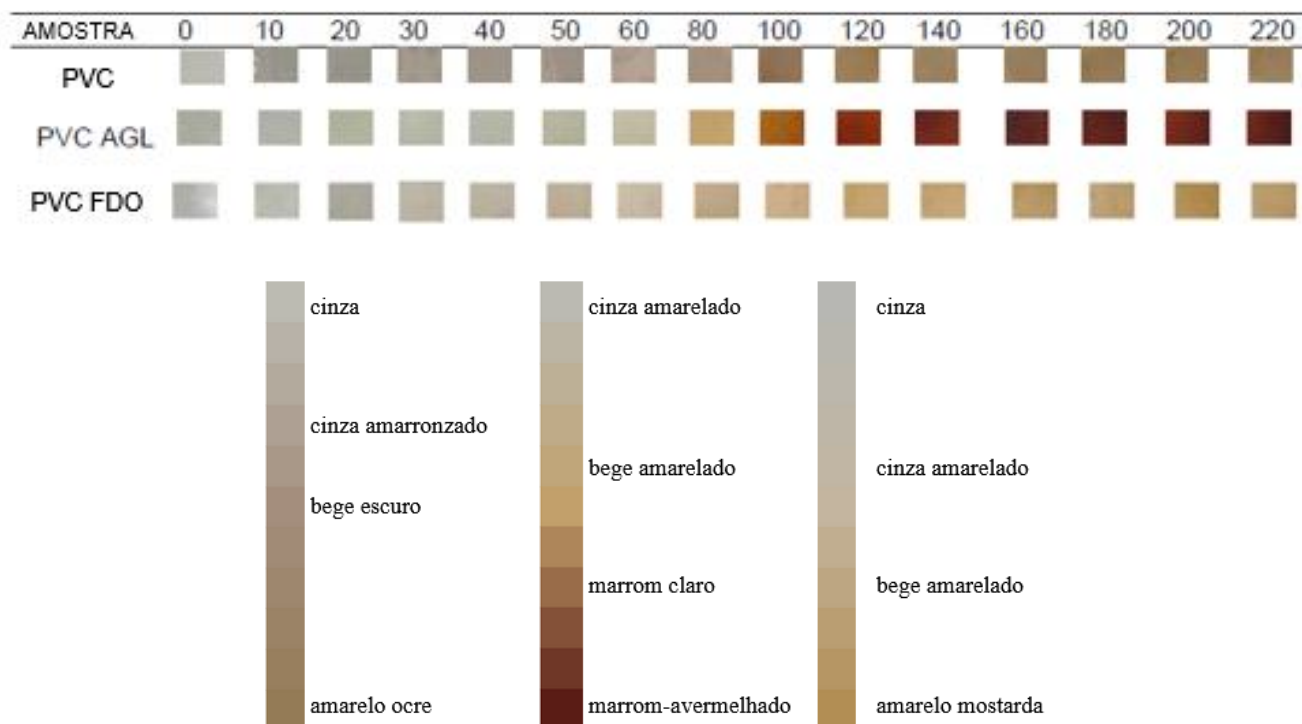


Fonte: do autor (2025)

O PVC puro apresentou uma perda de massa de 0,57% devido à liberação de moléculas de Cl_2 da cadeia polimérica por conta do aumento de temperatura. Com a adição do plastificante comercial (PVC-FDO), essa perda foi reduzida para 0,08%, indicando seu efeito termoestabilizador na matriz polimérica do PVC (QUIAN *et al.*, 2024). Com a adição do bioplastificante (PVC-AGL) houve uma perda de massa de 0,51%, uma redução em comparação com o PVC puro, mas um resultado pouco expressivo frente ao plastificante comercial. A baixa redução na perda de massa com o aumento da temperatura indica que o bioplastificante sintetizado não apresenta efeito termoestabilizador significativo sobre o PVC (GAO *et al.*, 2025).

Outro tipo de análise térmica pode ser realizado através do teste de envelhecimento, através do qual é possível estimar o tempo de degradação natural dos filmes plásticos através de um estudo de degradação térmica forçada. A Figura 11 traz os resultados deste teste:

Figura 11. Teste de envelhecimento dos filmes de PVC puro e com adição de plastificante comercial (PVC-FDO) e bioplastificante (PVC-AGL) ao longo de 220 minutos a 180°C e escala de cores



Fonte: do autor (2025)

Inicialmente as três amostras se mantiveram estáveis, com cerca de 20 minutos de teste as amostras de PVC e PVC-FDO os filmes iniciaram um processo de borbulhamento, que também ocorreu com o PVC-AGL aos 40 minutos, tal fenômeno ocorre devido a liberação de moléculas de HCl da matriz polimérica para o meio.

De acordo com a literatura, filmes flexíveis de PVC puro tendem a adquirir uma coloração preta entre 40 e 60 minutos de envelhecimento térmico (HUANG *et al.*, 2024) devido a liberação de átomos de cloro e hidrogênio da matriz polimérica, que, para se manter estável, formam ligações duplas que são oxidadas logo em seguida. O PVC puro analisado neste estudo não apresentou esse comportamento, 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).

Os filmes de PVC e PVC-FDO apresentam mudança notável em sua coloração a partir dos 60 minutos, já para o PVC-AGL essa mudança acontece nos 80 minutos. Essa alteração na coloração indica que houve a degradação térmica das ligações éster e consequente formação de

insaturações na matriz polimérica do PVC. Apesar desse resultado inicialmente promissor, aos 100 minutos o filme de PVC-AGL assumiu uma coloração avermelhada que se intensificou gradualmente até atingir uma coloração marrom-avermelhada em 160 minutos, indicando estágio de degradação térmica avançado, nenhum dos outros dois ensaios apresentaram essa coloração, sendo o máximo atingido uma coloração amarelo ocre pelo PVC aos 160 minutos. Isso indica menor resistência do bioplastificante ao envelhecimento térmico, provavelmente, ligado a incompatibilidade do bioplastificante à matriz polimérica.

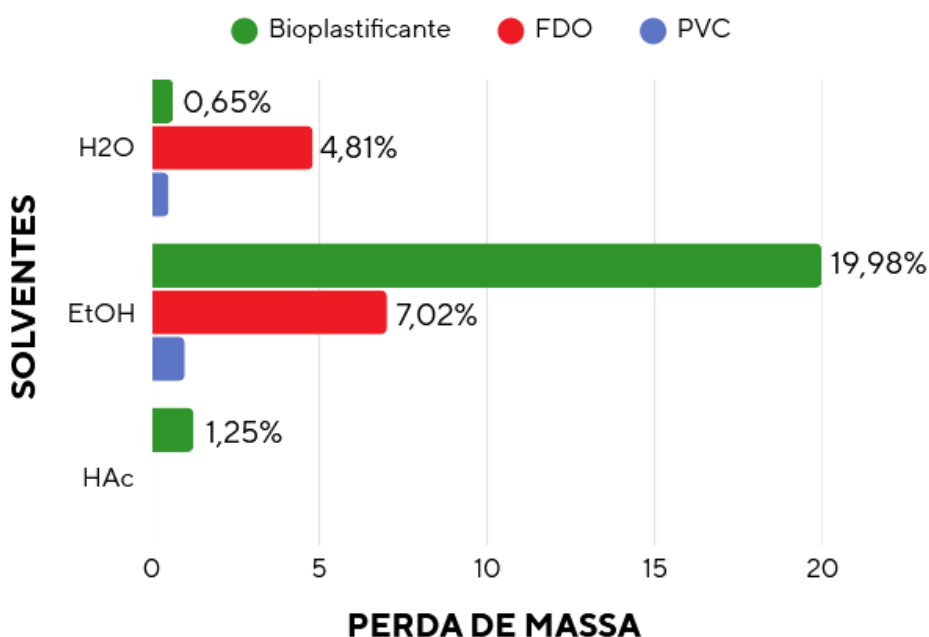
O filme PVC-FDO apresentou o melhor desempenho no teste de envelhecimento quando comparado aos demais, evidenciado pela manutenção de um tom amarelo mostarda do filme aos 220 minutos, devido à alta compatibilidade e maior número de interação do FDO com a matriz polimérica do PVC (MA *et al.*, 2020).

3.2 TESTES DE MIGRAÇÃO

As três soluções, definidas de acordo com o regulamento técnico da ANVISA e Mercosul para os testes de embalagens destinadas a aplicação em alimentos, visam simular alimentos aquosos não-ácidos, aquosos ácidos e alcoólicos (ANVISA, 2010).

O ensaio de migração foi realizado com os filmes de PVC-AGL e comparado com estudos anteriores do grupo de pesquisa, nos quais foi relatado que o PVC puro apresenta menos de 1% de perda de massa durante os testes de migração em etanol 70% e água (SABI *et al.*, 2025), indicando que as perdas de massa sofridas neste estudo ocorreram devido à migração dos plastificantes. De acordo com a Figura 12, é possível observar que a maior taxa de migração, 19,98%, ocorre na solução de etanol, devido à natureza orgânica deste solvente que o permite penetrar na matriz polimérica do PVC por meio de um processo de difusão (MILLOT *et al.*, 2024), além disso, a taxa de difusão de álcoois na matriz polimérica aumenta quanto menos carbonos houver na cadeia, portanto, por ser um álcool de cadeia pequena, o etanol tem a difusão favorecida, o que acarreta em maior exsudação do bioplastificante (WYPYNCH, 2004). Tal interação é responsável por aumentar a solubilidade do agente plastificante, o que facilita sua liberação da matriz polimérica.

Figura 12. Teste de migração dos filmes de PVC utilizando como bioplastificante os ésteres de óleo fúsel em Água (H₂O), Etanol (EtOH) e Ácido acético (HAc).



Fonte: do autor (2025), adaptada de Sabi et al., 2025

A taxa de migração para água foi inferior a 1% (0,65%) o que indica alta interação do bioplastificante com a matriz polimérica, já a taxa de migração para o ácido acético foi de 1,25%. Todos os solventes utilizados apresentam o mesmo mecanismo que leva a migração dos plastificantes: devido a natureza orgânica tanto dos solventes quanto dos plastificantes, há interação entre as moléculas, levando a remoção dos aditivos da matriz polimérica para o solvente. Entretanto, tanto a água quanto o ácido interagiram menos com as cadeias do bioplastificante e, por isso, foram menos eficazes em sua remoção

Estudos anteriores do grupo (SABI *et al.*, 2025) permitem comparar a migração entre o bioplastificante e os ftalatos. É possível observar que, em ensaios conduzidos nas mesmas condições, o FDO possui maior migração na água em comparação ao bioplastificante, apresentando uma perda de massa de 4,81%, entretanto, no ensaio com etanol sua difusão é menor, apresentando perda de massa de 7,02% frente aos 19,98% do bioplastificante.

A baixa resistência à migração em etanol, tanto do FDO quanto do bioplastificante, pode ser explicada devido à natureza orgânica desses compostos e indica a formação de uma região interfacial hidratada ao redor do plastificante capaz de restringir sua interação com a matriz polimérica do PVC. A maior resistência à migração na água e ácido é um fator a ser avaliado para viabilizar a utilização do éster como plastificante secundário. A ANVISA define limites de

migração para produtos capazes de sofrer migração que entrarão em contato com embalagens de alimentos em mg/dm² utilizando para o cálculo da migração por área a equação:

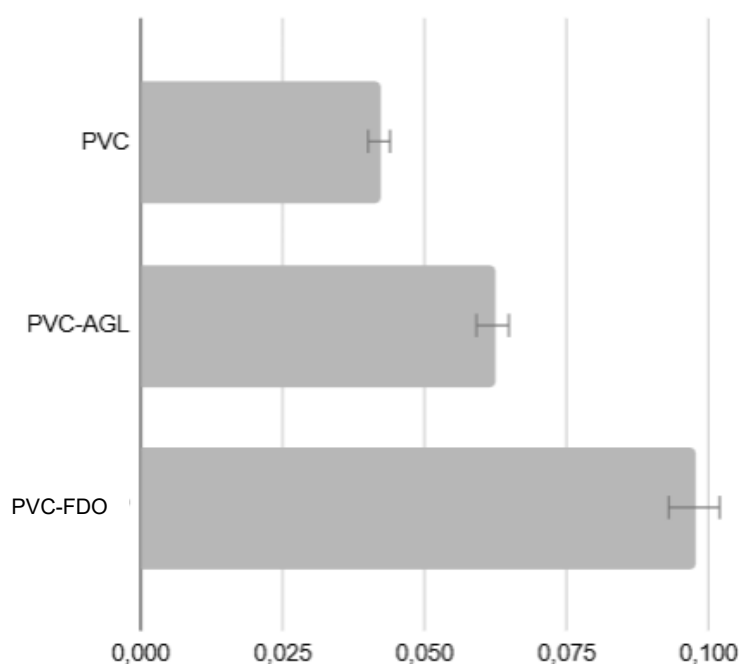
$$Q' = \frac{R'}{A}$$

Onde Q' é a migração total, em mg/dm², R' é a massa do resíduo corrigido, em mg e A área total de contato entre a amostra e o solvente, em dm². Foi calculada uma área de 3,18dm² para todos os semicírculos, uma vez que todos eles sofreram polimerização em placas de Petri de mesma circunferência. Com base nesses cálculos, foi possível obter que as migrações para água, etanol e ácido acético do bioplastificante foram de, respectivamente: 0,3563 mg/dm², 16,3941 mg/dm² e 1,1635 mg/dm².

3.3 TESTE DE TRANSPARÊNCIA

A ANVISA define limites de transparência necessários para a aplicação de filmes plásticos como embalagens de alimentos, portanto a utilização como embalagem alimentícia, padrões ópticos como a transparência do filme são parâmetros importantes a serem avaliados. É possível observar na Figura 13 a comparação entre as absorbâncias dos filmes de PVC produzidos

Figura 13. Transmitância a 600nm dos filmes flexíveis de PVC contendo Bioplastificante (PVC-AGL), Plastificante comercial (PVC-FDO) e PVC puro.



Fonte: do autor (2025)

Os valores percentuais de transmitância, calculados a partir dos valores obtidos da absorvância, foram utilizados para demonstrar a transparência dos filmes produzidos.

O filme de PVC puro obteve o melhor resultado de transmitância, atingindo 90,78%, isso se deve ao fato de não contar com nenhum outro aditivo, o que acarreta uma menor quantidade de moléculas dispersas na matriz polimérica e, portanto, menor dispersão de luz. O segundo melhor resultado foi o do PVC-AGL com 86,7% seguido do PVC-FDO com 79,89%. A alta transmitância obtida indica que houve uma boa incorporação do plastificante comercial e do bioplastificante com a matriz polimérica.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo indicam que o bioplastificante sintetizado apresentou desempenho igual ou superior ao plastificante comercial nos ensaios de transparência e em relação a migração em solvente como a água. No entanto, nos ensaios de migração em etanol, volatilidade e envelhecimento térmico, o seu desempenho foi inferior. Esse desempenho inferior se deve ao fato da mistura de ésteres produzida não ter sido capaz de realizar tantas interações com a matriz polimérica quanto o plastificante comercial, portanto, esse bioplastificante não se apresenta adequado para utilização como plastificante primário junto do PVC.

Sua aplicação como plastificante secundário pode ser considerada promissora, uma vez que parte dos resultados foram positivos e denotam compatibilidade estrutural com a cadeia do PVC, entretanto, mais testes são necessários para avaliar a compatibilidade do bioplastificante com outros aditivos e seu desempenho conjunto.

Além disso, é possível realizar a modificação química da cadeia carbônica do éster, por meio de diferentes reações, como a epoxidação, capaz de converter as insaturações da cadeia do éster em funções epóxi, aumentando a quantidade de oxigênio presentes na cadeia e, portanto, o número de interações que ele é capaz de realizar com a matriz polimérica, aumentando também a sua eficácia.

Apesar das limitações observadas, especialmente devido às propriedades térmicas do bioplastificante, este trabalho representa um avanço no campo da pesquisa oleoquímica, tendo produzido um composto de alto potencial utilizando apenas matéria prima residual, meio isento de solvente e rotas catalíticas enzimáticas. A abordagem do presente estudo contribui para o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis na indústria de plastificantes.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Presente estudo demonstrou a síntese sustentável e otimizada de ésteres de óleo fúsel, produto de alto valor agregado e grande interesse técnico e industrial, a partir de uma mistura de ácidos graxos advinda do óleo residual de fritura e óleo fúsel, ambos resíduos agroindustriais, por meio da esterificação enzimática em sistema isento de solventes. A abordagem adotada apresenta uma rota mais sustentável e ecológica para a produção de ésteres de interesse industrial a partir da valorização de resíduos agroindustriais.

O biocatalisador proposto (lipase imobilizada em suporte PVB) foi utilizado com sucesso, apresentando uma carga de proteína imobilizada de $33,1 \pm 2,4 \text{ mg.g}^{-1}$ de suporte, seguindo um protocolo de imobilização simples e de bom custo-benefício. O biocatalisador apresentou alta estabilidade operacional, mantendo 85% de sua atividade original após 20 bateladas de reuso. O processo de otimização das reações de esterificação foi realizado de acordo com delineamento central rotacional composto (CCRD) para obtenção das condições ótimas de operação, a fim de alcançar máxima conversão em ésteres em 15 minutos, sendo essas condições: 40 °C, 21% m.m⁻¹ de biocatalisador imobilizado e razão molar AGL:OF de 1:2,5. Nas condições supracitadas, foi obtida conversão máxima de $92,52 \pm 2,41\%$, confirmando-se a conversão das matérias primas em ésteres através de espectros de RMN (1H e 13C), os ésteres produzidos apresentaram estabilidade térmica elevada até 200 °C, além de se manter fluido em ampla faixa de temperatura.

A reação de esterificação otimizada foi aplicada em demais óleos: soja, canola, milho e mamona refinados e óleo bruto da polpa da macaúba afim de analisar a especificidade do biocatalisador. Todos apresentaram resultados melhores na conversão quando a reação ocorreu utilizando-se o biocatalisador imobilizado, com exceção do ensaio dos estolídeos, teste que dispensava o uso de óleo fúsel e que, portanto, era muito viscoso, impossibilitando a reação de esterificação. Entretanto, o biocatalisador apresentou uma especificidade ampla, sendo capaz de atingir conversão máxima de 93,5% na catálise da esterificação do óleo de macaúba, comprovando a possibilidade de utilização do mesmo delineamento para óleos com diferentes perfis de ácidos graxos.

Os ésteres foram aplicados como bioplastificantes na criação de filmes flexíveis de PVC, nos quais seu desempenho foi insatisfatório nos testes de volatilidade, envelhecimento e migração em etanol, embora tenha tido resultados positivos nos testes de transparência, migração em água e em ácido acético. Isso comprova que o éster é capaz de realizar interações com a cadeia carbônica do polímero, o que permite sua utilização como plastificante, no

entanto, é necessário aumentar o número de interações realizadas, para isso, sugere-se a transformação química da cadeia do éster através de reações como a epoxidação, através da qual as insaturações da cadeia seriam convertidas em grupos epóxi, aumentando a quantidade de átomos de oxigênio presentes na cadeia e favorecendo a interação do produto com o polímero.

Portanto, encoraja-se a continuidade do trabalho de duas formas: a obtenção de ésteres de óleo fúsel a partir da utilização de diferentes ácidos graxos de acordo com o proposto pelo delineamento original realizado para o óleo residual de fritura e caracterização dos mesmos para diferentes aplicações, e também a transformação química do éster obtido por meio de epoxidação e utilização com bioplastificante, afim de atestar se a alteração na cadeia é capaz de melhorar suas propriedades plastificantes. Demais estudos acerca do tema podem expandir as oportunidades de utilização da Eversa® Transform 2.0 em processos oleoquímicos e permitir a utilização de seus produtos em diversas áreas.

4 REFERÊNCIAS

ABDULMALEK, Saadiah A.; YAN, Yunjun. Recent developments of lipase immobilization technology and application of immobilized lipase mixtures for biodiesel production. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, n. 4, p. 1062-1094, 2022.

ABIOVE. Números fechados confirmam recordes na soja em 2023. Disponível em: <https://abiove.org.br/numeros-fechados-pela-abiove-confirmam-recordes-na-soja-em-2023/#:~:text=As%20proje%C3%A7%C3%B5es%20da%20ABIOVE%20para,produ%C3%A7%C3%A3o%20do%20%C3%B3leo%20de%20soja>. Acesso em: 06 de ago. de 2024

AHMAD, Tausif; GURIA, Chandan. Progress in the modification of polyvinyl chloride (PVC) membranes: A performance review for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 45, p. 102466, 2022.

AKTER, Sharmin *et al.* Effect of Bio-Based Plasticizers From Modified Vegetable Oils in a New Formulation of PVC Materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 142, n. 9, p. e56527, 2025.

ALHANISH, Atika; ABU GHALIA, Mustafa. Developments of biobased plasticizers for compostable polymers in the green packaging applications: A review. **Biotechnology Progress**, v. 37, n. 6, p. e3210, 2021.

ALI, Imdad *et al.* Enhancing the Electro-Stimulation Performance of Polyvinyl Chloride Matrix With Nanofillers: A Comprehensive Review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 36, n. 4, p. e70165, 2025.

ALI, Sajid *et al.* The recent advances in the utility of microbial lipases: A review. **Microorganisms**, v. 11, n. 2, p. 510, 2023.

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Resolução da diretoria colegiada RDC nº 326, de 3 de dez. de 2019. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 04 de dez. de 2019.

ANWER, Mohammed Basil *et al.* Optimizing PVC photostability and UV blocking capability through nanoparticles incorporation: A comprehensive review. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, 2024.

BEACH, Evan S. *et al.* Plastics additives and green chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1611–1624, 2013.

BIERMANN, Ursula *et al.* Fatty acids and their derivatives as renewable platform molecules for the chemical industry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 60, n. 37, p. 20144–20165, 2021.

BÔAS, Renata N. Vilas *et al.* Batch and continuous production of biolubricant from fusel oil and oleic acid: Lipase screening, reactor system development, and reaction optimization. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 168, p. 108568, 2021.

BOCQUÉ, Maëva *et al.* Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 11–33, 2016.

BOLINA, Iara CA; GOMES, Raphael AB; MENDES, Adriano A. Biolubricant production from several oleaginous feedstocks using lipases as catalysts: Current scenario and future perspectives. **BioEnergy Research**, v. 14, n. 4, p. 1039–1057, 2021.

BOLIVAR, Juan M.; WOODLEY, John M.; FERNANDEZ-LAFUENTE, Roberto. Is enzyme immobilization a mature discipline? Some critical considerations to capitalize on the benefits of immobilization. **Chemical Society Reviews**, v. 51, n. 15, p. 6251–6290, 2022.

BORNSCHEUER, Uwe T. *et al.* Engineering the third wave of biocatalysis. **Nature**, v. 485, n. 7397, p. 185–194, 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada – RDC Nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. Disponível em: https://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2018/rdc0222_28_03_2018.pdf. Acesso em: 16 mar. 2026.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Casa Civil, Subchefia para assuntos jurídicos. LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010. Brasília, 2010.

BRYDSON, John Andrew. **Brydson's plastics materials**. Elsevier Butterworth-Heinemann,

2017.

BULLER, R. *et al.* From nature to industry: Harnessing enzymes for biocatalysis. **Science**, v. 382, n. 6673, p. eadh8615, 2023.

BURGOS-ACEVES, Mario Alberto; ABO-AL-ELA, Haitham G.; FAGGIO, Caterina. Impact of phthalates and bisphenols plasticizers on haemocyte immune function of aquatic invertebrates: A review on physiological, biochemical, and genomic aspects. **Journal of hazardous materials**, v. 419, p. 126426, 2021.

CAICHO-CARANQUI, Jhonny *et al.* Towards sustainable bioplasticizers from biomass to polymers applications: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, p. e01194, 2024.

CALVANO, Cosima Damiana *et al.* Extensive literature review on plasticisers. **EFSA Supporting Publications**, v. 20, n. 4, p. 7988E, 2023.

CAMPISI, Luca; LA MOTTA, Concettina; NAPIERSKA, Dorota. Polyvinyl chloride (PVC), its additives, microplastic and human health: Unresolved and emerging issues. **Science of The Total Environment**, v. 960, p. 178276, 2025.

CARVALHO, Wagner CA *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 and Bioenergy**, v. 155, p. 106302, 2021.

CÁSSIO, Fernanda; BATISTA, Daniela; PRADHAN, Arunava. Plastic interactions with pollutants and consequences to aquatic ecosystems: what we know and what we do not know. **Biomolecules**, v. 12, n. 6, p. 798, 2022.

CHANG, Wei-Hsiang *et al.* The effects of phthalate ester exposure on human health: A review. **Science of the total environment**, v. 786, p. 147371, 2021.

CHEN, Gang *et al.* Rebuilding the lid region from conformational and dynamic features to engineering applications of lipase in foods: Current status and future prospects. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 21, n. 3, p. 2688-2714, 2022.

CHEN, Shaoqin; HU, Yun Hang. Chemical recycling of plastic wastes with alkaline earth metal oxides: A review. **Science of The Total Environment**, v. 905, p. 167251, 2023.

CHEN, Yi *et al.* Methods for determination of plasticizer migration from polyvinyl chloride synthetic materials: a mini review. **Journal of Leather Science and Engineering**, v. 4, n. 1, p. 8, 2022.

CHOUDHURY, Payel; BHUNIA, Biswanath. Industrial application of lipase: a review. **Biopharm J**, v. 1, n. 2, p. 41-47, 2015.

CHOWDHURY, Ratul; MARANAS, Costas D. From directed evolution to computational enzyme engineering—a review. **AIChE Journal**, v. 66, n. 3, p. e16847, 2020.

ČTVERÁČKOVÁ, Lucie *et al.* Structure-dependent effects of phthalates on intercellular and intracellular communication in liver oval cells. **International journal of molecular sciences**, v. 21, n. 17, p. 6069, 2020.

CZOGAŁA, Joanna; PANKALLA, Ewa; TURCZYN, Roman. Recent attempts in the design of efficient PVC plasticizers with reduced migration. **Materials**, v. 14, n. 4, p. 844, 2021.

DA COSTA, Júlia Moraes *et al.* Occurrence of phthalates in different food matrices: A systematic review of the main sources of contamination and potential risks. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 22, n. 3, p. 2043-2080, 2023.

DANIELS, Paul H. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. **Journal of vinyl and additive technology**, v. 15, n. 4, p. 219-223, 2009.

DAVIES, Gideon; HENRISSAT, Bernard. Structures and mechanisms of glycosyl hydrolases. **Structure**, v. 3, n. 9, p. 853-859, 1995.

DE LIMA, Livia Padilha *et al.* From waste to raw chemicals: Catalytic transformation of fusel oil by mixed metal oxides. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 351, p. 123985, 2024.

DI PIETRO, Maria Enrica; MANNU, Alberto; MELE, Andrea. NMR determination of free fatty acids in vegetable oils. **Processes**, v. 8, n. 4, p. 410, 2020.

DOGAN, Battal; YESILYURT, Murat Kadir; ATAĞ, Nisa Nur. An overview concerning the utilization of fusel oil as an alternative fuel in the engine applications. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering**,

p. 09544089241228940, 2024.

DONG, Xue *et al.* Novel biologically derived tartaric acid plasticizer: Synthesis and application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 47, p. e54707, 2023.

DOS SANTOS, Kaiany Moreira et al. Enhanced biodiesel production with Eversa Transform 2.0 lipase on magnetic nanoparticles. **Langmuir**, v. 40, n. 51, p. 26835-26851, 2024.

EHTIATI, Sajad; KHATAMI, Seyyed Hossein. Lipase: Recombinant Production Methods, Origins, and Industrial Uses. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, 2025.

ELGHARBAWY, Abdallah. Poly vinyl chloride additives and applications-a review. **Journal of Risk Analysis and Crisis Response**, v. 12, n. 3, 2022.

EPA. Emergency Response, Oil Spills Prevention and Preparedness Regulations-Vegetable Oils and Animal Fats. Estados Unidos da América, 2015. Disponível em: <http://www.epa.gov/emergency-response/vegetable-oils-and-animal-fats>. Acesso em: 04 de out. de 2024.

EPA. **Risk management for phthalates**. Estados Unidos da América, 2024. Disponível em: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/risk-management-phthalates>. Acesso em: 18 de mar. de 2025.

ESLAMI, Zahra *et al.* A review of the effect of plasticizers on the physical and mechanical properties of alginate-based films. **Molecules**, v. 28, n. 18, p. 6637, 2023.

EUR-LEX. **Regulamento (UE) 2018/2005 da Comissão, de 17 de dezembro de 2018**. Parlamento Europeu, 2018. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:32018R2005&qid=1623778793419>. Acesso em: 18 de mar. de 2025.

FACIN, Bruno R. et al. Strategies for the immobilization of Eversa® Transform 2.0 lipase and application for phospholipid synthesis. **Catalysts**, v. 11, n. 10, p. 1236, 2021.

FATIMA, Samar et al. Microbial lipase production: A deep insight into the recent advances of lipase production and purification techniques. **Biotechnology and applied biochemistry**, v. 68, n. 3, p. 445-458, 2021.

FERNANDEZ-LAFUENTE, Roberto *et al.* Immobilization of lipases by selective adsorption on hydrophobic supports. **Chemistry and physics of lipids**, v. 93, n. 1-2, p. 185-197, 1998.

FOO, Wei Han *et al.* Recent advances in the conversion of waste cooking oil into value-added products: A review. **Fuel**, v. 324, p. 124539, 2022.

FRAZÃO, Fabiana Frazão *et al.* Scientific prospecting of lignocellulosic and inorganic supports used to immobilize *Candida rugosa* lipase in the biodiesel production process. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 7, n. 3, p. e71549-e71549, 2024.

GANDHI, Neena N. *et al.* Lipase-catalyzed esterification. **Catalysis Reviews**, v. 42, n. 4, p. 439-480, 2000.

GAO, Chuanhui *et al.* Structure design, performance simulation and plasticizing properties of bio-based copolyesters plasticizer on PVC. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 11, p. 4651-4661, 2022.

GODWIN, Allen D. Plasticizers. In: **Applied plastics engineering handbook**. William Andrew Publishing, 2024. p. 595-618.

GOG, Adriana *et al.* Biodiesel production using enzymatic transesterification—current state and perspectives. **Renewable energy**, v. 39, n. 1, p. 10-16, 2012.

GUIMARÃES, José Renato *et al.* A hydroesterification reaction system to produce octyl esters using degummed soybean oil as substrate: Combining reusable free and immobilized lipases. **Fuel**, v. 368, p. 131609, 2024.

GUTARRA, Melissa LE *et al.* Production of an acidic and thermostable lipase of the mesophilic fungus *Penicillium simplicissimum* by solid-state fermentation. **Bioresource technology**, v. 100, n. 21, p. 5249-5254, 2009.

HAN, Yu; WENG, Yunxuan; ZHANG, Caili. Development of biobased plasticizers with synergistic effects of plasticization, thermal stabilization, and migration resistance: a review. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 30, n. 1, p. 26-43, 2024.

HSISSOU, Rachid *et al.* Polymer composite materials: A comprehensive review. **Composite structures**, v. 262, p. 113640, 2021.

INMETRO, Instituto Nacional De Metrologia, Qualidade E Tecnologia. Portaria nº 217 de 18 de jun. de 2020. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 de jun. de 2020.

INTITUTO DO PVC. O PVC é um plástico com características únicas. São Paulo, [ca. 2020]. Disponível em: <https://pvc.org.br/o-que-e-pvc/>. Acesso em: 05 de ago. de 2024.

ISAAC, Rimal. Bioplasticizers: physico-chemical nature, properties, and resources. In: **Sustainable Fillers/Plasticizers for Polymer Composites**. Elsevier Science Ltd, 2025. p. 165-183.

JADHAV, Harsh B.; ANNAPURE, Uday S. Triglycerides of medium-chain fatty acids: A concise review. **Journal of food science and technology**, v. 60, n. 8, p. 2143-2152, 2023.

JOHNSON, Scott M. *et al.* PNPLA3 is a triglyceride lipase that mobilizes polyunsaturated fatty acids to facilitate hepatic secretion of large-sized very low-density lipoprotein. **Nature communications**, v. 15, n. 1, p. 4847, 2024.

JUNG, Joeun *et al.* Uses and occurrences of five major alternative plasticizers, and their exposure and related endocrine outcomes in humans: A systematic review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 54, n. 16, p. 1165-1194, 2024.

KHAN, Mohammad Rafiq. Immobilized enzymes: a comprehensive review. **Bulletin of the National Research Centre**, v. 45, p. 1-13, 2021.

KIM, Byung Hee; HWANG, Jihyun; AKOH, Casimir C. Liquid microbial lipase—recent applications and expanded use through immobilization. **Current Opinion in Food Science**, v. 50, p. 100987, 2023.

KUMAR, Amit *et al.* Valorization of used cooking oil: challenges, current developments, life cycle assessment and future prospects. **Discover Sustainability**, v. 6, n. 1, p. 1-31, 2025.

KUMAR, Ashish *et al.* Industrial applications of fungal lipases: a review. **Frontiers in Microbiology**, v. 14, p. 1142536, 2023.

KUMAR, Dipesh; BANERJEE, Ayan; SINGH, Bhaskar. Biocatalysis in industrial biodiesel and bioethanol production. In: **Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science**. Elsevier, 2021. p. 1-28.

KUMAR, Sudheer. Recent developments of biobased plasticizers and their effect on mechanical and thermal properties of poly (vinyl chloride): a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 27, p. 11659-11672, 2019.

KUMAR, Vikas *et al.* Micro-and nano-plastics (MNPs) as emerging pollutant in ground water: Environmental impact, potential risks, limitations and way forward towards sustainable management. **Chemical Engineering Journal**, v. 459, p. 141568, 2023.

LEE, Yee-Ying *et al.* Medium chain triglyceride and medium-and long chain triglyceride: metabolism, production, health impacts and its applications—a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 62, n. 15, p. 4169-4185, 2022.

LEONI, Claudia *et al.* Determination and risk assessment of phthalates in face masks. An Italian study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 443, p. 130176, 2023.

LEWANDOWSKI, Krzysztof; SKÓRCZEWSKA, Katarzyna. A brief review of poly (vinyl chloride)(PVC) recycling. **Polymers**, v. 14, n. 15, p. 3035, 2022.

LI, Xianxu *et al.* Occurrence, source, ecological risk, and mitigation of phthalates (PAEs) in agricultural soils and the environment: a review. **Environmental Research**, v. 220, p. 115196, 2023.

LIBURDI, Katia; ESTI, Marco. Galacto-oligosaccharide (GOS) synthesis during enzymatic lactose-free Milk production: state of the art and emerging opportunities. **Beverages**, v. 8, n. 2, p. 21, 2022.

LITCHFIELD, Carter. **Analysis of triglycerides**. Elsevier, 2012.

LIU, Dekai *et al.* An efficient plasticizer based on waste cooking oil: Structure and application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 13, p. 50128, 2021.

LIU, Shuai *et al.* Smart chemistry of enzyme immobilization using various support matrices—a review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 190, p. 396-408, 2021.

LONG, Feng *et al.* State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 148, p. 111269, 2021.

MAGHRABY, Yasmin R. *et al.* Enzyme immobilization technologies and industrial

applications. **ACS omega**, v. 8, n. 6, p. 5184-5196, 2023.

MALEKI, B.; TALESH, SS Ashraf; MANSOURI, M. Comparison of catalysts types performance in the generation of sustainable biodiesel via transesterification of various oil sources: A review study. **Materials Today Sustainability**, v. 18, p. 100157, 2022.

MARTÍNEZ, Belén Monje *et al.* Nuevas fuentes biomasa para la producción de bioplastificantes. **Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros**, v. 127, n. 800, 2024.

MASSA, Thainara B. *et al.* Fusel oil: chemical composition and an overview of its potential application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 34, n. 02, p. 153-166, 2023.

MATTOS, Fernanda R. *et al.* Design of a new chemoenzymatic process for producing epoxidized monoalkyl esters from used soybean cooking oil and fusel oil. **Catalysts**, v. 13, n. 3, p. 543, 2023.

MCGRATH, Thomas J. *et al.* Short-and medium-chain chlorinated paraffins in polyvinylchloride and rubber consumer products and toys purchased on the Belgian market. **International journal of environmental research and public health**, v. 18, n. 3, p. 1069, 2021.

MEIJAARD, Erik *et al.* Dietary fats, human nutrition and the environment: balance and sustainability. **Frontiers in Nutrition**, v. 9, p. 878644, 2022.

MENDES, Adriano A. *et al.* Immobilization and stabilization of microbial lipases by multipoint covalent attachment on aldehyde-resin affinity: Application of the biocatalysts in biodiesel synthesis. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 68, n. 1, p. 109-115, 2011.

MENG, Yudong *et al.* The Lord of the chemical rings: Catalytic synthesis of important industrial epoxide compounds. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 765, 2021.

MERINO, Danila *et al.* A second life for fruit and vegetable waste: a review on bioplastic films and coatings for potential food protection applications. **Green Chemistry**, v. 24, n. 12, p. 4703-4727, 2022.

MIGUEL JÚNIOR, José *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**, v. 12, n. 11, p. 1412, 2022.

MILLOT, Meriem Sahnoune et al. Leaching of plasticizers from PVC medical devices: a molecular interpretation of experimental migration data. **Journal of Molecular Liquids**, v. 396, p. 123965, 2024.

MIRSALAMI, Seyed Mehrdad; MIRSALAMI, Mahsa. Evaluation of mesoporous silica particles as a support for lipase immobilization in biodiesel production: Enhanced ethyl ester synthesis from algal oil. **Results in Engineering**, v. 22, p. 102138, 2024.

MNYANGO, Jabulani I.; HLANGOTHI, Shanganyane P. Polyvinyl chloride applications along with methods for managing its end-of-life items: A review. **Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology**, p. 14777606241308652, 2024.

MODRO, Nilson; RODRIGUES, Glauco Oliveira. O impacto do descarte correto do óleo de cozinha. **Revista Prociências**, v. 5, n. 1, p. 103-115, 2022.

MONTEIRO, Rodolpho RC et al. Liquid lipase preparations designed for industrial production of biodiesel. Is it really an optimal solution?. **Renewable Energy**, v. 164, p. 1566-1587, 2021.

MORDOR INTELLIGENCE. Natural Fatty Acids Market. Mordor Intelligence, 2023. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/natural-fatty-acids-market>. Acesso em: 8 de out. de 2024.

MORGAN, Alexander B.; MUKHOPADHYAY, Prithu. A targeted review of bio-derived plasticizers with flame retardant functionality used in PVC. **Journal of Materials Science**, v. 57, n. 14, p. 7155-7172, 2022.

MOSTAFA, Ahmed; SHAABAN, Heba. GC-MS determination of undeclared phthalate esters in commercial fragrances: occurrence, profiles and assessment of carcinogenic and non-carcinogenic risk associated with their consumption among adult consumers. **Molecules**, v. 28, n. 4, p. 1689, 2023.

MUKHTAR, Ahmad *et al.* Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112012, 2022.

MURRU, Elisabetta *et al.* Impact of dietary palmitic acid on lipid metabolism. **Frontiers in Nutrition**, v. 9, p. 861664, 2022.

NAJAFI, Vahid; ABDOLLAHI, Hossein. Internally plasticized PVC by four different green plasticizer compounds. **European Polymer Journal**, v. 128, p. 109620, 2020.

NAKMODE, Deepa *et al.* Fundamental aspects of lipid-based excipients in lipid-based product development. **Pharmaceutics**, v. 14, n. 4, p. 831, 2022.

NEGRETE-BOLAGAY, Daniela; GUERRERO, Víctor H. Opportunities and Challenges in the Application of Bioplastics: Perspectives from Formulation, Processing, and Performance. **Polymers**, v. 16, n. 18, p. 2561, 2024.

NIMBKAR, Shubham *et al.* Medium chain triglycerides (MCT): State-of-the-art on chemistry, synthesis, health benefits and applications in food industry. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 21, n. 2, p. 843-867, 2022.

NORTH, Emily J.; HALDEN, Rolf U. Plastics and environmental health: the road ahead. **Reviews on environmental health**, v. 28, n. 1, p. 1-8, 2013.

NOSAL, Hanna *et al.* Selected fatty acids esters as potential PHB-V bioplasticizers: Effect on mechanical properties of the polymer. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 1, p. 38-53, 2021.

OH, Eunyong; KIM, Baek-hwan; SUHR, Jonghwan. A Trend and Market in Eco-friendly Plasticizers: Review and Prospective. **Composites Research**, v. 35, n. 4, p. 232-241, 2022.

OKURA, Nicole 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**, v. 163, p. 550-561, 2020.

ORTEGA-REQUENA, Salvadora *et al.* Esters in the food and cosmetic industries: an overview of the reactors used in their biocatalytic synthesis. **Materials**, v. 17, n. 1, p. 268, 2024.

ÖZER, Salih; VURAL, Erdinc; ÖZEL, Serkan. Effects of fusel oil use in a thermal coated engine. **Fuel**, v. 306, p. 121716, 2021.

PANDEY, Prashant *et al.* Plastic waste management for sustainable environment: techniques and approaches. **Waste Disposal & Sustainable Energy**, v. 5, n. 2, p. 205-222, 2023.

PARK, Jun-Young; PARK, Kyung-Min. Lipase and its unique selectivity: A mini-

review. **Journal of Chemistry**, v. 2022, n. 1, p. 7609019, 2022.

PASCHOAL, Sirlei Marques *et al.* Métodos de separação e purificação de biodiesel: uma revisão. **Evidencia**, n. 24, p. 3, 2024.

PATIL, Sangram Shamrao; JENA, Hara Mohan. Performance assessment of polyvinyl chloride films plasticized with *Citrullus lanatus* seed oil based novel plasticizer. **Polymer Testing**, v. 101, p. 107271, 2021.

PLÁSTICO INDUSTRIAL. Mercado de PVC para 2024. Expectativa é de crescimento. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/8217-Mercado-de-PVC-para-2024.-Expectativa-e-de-crescimento>. Acesso em: 06 de ago. de 2024.

PONVEL, Kanagasabai Muruganandam *et al.* Immobilization of lipase on surface modified magnetic nanoparticles using alkyl benzenesulfonate. **Korean journal of Chemical engineering**, n. 26, p. 127–130, 2009.

QIAN, Bingfeng *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**, v. 214, p. 113154, 2024.

QUEEN MARY UNIVERSTY OF LONDON. Classification and Nomenclature of Enzymes by the Reactions they Catalyse. **Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (NC-IUBMB)**, 2024. Disponível em: <https://iubmb.qmul.ac.uk/enzyme/rules.html>. Acesso em: 18 de mar. de 2025

RABE, Michael; VERDES, Dorinel; SEEGER, Stefan. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. **Advances in colloid and interface science**, v. 162, n. 1-2, p. 87-106, 2011.

RABELLO, Marcelo; DE PAOLI, Marco-Aurelio. Aditivização de termoplásticos. **São Paulo: Artliber**, p. 357, 2013.

RAJPUT, Chetan V. *et al.* Epoxidized cassia fistula seed oil as bio-based plasticizer for poly (vinyl chloride) soft films. **ACS Applied Polymer Materials**, v. 4, n. 12, p. 8926-8941, 2022.

RANJBARI, Neda *et al.* Improved features of a highly stable protease from *Penaeus vannamei* by immobilization on glutaraldehyde activated graphene oxide nanosheets. **International**

journal of biological macromolecules, v. 130, p. 564-572, 2019.

RATHER, Gulzar Ahmed *et al.* Role of Plasticizers for the Development of Polysaccharide-Based Edible Films. In: **Polysaccharide Based Films for Food Packaging: Fundamentals, Properties and Applications**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. p. 401-417.

RIBEIRO, Tatiane S. *et al.* Influence of Textural Properties of Divinylbenzene Copolymers on the Immobilization of Lipase B from *Candida antarctica*. **Materials Research**, v. 25, p. e20210440, 2022.

RODOLFO JR, Antonio; MEI, Lúcia Helena I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC: a review. **Polímeros**, v. 17, p. 263-275, 2007.

RODRIGUES, Rafael C. *et al.* Immobilization of lipases on hydrophobic supports: immobilization mechanism, advantages, problems, and solutions. *Biotechnology Advances*, v. 37, p. 746–770, Sept. 2019.

RODRÍGUEZ-SALARICHS, Javier *et al.* Versatile lipases from the *Candida rugosa*-like family: A mechanistic insight using computational approaches. **Journal of chemical information and modeling**, v. 61, n. 2, p. 913-920, 2021.

ROSA, J. G. Grande sertão: veredas. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1986.

RUSTAN, Arild C.; DREVON, Christian A. Fatty acids: structures and properties. **Encyclopedia of life sciences**, v. 1, p. 1-7, 2005.

SABI, Guilherme 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**, v. 157, p. 110019, 2022.

SABI, Guilherme J. *et al.* 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. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 292, p. 139233, 2025.

SABI, Guilherme 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**, v. 154, p. 63-74, 2025.

SENGUPTA, Deblina *et al.* Lipase catalyzed production of valuable esters used as biofuels: A review highlighting specificity, selectivity, inhibitions, mechanisms, scale-up, and optimization of yield by ML and statistical techniques. **Next Research**, p. 100216, 2025.

SHUKLA, Ekta; BENDRE, Ameya D.; GAIKWAD, Sushama M. **Hydrolases: the most diverse class of enzymes**. London: IntechOpen, 2022.

SILVA ALMEIDA, Cinthia *et al.* Enhancing Lipase Immobilization via Physical Adsorption: Advancements in Stability, Reusability, and Industrial Applications for Sustainable Biotechnological Processes. **ACS omega**, v. 9, n. 47, p. 46698-46732, 2024.

SKELLY, Patrick W.; LI, Longbo; BRASLAU, Rebecca. Internal plasticization of PVC. **Polymer Reviews**, v. 62, n. 3, p. 485-528, 2022.

SKJOLD-JØRGENSEN, Jakob *et al.* Altering the activation mechanism in *Thermomyces lanuginosus* lipase. **Biochemistry**, v. 53, n. 25, p. 4152-4160, 2014.

STOLP, Lucas J.; GRONLUND, Patrick J.; KODALI, Dharma R. Soybean oil fatty acid ester estolides as potential plasticizers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, n. 6, p. 727-738, 2019.

SUDAN, Ambika *et al.* Impact of water pollution & perspective techniques to mitigate it: An overview. **Handbook of water pollution**, p. 29-64, 2024.

SUSLICK, Kenneth S. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. **J. Wiley & Sons: New York**, v. 26, p. 517-541, 1998.

TAHA, Maha A.; ALI, Obed; WEIS, Musa M. Fusel oil as a fuel additive with gasoline to operate spark ignition engine, a comparative review. **NTU Journal of Engineering and Technology**, v. 1, n. 1, p. 63-66, 2021.

THUY, Nguyen Thi; DUC, Vu Minh; LIEM, Nguyen Thanh. The epoxidized vietnam rubber seed oil as a secondary plasticizer/thermal stabilizer in PVC processing. **International Journal of Polymer Science**, v. 2021, n. 1, p. 5525547, 2021.

TRAN, Huu Tuan *et al.* Phthalates in the environment: characteristics, fate and transport, and advanced wastewater treatment technologies. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126249, 2022.

TRAN, Thi Tuong Vi *et al.* Highly productive xylose dehydration using a sulfonic acid functionalized KIT-6 catalyst. **Fuel**, v. 236, p. 1156-1163, 2019.

UNITED NATIONS ENVIRONMENTAL PROGRAMME. **Single-use plastics: A roadmap for Sustainability.** ONU, 2018. Disponível em: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/25496/singleUsePlastic_sustainability.pdf?isAllowed=y&sequence=1. Acesso em: 23 de abr. de 2025.

UNITED NATIONS. **Transforming our world: The 2030 agenda for sustainable development.** ONU, 2023.

VAN TULDER, Rob *et al.* The UN's sustainable development goals: Can multinational enterprises lead the decade of action?. **Journal of International Business Policy**, v. 4, n. 1, p. 1, 2021.

WANG, Chunyan *et al.* Critical review of global plastics stock and flow data. **Journal of Industrial Ecology**, v. 25, n. 5, p. 1300-1317, 2021.

WANG, Yan *et al.* Characteristics and risk assessment of organophosphate esters and phthalates in soils and vegetation from Dalian, northeast China. **Environmental Pollution**, v. 284, p. 117532, 2021.

WANG, Zi-Ying *et al.* Determination of fatty acid composition after saponification of common oil pharmaceutical excipients by supercritical fluid-evaporative light scattering method and its application in oil identification. **Se pu= Chinese journal of chromatography**, v. 42, n. 6, p. 581-589, 2024.

WATT, Ethan *et al.* Ocean plastics: environmental implications and potential routes for mitigation—a perspective. **RSC advances**, v. 11, n. 35, p. 21447-21462, 2021.

WU, Changcai *et al.* Microbiology combined with metabonomics revealing the response of soil microorganisms and their metabolic functions exposed to phthalic acid esters. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 233, p. 113338, 2022.

WYPYCH, George. **Handbook of plasticizers.** ChemTec Publishing, 2004.

YAN, Yuanyuan *et al.* Dibutyl phthalate release from polyvinyl chloride microplastics: Influence of plastic properties and environmental factors. **Water Research**, v. 204, p. 117597,

2021.

YANG, Jianlei *et al.* Preparation and characterization of bioplastics from silylated cassava starch and epoxidized soybean oils. **Carbohydrate polymers**, v. 300, p. 120253, 2023.

YI, Dong *et al.* Recent trends in biocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 14, p. 8003-8049, 2021.

ZEFERINO, M; RAMOS, S. de F. Mercado Mundial de Óleos Vegetais: panorama e perspectivas. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, São Paulo, v. 18, n. 5, p. 1-8, maio 2023. Disponível em: <http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/LerTexto.php?codTexto=16138#:~:text=A%20participa%C3%A7%C3%A3o%20relativa%20do%20%C3%B3leo,62%25%20da%20demanda%20desse%20derivado>. Acesso em: 01 de out. de 2024.

ZHANG, Tiantian *et al.* Green biosynthesis of rare DHA-phospholipids by lipase-catalyzed transesterification with edible algal oil in solvent-free system and catalytic mechanism study. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 11, p. 1158348, 2023.

ZHANG, Yachuan; GENG, Xin. Principle of biopolymer plasticization. In: **Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications**. Elsevier, 2020. p. 1-19.

ZHANG, Ying *et al.* Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies. **Science of the Total Environment**, v. 771, p. 145418, 2021.

ZHANG, Zheming *et al.* Research progress of novel bio-based plasticizers and their applications in poly (vinyl chloride). **Journal of Materials Science**, v. 56, p. 10155-10182, 2021.

ZHENG, Renyang; LIU, Zhicheng; XIE, Zaiku. Reaction: Process changes of PVC manufacture driven by ethane chlorination. **Chem**, v. 8, n. 4, p. 888-889, 2022.