

16º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2025

SÍNTESE DE BIOPOLIÓIS POR VIA ENZIMÁTICA PARA PRODUÇÃO DE BIOESPUMAS UTILIZANDO RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA

FELIPE EDILINO DE LIMA¹; JANE KARLA DE FARIA BORGES MACHADO²; DANIELA REMONATTO³.

¹ Graduando em Licenciatura em Química, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Campus Matão, felipe.edilino@outlook.com

² Docente Orientador, PIBIFSP, IFSP, Campus Matão, jkarla@ifsp.edu.br

³ Pesquisador externo, PIBIFSP, IFSP, Campus Matão. daniela.remonatto@ifsp.edu.br

Área de Conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.01.07-4

RESUMO: Este trabalho apresenta a síntese de biopolióis por via enzimática utilizando resíduo vegetal de borra de café. O óleo foi extraído por método assistido em reator com agitação e aquecimento. A reação de glicerólise enzimática foi otimizada por Delineamento Composto Central (DCC), identificando-se a razão molar glicerol:óleo e a concentração de enzima como variáveis mais influentes, enquanto a temperatura apresentou menor impacto. Os biopolióis obtidos foram caracterizados por FTIR e índice de hidroxila, sendo posteriormente utilizados na formulação de bioespumas com diferentes proporções entre reagentes, resultando em materiais com distintas características morfológicas. Apesar de o projeto ainda estar em andamento e da necessidade de aplicação da metodologia a outras biomassas, os resultados obtidos indicam elevado potencial para a valorização sustentável de resíduos agroindustriais e substituição parcial de matérias-primas petroquímicas.

PALAVRAS-CHAVE: Biopoliol; Glicerólise enzimática; Borra de café; Bioespumas de poliuretano; Resíduo agroindustrial.

ENZYMATIC SYNTHESIS OF BIOPOLYOLS FOR PRODUCTION OF BIOFOAMS USING AGROINDUSTRY WASTE

ABSTRACT: This work presents the enzymatic synthesis of biopolyols using coffee grounds. The oil was extracted using a reactor-assisted method with stirring and heating. The enzymatic glycerolysis reaction was optimized by Central Composite Design (CCD), identifying the glycerol:oil molar ratio and enzyme concentration as the most influential variables, while temperature had a lesser impact. The biopolyols obtained were characterized by FTIR and hydroxyl index and were subsequently used in the formulation of biofoams with different reagent ratios, resulting in materials with distinct morphological characteristics. Although the project is still ongoing and the methodology needs to be applied to other biomasses, the results indicate high potential for the sustainable valorization of agroindustrial waste and partial replacement of petrochemical raw materials.

KEYWORDS: Biopolyol; Enzymatic glycerolysis; Coffee grounds; Polyurethane biofoams; Agroindustrial waste.

INTRODUÇÃO

As espumas de poliuretano (PU) são materiais poliméricos versáteis e amplamente difundidos, presentes em diversos objetos do cotidiano, desde colchões e estofados até sistemas de isolamento térmico em geladeiras e construções (Santos *et al.*, 2025). A produção de poliuretanos, tradicionalmente, envolve a reação entre um poliisocianato, como o 4,4 diisocianato de difenilmetano (MDI), e um polioli (Jayalath *et al.*, 2025).

Apesar de sua utilidade, a produção e o descarte das espumas de PU representam um impacto ambiental significativo. O uso de matérias-primas derivadas do petróleo e a persistência do material no ambiente após o descarte geram preocupações. Além disso, o MDI, um dos principais componentes na síntese de poliuretano, é um composto químico que demanda cuidados especiais durante o manuseio e a produção (Russo *et al.*, 2020).

Esses fatores impulsionaram a busca por novas rotas sustentáveis, incluindo o desenvolvimento de bioespumas. A pesquisa se concentra na substituição das matérias-primas petroquímicas por fontes renováveis e de base biológica, como óleos vegetais e outros polímeros naturais. O objetivo é reduzir a dependência de combustíveis fósseis, diminuir a pegada de carbono e criar materiais que sejam mais facilmente biodegradáveis ou recicláveis, alinhando a inovação tecnológica com a responsabilidade ambiental. (Silva, 2017).

Este trabalho apresenta a obtenção de biopolióis por catálise enzimática de resíduos agroindustriais para posterior formulação de bioespumas poliuretanas utilizando o biopoliol obtido, MDI (4,4 diisocianato de difenilmetano), óleo de mamona e outros aditivos para a formação das bioespumas.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a elaboração deste projeto escolheu-se inicialmente três resíduos agroindustriais como objeto de estudo: a borra de café, a casca de arroz e o bagaço de cana-de-açúcar. Devido a particularidade de cada material, que exigem diferentes técnicas de preparo e manipulação, a metodologia do projeto foi separada em três grandes etapas, uma para cada biomassa. Este resumo, entretanto, apresenta somente a metodologia para a borra de café, uma vez que os estudos para as outras biomassas ainda não foram iniciados.

- **Borra de Café:**

a) Preparo da amostra: a borra de café foi secada em estufa com circulação de ar à 60°C por 24 horas. Posteriormente a borra de café seca foi reservada em um tambor livre de circulação de ar e luz.

b) Obtenção do extrato da borra de café: em um reator fermentador do modelo SOLAB SL – 134, foi realizado a extração da borra de café utilizando etanol proveniente de posto de combustível em uma proporção 15% (m/v) com agitação constante de 350 R.P.M. e temperatura de 45° por 24 horas.

FIGURA 1. Sistema para extração do óleo da borra de café



Fonte: próprio autor.

c) Purificação do extrato e obtenção do óleo: o extrato de café foi submetido a uma filtração simples com algodão e funil de vidro. Depois de filtrado, o extrato foi rotaevaporado para a obtenção do óleo bruto da borra de café e a recuperação do solvente.

d) Obtenção de biopolióis: nesta etapa realizou-se a reação de glicerólise enzimática do óleo de café, que consiste em transformar os triacilgliceróis (TAG) do óleo em mono e diacilgliceróis (MAG e DAG) na presença de glicerol e enzima lipase, conforme descrito por Remonatto *et al.* (2015). Para esta etapa foi preparado um sistema com aquecimento e agitação constante utilizando um agitador mecânico, banho termostático, suporte universal, garra e um balão de fundo redondo de 50 mL, conforme demonstra a figura abaixo.

FIGURA 2. Sistema para reação de glicerólise enzimática



Fonte: próprio autor.

e) Planejamento experimental: a fim de estabelecer o melhor critério para a reação de glicerólise, fez-se um planejamento experimental utilizando a metodologia “Delineamento Composto Central (DCC)”, 2^3 , consistindo em oito pontos fatoriais (-1, +1) e três réplicas do ponto central (0). Esta metodologia é descrita no livro *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos* de Maria Isabel Rodrigues e Antonio Francisco Iemma (2014). Neste planejamento fez-se 11 experimentos mantendo constante o tempo de reação (3h) e variando-se a temperatura, a razão molar (glicerol:óleo) e a concentração de enzima para avaliar a melhor condição da reação.

TABELA 1. Planejamento experimental “DCC” para a glicerólise enzimática com valores reais de “X”.

Experimentos	Temperatura (X_1)	Razão Molar [glicerol:óleo] (X_2)	Concentração de enzima (X_3)	Índice de Hidroxila (Y_1)
1	45°C	1	5%	
2	70°C	1	5%	
3	45°C	3	5%	
4	70°C	3	5%	
5	45°C	1	10%	
6	70°C	1	10%	
7	45°C	3	10%	
8	70°C	3	10%	
9	57,5°C	2	7,5%	
10	57,5°C	2	7,5%	
11	57,5°C	2	7,5%	

TABELA 2. Planejamento experimental “DCC” para a glicerólise enzimática com valores codificados de “X”.

Experimentos	Temperatura (X_1)	Razão Molar [glicerol:óleo] (X_2)	Concentração de enzima (X_3)
--------------	-----------------------	--	-------------------------------------

1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

f) Caracterização dos produtos: após a realização de todos os experimentos, os biopolióis foram caracterizados por *FTIR* pelo teste do *Índice de Hidroxila* seguindo as recomendações estabelecidas pela norma ISO 14900:2017 e calculado pela equação (1), demonstrada abaixo

$$iOH = \frac{(VB-VA).C.FC.56,1}{m} \quad (1)$$

onde:

iOH: Índice de Hidroxila (mg KOH/g amostra);

VB: Volume de solução de NaOH gasto no branco (mL);

VA: Volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra (mL);

C: concentração da solução (equivalente-grama – EQ);

FC: Fator de correção da solução padronizada;

56,1: massa molar do Hidróxido de Potássio (g.mol⁻¹);

m: massa de óleo (g);

g) Formulação de bioespumas: ao término da caracterização dos biopolióis, fez-se a formulação de bioespumas poliuretanas com o reagente MDI (4,4 diisocianato de difenilmetano) e os biopolióis obtidos. Para cada experimento de biopoliol fez-se três formulações de bioespumas alterando as proporções entre os reagentes (1:1; 1:2 e 2:1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Extração do óleo: inicialmente o método de extração escolhido foi a extração por imersão em etanol por sete dias com agitação manual. Este método mostrou-se pouco eficiente e muito demorado, obtendo-se um rendimento de apenas 6,8%. Devido a isso, fez-se a alteração para o método de extração em reator, utilizando agitação e aquecimento constante por 24 horas, que demonstrou um rendimento maior de 8,2% para a mesma proporção de borra de café e etanol. O que reduziu significativamente o tempo de extração além de ter um rendimento superior.

b) Planejamento experimental “Delineamento Composto Central – DCC”: Com os valores de índice de hidroxila dos biopolióis, inseriu-se os resultados no programa PROTİMIZA para a obtenção de um modelo matemático que avalia as condições do experimento e demonstra matematicamente a eficácia do método escolhido e da rota desenvolvida.

Através do programa PROTİMIZA é possível desenvolver um modelo de regressão linear relacionando as variáveis e os valores de Y_1 obtidos além de uma fórmula matemática que relaciona quais valores influenciam positivamente e negativamente no resultado do experimento, que está demonstrada na equação (2) abaixo

$$Y_1 = 521,80 + 76,60 x_1 + 157,12 x_2 - 86,56 x_1 x_3 - 43,65 x_2 x_3 \quad (2)$$

em que,

Y_1 = índice de hidroxila.

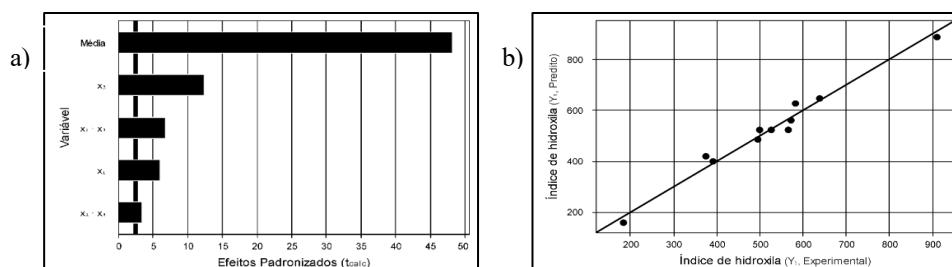
X_1 = Temperatura.

X_2 = Razão molar glicerol:óleo.

X_3 = concentração de enzima.

Esses resultados são apresentados pelo gráfico de Pareto, demonstrado na figura 3 (a). As variáveis independentes e seus efeitos de interação são apresentados de acordo com a sua importância. Qualquer valor que se estenda além da linha de referência do gráfico é potencialmente relevante para a reação e estatisticamente significativo (5% de significância). As variáveis que têm contribuição menor que 5% foram desativadas para o cálculo da regressão. O software calculou também o coeficiente de determinação do modelo ($R^2 = 97,63\%$), o que demonstra que o modelo apresentou grande precisão entre si e os dados experimentais, uma vez que um coeficiente R^2 superior a 75% indica uma alta precisão na rota experimental para o planejamento experimental “DCC”, que pode ser observado pela análise do gráfico Predito x Observado, representado na figura 3 (b).

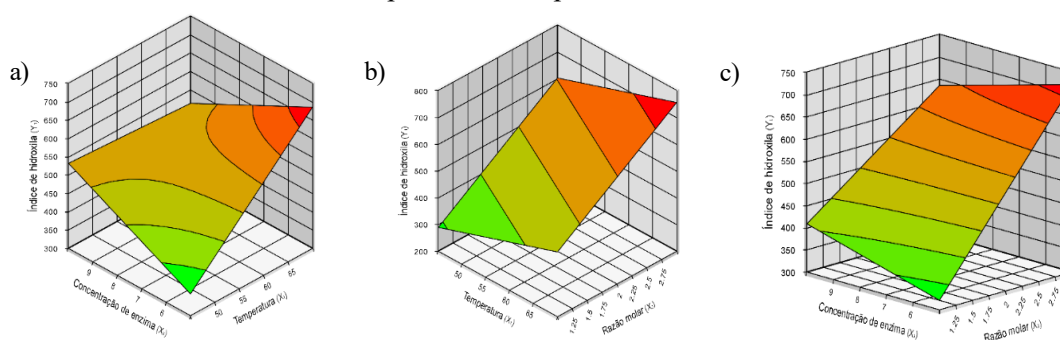
FIGURA 3. Gráfico de Pareto. $\alpha = 5\%$ (a). Gráfico “Predito X Observado” (b).



Fonte: obtido através do software PROTIMIZA

De acordo com as previsões do modelo matemático e com as superfícies de resposta tridimensionais geradas pelo software PROTIMIZA, a temperatura apresenta influência menos expressiva na produção de polióis por glicerólise enzimática, sendo que valores mais baixos já se mostram adequados para a formação significativa de grupos hidroxila na amostra de óleo. As variáveis com maior relevância nesse processo são a razão molar glicerol:óleo e a concentração enzimática, destacando-se a razão molar como o fator de maior impacto. A figura 4 apresenta as superfícies de resposta tridimensionais relacionando as variáveis e seu impacto direto na formação de grupos hidroxila, que é demonstrado pelo valor do índice de hidroxila.

FIGURA 4. Gráficos de superfície de resposta em 3D relacionando as variáveis com o iOH.



Fonte: obtido através do software PROTIMIZA.

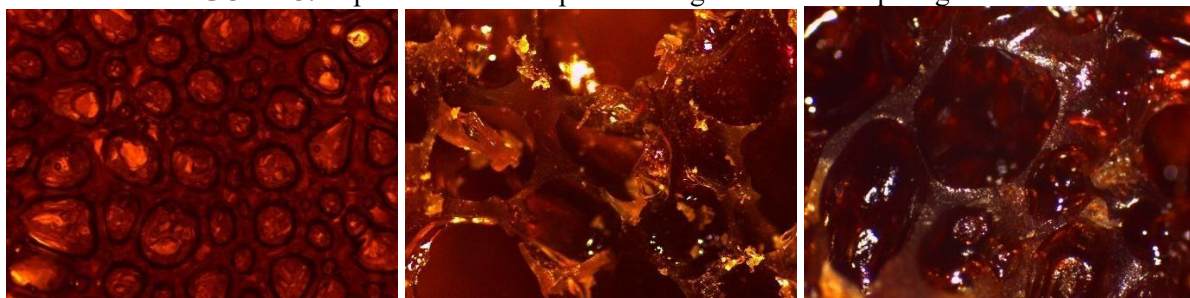
O gráfico (a) relaciona simultaneamente a influência da temperatura e da concentração de enzima no índice de hidroxila. Neste gráfico observa-se que uma baixa concentração de enzima em temperaturas próximas a 70°C tem um impacto significativo na produção de grupos OH na amostra. Já o gráfico (b) mostra que uma razão molar de glicerol:óleo 3:1 em baixas temperaturas também impacta significativamente na produção de grupos hidroxila. O gráfico (c) relaciona a concentração de enzima e a razão molar, demonstrando que baixas concentrações enzimáticas em razões molares próximas a 3:1 tem impacto significativo na produção de grupos hidroxila.

c) Formulação de bioespumas: Após a conclusão da caracterização dos biopolióis e a realização da análise do planejamento experimental por meio do software PROTIMIZA, procedeu-se à formulação de bioespumas empregando os biopolióis obtidos e o reagente MDI (4,4-diisocianato de difenilmetano).

Para cada biopoliol sintetizado, foi estabelecida uma formulação com variação estequiométrica entre os dois reagentes (1:1; 1:2 e 2:1), resultando em diferentes bioespumas, cada uma apresentando propriedades estruturais e potenciais aplicações específicas.

d) Análise morfológica das bioespumas: Para a análise morfológica foi utilizado a lupa digital Leica Microsystems e o software LAS EZ para fotografar o as superfícies interior e exterior de cada bioespumas e seu interior com um corte transversal.

FIGURA 5. Superfícies da bioespumas fotografadas com lupa digital.



Fonte: obtido do software LAS EZ da Leica microsystems

A Figura 5 apresenta imagens obtidas na análise morfológica das bioespumas. Essa avaliação possibilita observar tanto a superfície quanto o interior das amostras, permitindo inferir sobre a taxa de crescimento, a distribuição das bolhas, a homogeneidade entre os reagentes e a resistência mecânica do material.

CONCLUSÕES

A glicerólise enzimática do óleo da borra de café mostrou-se como uma rota favorável e com resultados satisfatórios e promissores. Uma rota livre de poluentes químicos e solventes petroquímicos que garante uma síntese verde. O planejamento experimental evidenciou a razão molar sendo a principal variável para a obtenção de um bom resultado de índice de hidroxila, que caracteriza um bom biopoliol para a formulação das bioespumas. Embora o projeto ainda não foi finalizado e haja outras biomassas a serem estudadas e outras técnicas de análise e formulação a serem aplicadas, a metodologia apresenta elevado potencial para a valorização sustentável dos resíduos agroindustriais escolhidos.

REFERÊNCIAS

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 14900:2017 – Plastics — Polyols for use in the production of polyurethanes — Determination of hydroxyl number*. Geneva: ISO, 2017.

JAYALATH, P., ANANTHAKRISHNAN, K., JEONG, S., SHIBU, R. P., ZHANG, M., KUMAR, D., YOO, C. G., SHAMSHINA, J. L., & THERASME, O. (2025). Bio-based polyurethane foams: Feedstocks, synthesis, and applications. *Processes*, 13(5), 1591.

SANTOS, M.; MARIZ, M.; TIAGO, I.; ALARICO, S.; FERREIRA, P. Bio-based polyurethane foams: feedstocks, synthesis, and applications. *Biomolecules*, v. 15, n. 5, p. 680, 2025.

SILVA, João Antonio Pessoa da. **Desenvolvimento de poliuretano empregando polioli de óleo de andiroba obtido via catálise enzimática**. 2017. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2017.

REMONATTO, Daniela; SANTIN, Claudia M. Trentin; VALÉRIO, Alexsandra; LERIN, Lindomar; BATISTELLA, Luciane; NINOW, Jorge Luiz; OLIVEIRA, J. Vladimir de; OLIVEIRA, Débora de.

Enzymatic synthesis of biodiesel via ethanolysis of renewable sources. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 38, n. 8, p. 1627-1637, 2015.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 3. ed. Campinas: Casa do Pão Editora, 2014.

RUSSO, S. P., ET AL. (2020). Polyurethane foams based on diphenylmethane diisocyanate and their environmental impact. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 58(8), 855–870.