

UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
PRÓ-REITORIA DE ENSINO, PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
CÂMPUS DE ERECHIM
DEPARTAMENTO DAS ENGENHARIAS E CIÊNCIAS DA COMPUTAÇÃO
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

IEMEDELAI BORDIN

**MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO Nb-MCM: SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE
DERIVADOS IMOBILIZADOS ENZIMÁTICOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO
DO ÁCIDO OLEICO**

ERECHIM – RS

2020

IEMEDELAIS BORDIN

**MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO Nb-MCM: SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE
DERIVADOS IMOBILIZADOS ENZIMÁTICOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO
DO ÁCIDO OLEICO**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do grau de Engenheiro
Químico, Departamento das
Engenharias e Ciências da
Computação da Universidade Regional
Integrada do Alto Uruguai e das
Missões – Câmpus de Erechim.**

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Luis
Mignoni**

ERECHIM – RS

2020

IEMEDELAIS BORDIN

**MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO Nb-MCM: SÍNTESE E UTILIZAÇÃO DE
DERIVADOS IMOBILIZADOS ENZIMÁTICOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO
DO ÁCIDO OLEICO**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do grau de Engenheiro
Químico, Departamento das
Engenharias e Ciências da
Computação da Universidade Regional
Integrada do Alto Uruguai e das
Missões – Câmpus de Erechim.**

Erechim, 15 de Junho de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Luis Mignoni

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Rogério Marcos Dallago

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

Prof. Dr. Alexander Junges

Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões

AGRADECIMENTOS

Início com meu agradecimento a Deus, pela vida, pela força e por toda a proteção de sempre. Aos meus queridos pais, Claudete e Rosmar, por todo o apoio nessa e em todas as etapas da minha vida, por estarem sempre presentes, não deixando faltar nada e por me passarem o ensinamento de ser uma pessoa íntegra. Quero poder orgulhá-los a cada dia.

Agradeço também a minha querida vó, que sempre apoiou e incentivou meus estudos, deixando-me imensamente feliz por poder compartilhar em algumas conversas os meus conhecimentos adquiridos durante o curso.

Deixo um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Mignoni pela oportunidade de entrar na iniciação científica, por ter compartilhado comigo seu vasto conhecimento e sempre ter dado tanto apoio desde o início do curso, além de todo o suporte para a realização desse trabalho que tanto nos orgulha.

Ao meu primeiro colega de laboratório, Victor, por toda a ajuda e parceria. Ao professor Rogério e a amiga doutoranda Carolina, que me adotaram como filha científica e me ensinaram muito. Fico muito feliz por todo o carinho e atenção.

Agradeço às minhas colegas e amigas Greice e Franciele por terem dividido comigo desde o primeiro dia de aula inúmeros momentos, sejam eles de angústia e tensão, como os de alegrias, experimentos em laboratório e risadas. Obrigada por deixarem a faculdade mais leve, às levarei para a vida.

Agradeço a todos os professores pelo carinho, incentivo e dedicação prestados ao longo destes cinco anos. Aprendi muito mais do que fórmulas, equações e cálculos estequiométricos, gratidão por cada conversa e experiência passada, deixo a minha mais sincera admiração e respeito.

Agradeço aos meus amigos, que de perto ou de longe sempre me animaram, incentivaram, comemoraram muitas vitórias comigo, sejam elas pequenas ou grandes, como também me acolheram em momentos de ansiedade e desespero devido alguma prova ou trabalho. Sou muito grata por ter colhido tantas boas amizades ao longo da vida.

Por fim, meu muito obrigado a todos que fizeram parte desta conquista. Cada pessoa que conheci contribuiu de alguma forma para meu crescimento pessoal e profissional.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

RESUMO

O presente estudo teve por intuito a síntese de materiais mesoporosos modificados com o metal de transição nióbio, em diferentes relações molares (mol/mol). Para isso, fez-se uso de um surfactante iônico, sendo este o Cloreto de 1-tetradecil-3-metilimidazólio [C₁₄MI]Cl, com o objetivo de fazer o direcionamento de poros dos materiais desejados. No decorrer do estudo, avaliou-se a rota de síntese, a fim de encontrar o melhor desempenho do material para posteriormente aplicá-lo na imobilização enzimática com a enzima CalB. Estudos mostram a efetividade da incorporação de metais em síntese de materiais mesoporosos, sendo estes, chamados de “peneiras redoxes”. O metal escolhido para a síntese é considerando abundante no Brasil, possui propriedades consideradas boas para catálise, além disso, é um material ainda pouco explorado, o que incentiva a um melhor conhecimento de suas qualidades. Depois de feitas as sínteses com diferentes relações molares de Si/Nb, os materiais foram submetidos a análises para conhecimento de sua estrutura e morfologia e em seguida, escolhidos dois desses materiais sintetizados para aplicá-los a imobilização enzimática, sendo MCM-48 relação Silício/Nióbio igual a 20 e MCM-41 com a mesma relação da citada anteriormente. Por fim, obtiveram-se bons resultados referentes ao material e à aplicação.

Palavras Chaves: Nióbio. Materiais Mesoporosos. MCM. Líquido iônico.

ABSTRACT

The present study aimed at the synthesis of mesoporous materials modified with the niobium transition metal, in different molar ratios (mol/mol). For this, an ionic surfactant was used, this being 1-tetradecyl-3-methylimidazolium chloride [C₁₄MI]Cl, in order to target the pores of the desired materials. During the study, the synthesis route was evaluated in order to find the best performance of the material to later apply it to enzymatic immobilization with the enzyme CalB. Studies show the effectiveness of incorporating metals in synthesis of mesoporous materials, which are called "redox sieves". The metal chosen for the synthesis is considered abundant in Brazil, it has properties considered good for catalysis, in addition, it is a material still little explored, which encourages a better knowledge of its qualities. After syntheses were made with different Si/Nb molar ratios, the materials were analyzed for knowledge of their structure and morphology and then two of these synthesized materials were chosen to apply them to enzymatic immobilization, being MCM-48 ratio Silicon/Niobium equal to 20 and MCM-41 with the same ratio as previously mentioned. Finally, good results were obtained regarding the material and the application.

KEYWORDS: Niobium. Mesoporous Materials. MCM. Ionic liquid.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS.....	11
2.1 Objetivo Geral.....	11
2.2 Objetivos específicos.....	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
4 METODOLOGIA	16
4.1 Síntese dos materiais MCM-48 e MCM-41 com nióbio, proveniente do óxido de nióbio (Nb₂O₅), em diferentes relações molares	16
4.2 Aplicação dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e MCM-48, ambos com relação Si/Nb=20 na imobilização enzimática	17
4.3 Estabilidade operacional	18
5 RESULTADOS E ANÁLISE.....	19
5.1 Difração de Raios X.....	19
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
5.3 Análise textural de Adsorção/dessorção de N₂ em amostras de Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41.....	23
5.4 Medida de atividade dos materiais mesoporosos Nb-MCM-48 e NbMCM-41 com Si/Al igual a 20.....	25
5.5 Estabilidade operacional	25
5.6 Estabilidade de estocagem	27
5.7 Estabilidade térmica.....	28
6 CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS.....	31

1 INTRODUÇÃO

Peneiras moleculares são óxidos metálicos porosos. Elas podem ser de diferentes tamanhos de poros e composições. Atuando como suporte, elas oferecem propriedades muito úteis, como áreas superficiais altas, sendo que em sólidos metálicos mesoporosos podem atingir uma faixa de 700-1500 m²/g, além de apresentarem um comportamento hidrofóbico ou hidrofílico, interações eletrostáticas, bem como resistência mecânica e química, e isso faz com que elas sejam muito utilizadas e estudadas para a imobilização enzimática (LUNA, 2001).

As excelentes propriedades químicas e físicas, como elevada atividade catalítica e alta estabilidade térmica tornam os silicatos porosos materiais de alto interesse em indústrias, em processos catalíticos, de adsorção ou que envolvam troca iônica (CORONAS, 2010).

O tamanho dos poros em materiais está relacionado com a velocidade de difusão, sendo encontrados na faixa de microporos (<50 nm), mesoporos (2-50 nm) ou macroporos (>50 nm). Em poros pequenos (<50 nm), moléculas volumosas têm dificuldades para migrar ao interior do sólido, onde está localizada a maior parte dos sítios ativos, podendo comprometer sua capacidade catalítica e capacidade de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Novos materiais vêm sendo desenvolvidos com estruturas hierárquicas de poros a fim de melhorar as propriedades difusivas dos materiais, fazendo o uso de líquidos e sólidos iônicos (GRECCO, 2013).

Além disso, pesquisadores têm se dedicado à realização de incorporação de metais em redes mesoporosas para aumentar sua capacidade catalítica. Foi constatado que as chamadas MCM (Mobil Composition of Matter) que são materiais pertencentes à família M41S (KRESGE, 2004), podem ser modificadas com metais, de forma a melhorar significativamente sua atividade e seletividade catalítica. A modificação de peneiras moleculares, como a MCM-41, através da introdução de metais de transição, dá-se o nome de 'peneiras redox' (LA SALVIA, 2014; SANGIORGE, 2019).

Silicatos podem ser chamados de peneiras redox, se apresentarem em sua estrutura metais de transição substituídos isomorficamente através de um processo de dopagem, onde é feita a utilização de géis aquosos contendo fonte dos elementos estruturais (Al, Si, P, etc), fonte dos metais a serem adicionados, um agente mineralizante e o agente direcionador da estrutura. Outro método de

modificação é após a síntese, onde é feita a adição do metal de transição em peneiras já preparadas. Um dos maiores problemas deste método é a lixiviação dos sítios ativos durante a reação catalítica (COELHO, 2013).

Das reservas conhecidas mundialmente, o Brasil concentra 98% das mesmas. Sendo que, o país responde atualmente por mais de 90% do volume do metal comercializado no planeta, seguido pelo Canadá e Austrália. No país, as reservas são da ordem de 842.460.000 toneladas e as maiores jazidas se encontram nos estados de Minas Gerais (75% do total), Amazonas (21%) e em Goiás (3%) (GALLO, 2005; LIMA, 2020). O nióbio é considerado de grande importância para a indústria de alta tecnologia, sendo muito utilizado em siderúrgicas na produção de aços microligados, indústria de materiais supercondutores como gerador supercondutor, ímãs aceleradores de alta potência, armazenamento de energia magnética supercondutora, equipamentos de ressonância magnética, indústria aeroespacial na fabricação de motores e componentes resistentes ao calor, foguetes e espaçonaves, além da indústria de energia atômica, indústria eletrônica e também no campo médico devido seu comportamento anti-corrosivo.

Tendo em vista o conteúdo estudado, a importância do desenvolvimento de novos catalisadores para a indústria vem da necessidade de reduzir custos. Sendo que novos materiais modificados com metais em sua estrutura podem proporcionar maior viabilidade em processos, assegurando uma maior vida útil de catalisadores.

No presente estudo, serão analisados materiais à base de silicatos mesoporosos com alta área superficial modificados com Nióbio (Nb^{+5}) proveniente do óxido de nióbio (Nb_2O_5). Para testar a efetividade do suporte, será feita a imobilização enzimática *in situ* da enzima Candida Antarctica (CaIB), submetendo o suporte com enzima às condições variadas, como de estabilidade operacional, térmica, de estocagem.

A Lipase Candida Antarctica (CaIB) possui diversas aplicações industriais, como na indústria alimentícia, indústria orgânica, de detergentes, e de químicas finas. Lipases são as enzimas mais utilizadas em biocatálise, por serem, em geral, estáveis e ativas em solventes orgânicos, além disso, podem ter ampla especificidade para substratos (TSUKAMOTO, 2006; VAN TASSEL, 2020).

2 OBJETIVOS

O estudo aplicado a materiais dopados de nióbio divide-se em objetivo geral e outros quatro objetivos específicos, detalhados a seguir.

2.1 Objetivo Geral

Obter materiais mesoporosos do tipo MCM modificados com o metal de transição nióbio, fazendo uso do sólido iônico Cloreto de 1-tetradecil-3-metilimidazólio [C₁₄MI]Cl como direcionador de estrutura.

2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral deste trabalho, foram delimitados os seguintes objetivos específicos (i), (ii), (iii) e (iv), conforme seguem:

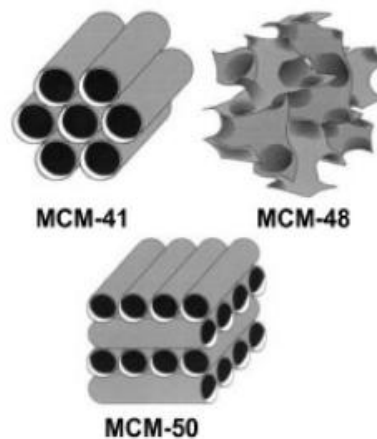
- (i) Avaliar a adição de nióbio na síntese de materiais mesoporosos;
- (ii) Caracterizar estes suportes por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Textural de Adsorção/desorção de N₂ (BET);
- (iii) Sintetizar derivados imobilizados enzimáticos utilizando a enzima CalB *in situ*;
- (iv) Aplicar os derivados imobilizados enzimáticos obtidos na esterificação do ácido oleico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A partir da década de 90, pesquisadores da Mobil Oil Corporation sintetizaram materiais mesoporosos à base de sílica com diâmetro de poros variando de 2 a 50 nm, conhecidos como família M41S (KRESGE *et al.*, 1992; Coelho, 2013). Os poros de cada material são moldados pelo direcionador de estrutura, sendo assim, há diferentes formatos.

Três tipos de peneiras moleculares mesoporosas da família da M41S de silicatos são obtidas através de diferentes rotas de formação. Existem as fases hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50) (VARTULI *et al.*, 1998; SCHWANKE, 2012), na Figura 1 é possível observar a representação das mesmas.

Figura 1. Ilustração de peneiras moleculares pertencentes a família M41S



Fonte: Scielo

A preparação desses sólidos necessita de um molde (*template*), faz-se o uso de surfactantes iônicos e um mecanismo de organização iônica. A diferença entre a MCM-48 e a MCM-41 consiste na razão molar surfactante/silício nos géis de preparação (BARRETO, 2001; GRECCO, 2013).

Algumas rotas de preparação de materiais mesoporosos, como a Nb-MCM-41 descritas na literatura fazem uso do tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como agente direconador e oxalato de nióbio, pentacloreto de nióbio ou pentóxido de nióbio como fontes de metal. As sínteses eram realizadas a temperaturas superiores a 80°C (ZIOLEK, 1997).

Líquido iônico e/ou sólido iônico (depende do cátion e do ânion) pode agir como direcionador de estrutura e/ou molde, que tem como finalidade induzir a

cristalização das estruturas cristalinas que não poderiam ser formadas sem sua presença. Ele molda a construção da estrutura, aumenta os limites de espaço de furos microporosos, contribui, através da ligação que são criadas, para a estabilidade do material e torna sua cristalização termodinamicamente possível. Geralmente, os líquidos iônicos são compostos somente de íons, definidos como sais cujo ponto de fusão é menor do que 100 °C. Substâncias iônicas líquidas podem ser utilizadas em diferentes campos do conhecimento (CONSORTI *et al.*, 2001).

Karlsson e colaboradores desenvolveram uma nova metodologia de preparação de materiais mesoporosos, envolvendo um agente direcionador, onde o mesmo pode ser direcionador de estruturas microporosas, (chamado de molde molecular) ou mesoporosa (molde supramolecular). O molde molecular direciona a cristalização estrutural da zeolita, já o agregado supramolecular de surfactantes (*template*) orienta a formação da estrutura (KARLSSON, 1999; GRECCO, 2013).

Recentemente, a impregnação de metais em peneiras moleculares tem ganhado destaque (BENZAQUÉN, 2020). Óxidos de nióbio e seus derivados são conhecidos como catalisadores compatíveis para diversas reações orgânicas (CARVALHO, 2016). Rocha (2018) avaliou a eficiência química de catalisadores heterogêneos baseados em materiais de minérios como o nióbio enriquecido em Nb_2O_5 , fazendo a calcinação do material. Esses materiais foram submetidos a reações de transesterificação conduzidas sobre refluxo, com óleo de soja comercial e metanol, o mesmo agiu eficientemente, resultando em um valor considerável referente ao rendimento de ésteres metílicos (acima de 99% em 5 horas de reação).

GUERRERO-PÉREZ (2019) também destaca o nióbio como componente ativo de muitos sistemas catalíticos. Relatando uma revisão sobre os principais catalisadores industriais modificados com nióbio na última década e destacando a incorporação desse metal em peneiras moleculares mesoporosas, como MCMs.

Gallo (2005) realizou a síntese da MCM-41 dopada com nióbio, utilizando como direcionador de estrutura o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), água destilada, hidróxido de amônio, tetraetilortossilicato (TEOS) ou tetrametilortossilicato (TMOS) como fonte de silício. Como fonte de nióbio, fez-se uso do oxalato amoniacal de nióbio ou niobato de potássio.

Um estudo realizado por Benzaquén e colaboradores, faz uso da casca de arroz como precursor do silício para a síntese da MCM-41, onde, o material mesoporoso foi modificado empregando o metal ferro, em diferentes quantidades, por meio de impregnação úmida. O novo catalisador foi utilizado na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, compostos derivados da indústria de plásticos (bisfenol A) e na indústria farmacêutica (paracetamol). A catálise apresentou um bom resultado na degradação com uma proporção de 2,5% (peso/peso) de ferro (BENZAQUÉN, 2020).

Óxidos de nióbio mesoporoso (V) com áreas superficiais relativamente altas ($140 \text{ m}^2/\text{g}$) foram sintetizadas pelo método de alta montagem induzido por evaporação e modificado com diferentes quantidades de Nióbio, apresentando notável atividade fotocatalítica e, com a adição de óxido de níquel, aumentou a redutibilidade das espécies Nb^{5+} , além de aumentar a transferência de carga dos materiais (SILVA *et al.*, 2020).

Nióbio – Nb

Nióbio, titânio e vanádio são alguns dos elementos utilizados na fabricação dos aços microligados, pois possuem uma alta afinidade com o carbono, quando adicionado na proporção de gramas por tonelada de aço, confere maior tenacidade e leveza. A utilização quase que insubstituível desses materiais em setores estratégicos de indústrias tecnológicas, faz do nióbio um elemento crucial para o desenvolvimento industrial nas próximas décadas (LOPES *et al.*, 2015).

Na natureza, são encontradas mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo. Destacam-se, a columbita-tantalita, piricloro, baricloro loparita e a pandaíta, com teor máximo de 76%, 71%, 67%, 34% e 20% de Nb_2O_5 , respectivamente (Júnior, 2008). O elemento químico nióbio apresenta propriedades especiais, que nenhum de seus vizinhos da tabela periódica contém, como estabilidade e forte interação do suporte com o metal, características importantes para um catalisador (SANTOS NETO, 2013).

Segundo Gallo (2005), materiais contendo nióbio apresentam potencial de formação de grupos altamente oxidantes conhecidos como sítios peroxos, na presença de H_2O_2 . Esses materiais são doadores de oxigênio para substratos orgânicos em meio aquoso e estudos com nióbio em silicatos mesoporosos aplicados em reações de oxidação são desejáveis para futuras aplicações

industriais. No estudo de Wojtaszek-Gurdak (2018), o nióbio desempenhou um papel de ativador de H_2O_2 e foi crucial para a descoloração efetiva do azul de metileno com o uso de peróxido de hidrogênio.

Franklin J. Méndez e colaboradores realizaram um estudo sobre o efeito da adição de nióbio aos catalisadores CoMo/MCM-41 e NiMo/MCM-41 e aplicaram esses materiais a fim de avaliar o desempenho na hidrodessulfurização do dibenzotiofeno. Os resultados mostram que a incorporação de pequenas quantidades de Nb (3-5% em peso) resultou em um aumento na atividade catalítica dos materiais na hidrodessulfurização de dibenzotiofeno e afetaram sua seletividade (MÉNDEZ *et al.*, 2017).

Recentemente, novos catalisadores heterogêneos foram obtidos pela modificação de zeólitas MWW (MCM-22 e MCM-56) com niobiosilicato, conseguidos por dois métodos diferentes. Onde a principal diferença entre os métodos era a concentração de uma base utilizada durante a modificação, tempo e temperatura em que a modificação era realizada, assim como o teor de água nos catalisadores (FELICZAK-GUZIK, 2019).

Materiais mesoporosos modificados com nióbio também apresentam tolerância à água e foram reutilizáveis para acetalização de glicerol, onde foi relatado a acetalização do glicerol em acetona para resultar em um produto, o solketal (4-hidroximetil-2,2-dimetil-1,3-dioxolano), um composto oxigenado útil como aditivo químico e combustível para gasolina, diesel e biodiesel (FELICZAK-GUZIK, 2019). Além disso, as propriedades catalíticas deste metal ainda não foram totalmente exploradas.

4 METODOLOGIA

O sólido iônico utilizado no estudo foi obtido via rota clássica de literatura (MIGNONI, 2012) onde foi empregado posteriormente na síntese dos materiais mesoporosos na presença do nióbio.

Inicialmente, o Cloreto de 1-tetradecil-3-metilimidazólio [$C_{14}MI$]Cl, foi aplicado às sínteses da MCM-48 e 41 puras, dopadas com Nióbio e também na imobilização enzimática. Foram realizadas quatro sínteses com diferentes relações molares Si/Nb para cada MCM, sendo elas: Si/Nb=1, Si/Nb=20, Si/Nb=50 e Si/Nb=80.

4.1 Síntese dos materiais MCM-48 e MCM-41 com nióbio, proveniente do óxido de nióbio (Nb_2O_5), em diferentes relações molares

Inicialmente, o oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]3H_2O$) foi calcinado em um Forno Elétrico Millenium Digital VRC com rampas de aquecimento, sendo elas 150° - 30 minutos, 150° C - 60 minutos, 450° C - 360 minutos, 450° C - 0 minutos, dando origem ao óxido de nióbio (Nb_2O_5) que foi então aplicado nas sínteses dos materiais mesoporosos MCM-48 e MCM-41. Esses materiais foram sintetizados de acordo com a metodologia descrita por Kumar *et al.*, (2001) com adaptações, sendo que foi alterado o *template* utilizado. Para a síntese da MCM-48, 2,4 g do sólido iônico (Cloreto de 1-tetradecil-3-metilimidazólio) foram diluídos em água deionizada (50 mL), sob agitação magnética. No meio reacional foram adicionados 50 mL de etanol absoluto e 12 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH , P.A. Marca Quimex) onde o sistema ficou em agitação durante 10 minutos. Em seguida, acrescentou-se 3,4 g de tetraetilortossilicato (TEOS) e a quantidade variável de nióbio (para a síntese Si/Nb=1 foi adicionada a massa de 4,25 g de Óxido de nióbio). A reação ficou sob agitação magnética em um agitador da marca Fisatom, modelo 754A, durante 2 horas.

A síntese da MCM-41 também foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Kumar *et al.*, (2001) com adaptações, do mesmo modo que para a MCM-48. A síntese ocorreu da seguinte forma: 2,4 g do sólido iônico (Cloreto de 1-tetradecil-3-metilimidazólio) foram adicionados a 120 mL de água deionizada sob agitação magnética. Após a diluição completa do sólido iônico, 8 mL de NH_4OH foram adicionado no meio reacional, onde foi deixado sob agitação por 5 minutos.

Em seguida, 10 mL de TEOS e 12,75 g de óxido de nióbio (Nb_2O_5) foram incorporados na reação (massa correspondente a relação molar Si/Nb=1). A reação ficou sob agitação magnética por 24 horas, onde também foi utilizado o agitador magnético marca Fisatom, modelo 754A.

Para uma melhor comparação de resultados, outras relações (mol/mol) de Si/Nb foram feitas. Seguindo a mesma metodologia da relação Si/Nb=1, porém mudando a massa adicionada de nióbio. A Tabela 1 apresenta a massa de nióbio na reação a fim de obter diferentes relações (mol/mol) para a MCM-48 e MCM-41.

Tabela 1. Quantidade de massa (gramas) de nióbio para diferentes relações Si/Nb na MCM-48 e MCM-41.

Relação Si/Nb (mol/mol)	Massa de Nb (gramas)	
	MCM-48	MCM-41
20	0,212	0,638
50	0,085	0,255
80	0,053	0,159

Fonte: Elaborado pelo autor

Para fazer uma avaliação perante a imobilização destes materiais e verificar a ação do nióbio, foi escolhida a relação Si/Nb = 20, devido à mesma ser a segunda concentração molar com maior quantidade de nióbio. Sendo que a primeira, (relação Si/Nb=1), de maior quantidade, foi observado durante a síntese que o Nb não era totalmente homogêneo na mistura reacional, ficando uma pequena parte sobrenadante. Já com a relação Si/Nb=20 a reação mostrou-se totalmente homogênea.

4.2 Aplicação dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e MCM-48, ambos com relação Si/Nb=20 na imobilização enzimática

Para a síntese da MCM-48 relação Si/Nb=20, 1,2 g de $[\text{C}_{14}\text{MI}]\text{Cl}$ foram adicionados em um reator de Teflon de 600 mL, em seguida, adicionados em 25 mL de água deionizada, então esperada uma homogeneização do meio. Posteriormente acrescentaram-se 25 mL de etanol absoluto e 6 mL de NH_4OH , a mistura foi deixada em agitação por 10 minutos. A fonte de sílica se deu pela adição de 1,7 g de

Ortosilicato de tetraetilo (TEOS) na reação e a fonte de nióbio deu-se pela adição de 0,212 g de óxido de nióbio, correspondendo à relação molar 20:1 Si/Nb. Feito isso, utilizou-se 0,5 g da enzima lipase CalB livre, disposta pelo Laboratório de Química Ambiental, nas dependências da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. A reação ficou sob agitação magnética durante 2 horas. Em seguida, o material resultante foi lavado até pH 9, conferido com fitas de pH universal da marca Macherey-Nagel, e seco a temperatura ambiente de 20 a 25°C.

Após a imobilização da enzima CalB no suporte de MCM-48 com relação Si/Nb=20, foi feita a determinação da atividade de esterificação. A atividade de esterificação (AE) foi determinada nos derivados imobilizados enzimáticos, onde a mesma foi quantificada através da reação utilizando ácido oleico e álcool etílico na razão molar de 1:1 (mistura padrão), conforme descrito na literatura (FERRAZ *et al.*, 2012).

A reação foi iniciada pela adição da enzima imobilizada (aproximadamente 0,1 g) em 5 mL da mistura padrão. A reação foi conduzida em reatores de vidro fechados a 40 °C, em um agitador Incubadora, modelo 430 RDB a 160 rpm, durante 40 min. Com o auxílio de uma micropipeta Brand modelo Transferpette S - 100-1000 uL, alíquotas de 500 µL foram retiradas do meio reacional em triplicata. A cada amostra foram adicionados 15 mL de uma solução de acetona-etanol (1:1) (v/v) para inativar a reação. A quantidade de ácido oleico consumido foi determinada por titulação com NaOH 0,05 mol L⁻¹ até o meio atingir pH 11, o pH foi conferido através de um pHmetro Quimis, modelo Q400A. Os ensaios dos brancos das amostras continham 500 µL da mistura padrão e 15 mL da solução de acetona-etanol.

A imobilização enzimática da lipase CalB no suporte MCM-41 e medida de atividade da mesma, ocorreu da mesma forma que citado anteriormente para o suporte MCM-48, porém, com a rota de formação e reagentes descritos para a formação do sólido MCM-41.

4.3 Estabilidade operacional

A estabilidade operacional dos suportes Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41 contendo a enzima CalB imobilizada, doravante, denominada de, derivados imobilizados enzimáticos, foi determinada em reações de esterificação (ácido oleico e etanol, na razão molar de 1:1) com a reutilização da mesma, até a atividade cair pela metade

do valor inicial, ou seja, quando atingiu-se o tempo de meia vida. Neste estudo, empregou-se 0,1 g de massa de cada um dos derivados imobilizados (Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41). Foram realizadas bateladas de 40 min, na temperatura de 40 °C e agitação de 160 rpm. Após cada batelada, o meio reacional (fase líquida) foi removido com o auxílio de uma pipeta, mantendo a fase sólida.

5 RESULTADOS E ANÁLISE

Os materiais contendo nióbio em sua estrutura foram avaliados por técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Textural de Adsorção/desorção de N₂ (BET), além de serem usados como suportes para imobilização enzimática.

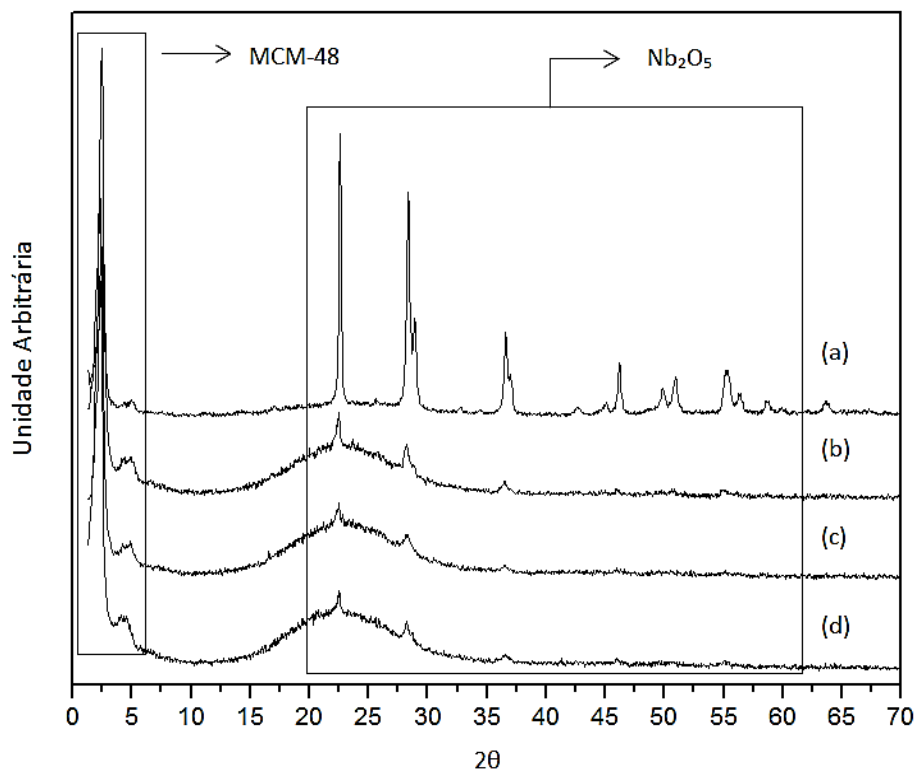
5.1 Difrração de Raios X (DRX)

As análises por difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro Rigaku Miniflex II Desktop X-Ray Diffraktometer, utilizando radiação CuK α ($\lambda=1,54$ Å), onde as amostras foram analisadas em um ângulo 2θ (1,5 a 65°) utilizando um tubo de raios X voltagem de 30,0 (kV) e corrente de 15,0 (mA), disposto nas dependências da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus I – Erechim.

Na Figura 2, é possível observar as diferentes relações Si/Nb para a MCM-48, sendo em (a) relação 1, (b) relação 20, (c) relação 50 e em (d) relação 80. Para a Figura 3, as relações seguem a mesma ordem, porém trata-se da MCM-41.

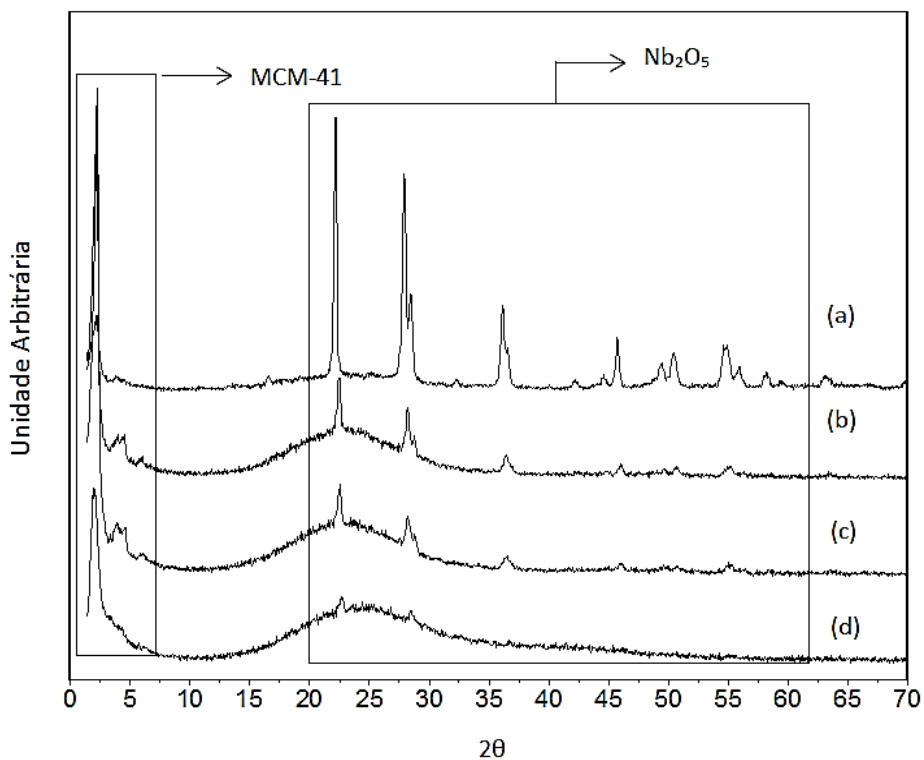
Na Figura 4 e 5 têm-se as imagens aproximadas referentes aos materiais dopados com nióbio tratando-se, respectivamente, do material Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41 com as relações molares Si/Nb=20 para ambas as análises.

Figura 2. (a) DRX MCM-48 da relação Si/Nb=1; (b) Si/Nb=20; (c) Si/Nb=50 e (d) Si/Nb=80



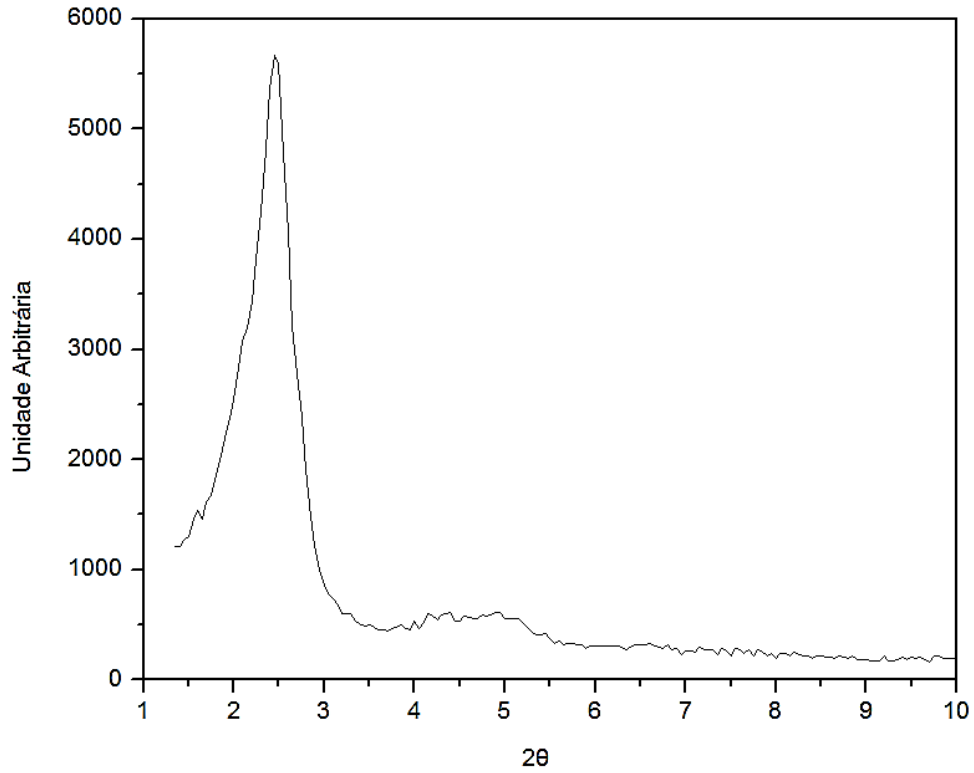
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3. (a) DRX MCM-41 da relação Si/Nb=1; (b) Si/Nb=20; (c) Si/Nb=50 e (d) Si/Nb=80



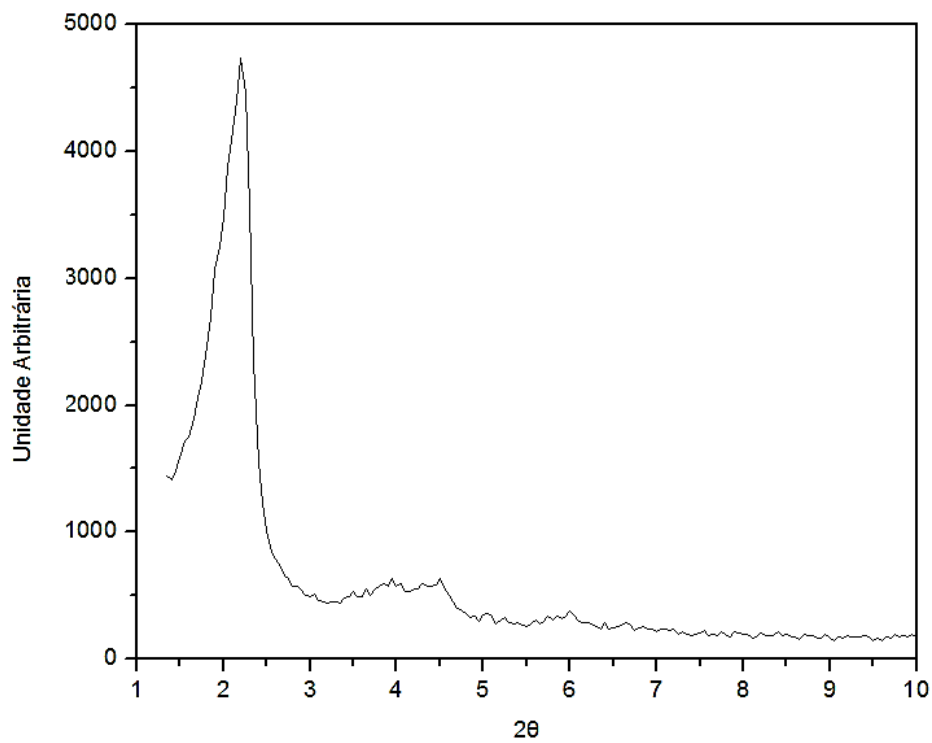
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4. Imagem ampliada referente a análise de DRX do material Nb-MCM-48 com relação Si/Nb=20



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 5. Imagem ampliada referente a análise de DRX do material Nb-MCM-41 com relação Si/Nb=20



Fonte: Elaborado pelo autor

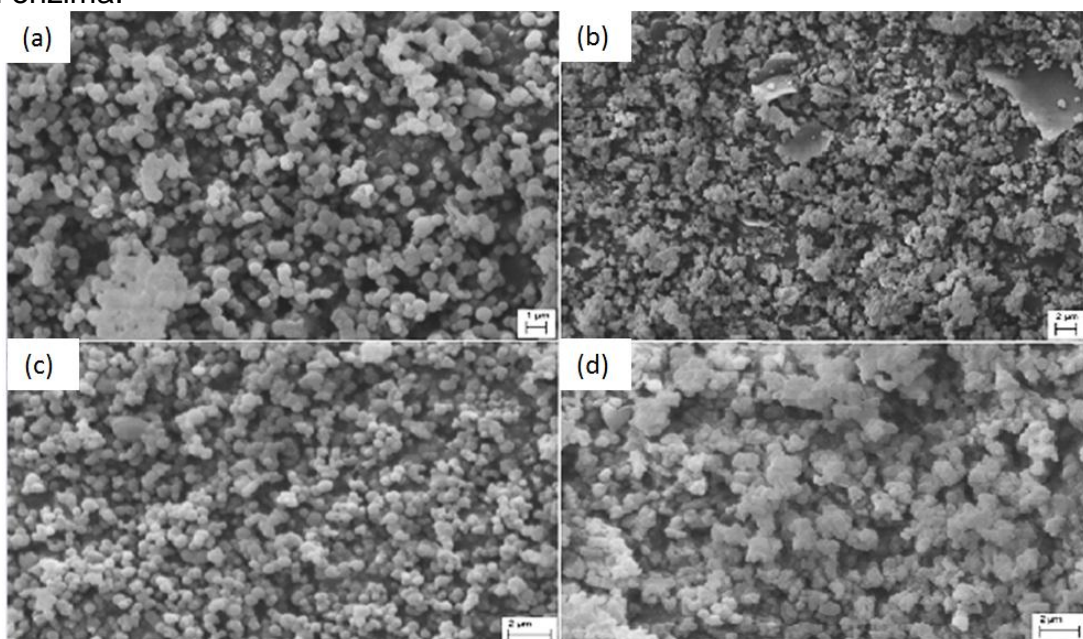
Nota-se que houve a formação dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 (Figura 2) e MCM-48 (Figura 3), em todas as relações Si/Nb. Sendo possível detectar os picos característicos dos mesmos e compará-los em literatura (MARLER *et al.*, 1996; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Bem como, os picos característicos do metal nióbio, também podendo ser comparados em literatura (RODRIGUES, 2009).

5.2 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

As amostras dos materiais sintetizados inicialmente foram analisadas morfológicamente, usando a MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Fazendo uso do microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo EVO LS25, com metalizador QUORUM SC7620 com recobrimento de 20 nanômetros de ouro. O mesmo encontra-se nas dependências da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus I – Erechim.

Abaixo, na Figura 6, estão representadas as análises por Microscopia eletrônica de varredura referentes aos materiais sintetizados. Sendo em 6 a) MCM-41 com enzima, (b) sem enzima e em (c) MCM-48 com enzima (d) sem enzima.

Figura 6. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura referente aos materiais a) MCM-41 com enzima, (b) sem enzima e em (c) MCM-48 com enzima (d) sem enzima.



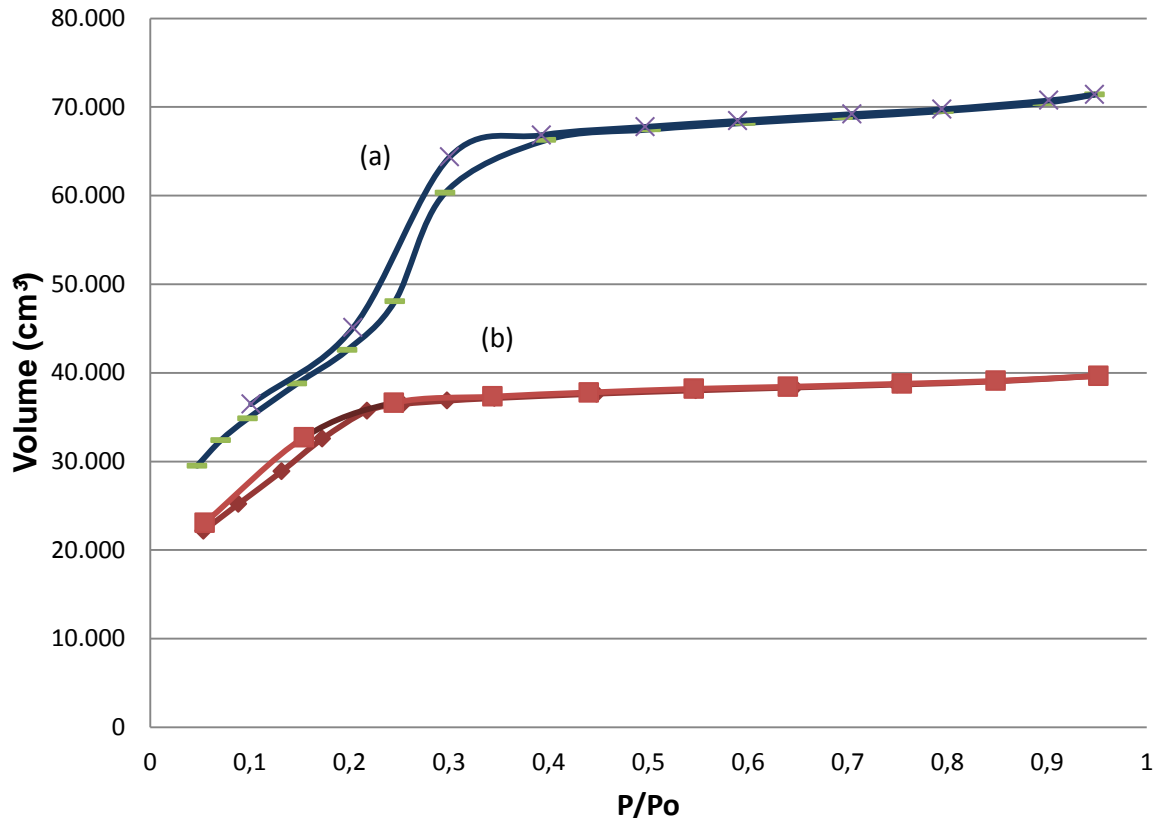
Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 6 apresenta imagens dos materiais mesoporosos sintetizados a temperatura ambiente, onde pode-se observar que os mesmos possuem formato esférico devido à presença de líquido iônico, que na água atua como surfactante. Todos os materiais obtidos são característicos de MCMs puras como observado em literatura (BREVET *et al.*, 2016; DE AGUIAR PEDOTT *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2019), tendo um diâmetro compreendido entre 0,25 e 0,75 μm .

5.3 Análise Textural de Adsorção/desorção de N₂ (BET) em amostras de Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41

Através da análise textural de adsorção/dessorção de N₂ é possível observar as isotermas as quais informações importantes são verificadas, como volume de poro, tamanho de poro, área superficial. Fez-se uso do aparelho QuantaChrome Nova 2200e para isso. As amostras de Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41 foram inicialmente calcinadas durante 3 horas a uma temperatura de 600 °C para ocorrer a eliminação da água adsorvida, juntamente com a matéria orgânica e também do direcionador de estrutura, em seguida, pré-tratadas por 12 horas a 100°C sob pressão reduzida antes da realização da análise, para assim, eliminar a umidade presente na amostra. Depois do pré-tratamento foram realizadas as medidas de adsorção de N₂ na temperatura dele líquido (-196°C). Com essa análise, puderam-se avaliar algumas propriedades, como o tipo de isoterma, volume de poros, tamanho de poros e área superficial dos materiais Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41. As isotermas referentes aos materiais mesoporosos do tipo Nb-MCM encontram-se na Figura 7, sendo em (a) Isoterma referente a Nb-MCM-41 e em (b) Isoterma Nb-MCM-48.

Figura 7. Isoterma de Adsorção/dessorção referente ao material MCM-48 e MCM-41



Fonte: Elaborado pelo autor

As imagens referentes às isotermas dos materiais mesoporosos são classificadas de acordo com a IUPAC, sendo observado que os materiais Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41 são pertencentes ao tipo IV com histerese tipo H1, o que é comum em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou de esferas uniformes compactadas em um arranjo bastante regular que, portanto, têm uma estreita distribuição de tamanhos de poros (TEIXEIRAS, 2001; SOUSA, 2006; SCHWANKE, 2012).

Na Tabela 2 é possível a observação das propriedades dos materiais Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41, como volume de poro, tamanho e área superficial.

Tabela 2. Propriedades texturais referentes aos materiais mesoporosos sintetizados do tipo Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41

	Volume de poro (c³/g)	Tamanho de poro (nm)	Área superficial (m²/g)
Nb-MCM-48	0,286	2,261	704
Nb-MCM-41	0,321	2,261	954

Fonte: Elaborado pelo autor

Os materiais analisados apresentaram elevada área superficial específica, com diâmetro e volumes de poros característicos dos materiais mesoporos (2 a 50 nm), sendo que a MCM-41 encontra-se dentro de uma faixa específica que vai de 2-10 nm) (BRAGA *et al.*, 2013). Além disso, MCMs são conhecidas por sua elevada área superficial (variando de 700-1500 m²/g) (OLIVEIRA, 2012), condizendo com as análises dos materiais avaliados no presente momento.

5.4 Medida de atividade dos materiais mesoporosos Nb-MCM-48 e Nb-MCM-41 com Si/Nb igual 20

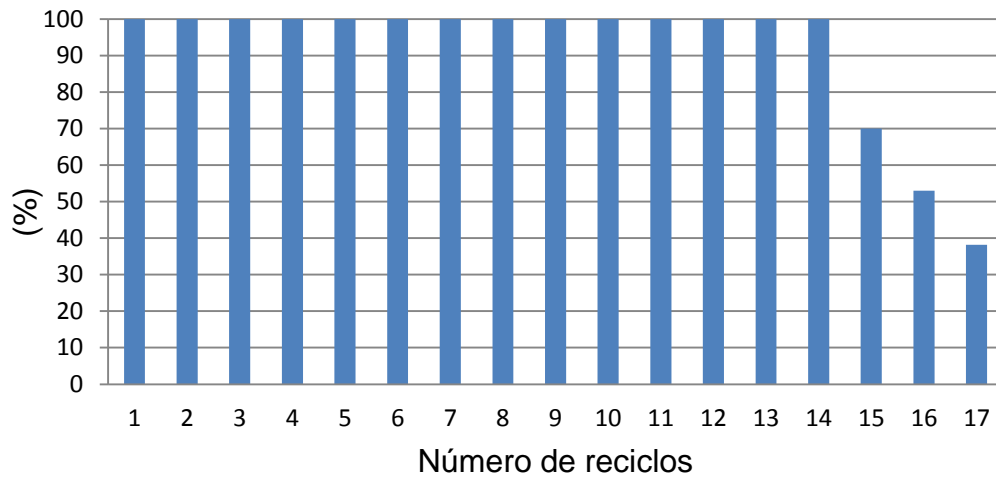
Para uma melhor comparação, foram feitas medidas de atividade somente dos suportes, apenas com a relação Si/Nb=20, onde se obteve 150,78 U de atividade para a Nb-MCM-48 e 84,95 U para a Nb-MCM-41. Em seguida, deu-se início a testes submetendo os suportes com a enzima CalB a diferentes condições.

5.5 Estabilidade operacional

Battiston, 2017 estudou a imobilização da enzima CalB em MCM-48 com o sólido iônico [C₁₄MI]Cl, os resultados demonstram que é possível a reutilização por até 9 ciclos (BATTISTON, 2017).

As quantificações de atividade enzimática (%) referente ao derivado imobilizado enzimático Nb-MCM-48 pelo número de reciclos está representado na Figura 8. A Figura 9 apresenta a atividade (%) pelo número de reciclos do derivado imobilizado enzimático Nb-MCM-41.

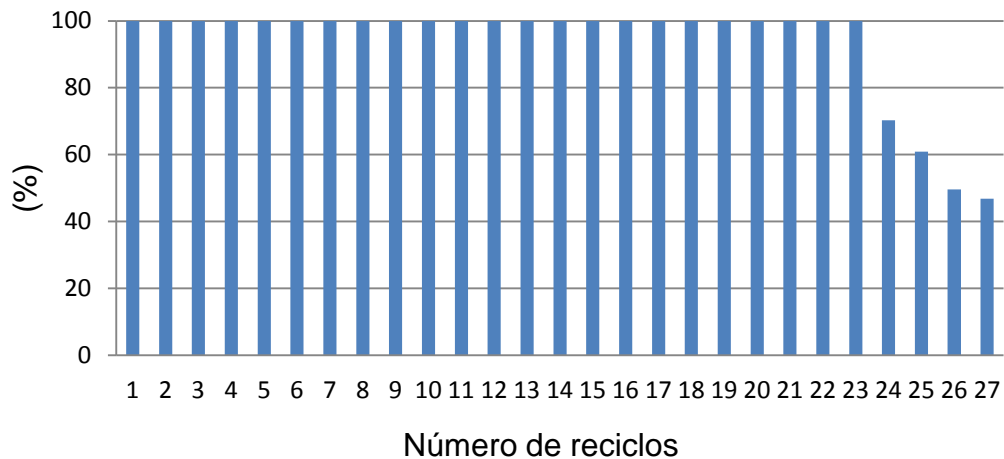
Figura 8. Medida de atividade da enzima CalB em MCM-48 relação Si/Nb=20



Fonte: Elaborado pelo autor

A atividade inicial foi de 324,64 U, mantendo 100% de atividade até o 14º reciclo. A partir de então, o 15º obteve uma atividade de 70%, 16º 53% e 17º 38,15% da atividade inicial.

Figura 9. Medida de atividade da enzima CalB em MCM-41 relação Si/Nb=20



Fonte: Elaborado pelo autor

Inicialmente, para a MCM-41 a atividade foi de 259 U, mantendo-se 100% até o 24º reciclo, onde encontrou-se um valor de 182,08 U, o 27º apresentou atividade de 121,35 U, onde deu-se fim aos reciclos, atingindo o tempo de meia-vida.

5.6 Estabilidade de estocagem

No presente trabalho, foram realizadas sínteses com MCM-41 e 48 imobilizadas e modificadas com nióbio em temperatura ambiente e mantidas em refrigeração. Trabalhos encontrados na literatura comprovam a efetividade do suporte MCM na proteção ao desgaste e desnaturação da enzima. Para o derivado imobilizado enzima/MCM48 [C₁₄MI]Cl refrigerado, até os 75 dias de armazenamento, a atividade foi mantida em 50,60 %. Aproximadamente 1,7 vezes superior à observada para a enzima livre no mesmo período (29,96 %) (BATTISTON, 2017).

A estabilidade de estocagem dos materiais foi realizada em temperatura entre 20-25 °C (Temperatura ambiente, T_{amb}) e em refrigeração entre 5-7 °C. Os experimentos de atividade (síntese de esterificação), foram medidas durante um período de 5 meses, com sua atividade constante durante esse tempo. A seguir, na Tabela 3, as atividades iniciais (1 mês de estocagem) de cada suporte, condicionadas a diferentes formas de residência. Nos meses seguintes, a atividade permaneceu constante.

Tabela 3. Atividade dos materiais imobilizados e mantidos em diferentes residências

Suporte utilizado	Atividade inicial em refrigeração (U)	Atividade inicial em T_{amb} (U)	Após 5 meses em refrigeração (U)	Após 5 meses em T_{amb} (U)
MCM-48	324,6	302,6	320,1	301,4
MCM-41	259,0	230,8	258,8	225,5

(U) = Unidade de atividade enzimática, sendo a quantidade de **enzima** que catalisa uma reação com velocidade de formação de 1 micromol de produto por minuto.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados são calculados em porcentagem da atividade residual, a partir da razão da porcentagem da atividade de esterificação no tempo inicial. Até o presente momento, a atividade se mantém em 100% para ambos os casos, MCM-41 e MCM-48, em temperatura ambiente e em refrigeração.

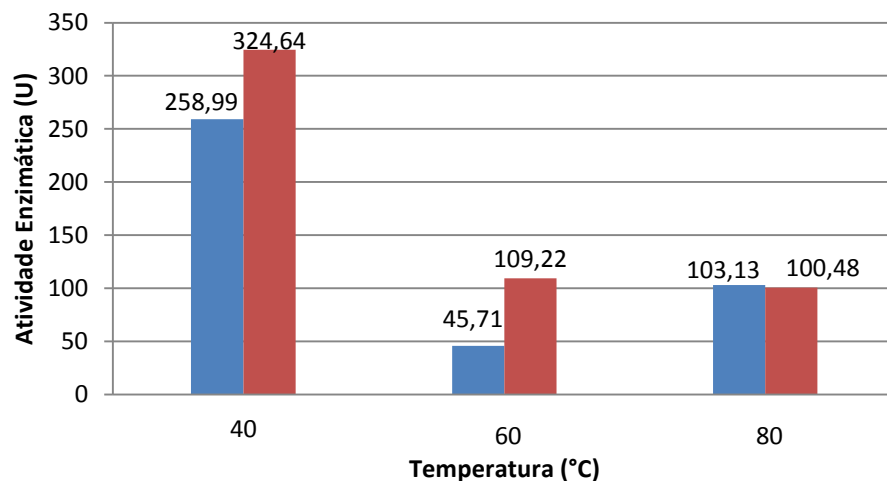
5.7 Estabilidade térmica

Trabalhos encontrados na literatura, apresentam que a enzima CalB no seu estado livre possui uma desativação mais rápida em altas temperaturas. (Antunes, 2015) relata que para a temperatura de 80°C a inativação foi total com 6 horas de contato. Para as temperaturas de 60 e 40°C a inativação total somente foi observada com 72 h de contato.

Em outro referencial encontrado na literatura, para a enzima livre houve uma intensa redução na atividade residual com o aumento da temperatura de 40 para 60 e 80 °C. Em 60 e 80 °C, a enzima livre perde 81 e 100 % respectivamente, de sua atividade residual em 1 hora. Já na enzima livre, o derivado imobilizado MCM-48 [C₁₄MI]Cl, mesmo a 60 e 80 °C, mantêm mais de 80 e 40% de suas atividades residuais, respectivamente (BATTISTON, 2017).

A estabilidade térmica da MCM-48 imobilizada relação Si/Nb=20, deu-se pela reação de esterificação em amostras nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C durante 40 minutos e agitação de 160 rpm em agitador Incubadora, modelo 430 RDB. O resultado das medidas quantificadas de atividade em diferentes temperaturas está representado na Figura 10, sendo na coloração azul a Nb-MCM-48 relação 20 com enzima imobilizada e para a Nb-MCM-41 relação 20 imobilizada a coloração vermelha.

Figura 10. Atividade enzimática MCM-41 imobilizada com Si/Nb=20 em diferentes temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor

A enzima utilizada (CalB), faz parte da família das Lipases. Em literatura, a temperatura ótima para atividade catalítica encontra-se em 40°C para Lipases do tipo CalB (PASTORE, 2003), condizendo assim, com as análises realizadas.

6 CONCLUSÃO

Pôde-se notar que nos suportes Nb-MCM-48 e Nb- MCM-41, independente da relação Si/Nb, houve a formação da rede cristalina referente aos materiais esperados, sendo assim, a quantidade usada de nióbio não interferiu na formação da estrutura mesoporosa dos materiais. Para os materiais MCM-48 e MCM-41 imobilizados e modificados com nióbio, foi possível um alto número de reúsos, mantendo a atividade enzimática elevada em comparação com os suportes das MCMs sem essa modificação.

A estocagem e estabilidade térmica também mostraram-se favoráveis para com os suportes imobilizados modificados, que mesmo em temperatura ambiente (20-25°C) ocorreu a conservação da enzima imobilizada nos suportes metálicos, sendo isso, benéfico em relação a viabilidade, uma vez que não é necessário fazer uso de energia para manter os materiais em refrigeração. Sendo assim, o uso do nióbio nos suportes mesoporosos obteve sucesso.

REFERÊNCIAS

ANTUNES, A. **Imobilização de lipase de Candida Antarctica B (calb) in situ em espuma flexível de poliuretano de diferentes densidades.** Programa de pós-graduação em engenharia de alimentos - universidade regional integrada do alto uruguai e das missões – URI, Erechim, 2015.

BARRETO, Maria Laura. **Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil.** Ministério de Ciência e Tecnologia. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM; MCT, 216 p., il. 2001.

BATTISTON, Cátia Santin Zanchett. **Produção e caracterização parcial de lipases de Penicillium Verrucosum e Penicillium Brevicompectum utilizando como substratos torta de babaçu e farelo de mamona.** Câmpus de Erechim Departamento de Ciências Agrárias PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS, Erechim, 2017.

BENZAQUÉN, Tamara Belén; CARRARO, Paola M.; EIMER, Griselda A. Utilización de cáscara de arroz como fuente de sílice para la síntesis de materiales mesoporosos y su aplicación en la degradación de diferentes compuestos orgánicos. **Revista Tecnología y Ciencia**, n. 37, p. 1-10, 2020.

BRAGA, R. M. *et al.* Síntese da peneira molecular MCM-41 derivada da cinza da casca do arroz. **Holos**, v. 5, p. 40-49, 2013.

BREVET, David *et al.* Self-encapsulation of a drug-containing ionic liquid into mesoporous silica monoliths or nanoparticles by a sol–gel process. **RSC advances**, v. 6, n. 86, p. 82916-82923, 2016.

CARVALHO, Renata Gomes. **Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo.** 2016. 78 f. Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2016.

COELHO, Jakelyne Viana. **Síntese de catalisadores baseados em silicatos mesoporosos contendo ferro ou nióbio para uso em sistemas catalíticos heterogêneos.** 2013. Tese de doutorado em Ciências. Departamento de química. Belo Horizonte, 2013.

CONSORTI, Crestina S. *et al.* Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 830-837, 2001.

CORONAS, Joaquín. Present and future synthesis challenges for zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 2, p. 236-242, 2010.

DE AGUIAR PEDOTT, Victor *et al.* Hierarchical pore structure of zeolite/MCM obtained by supramolecular templating using ionic liquid (C 16 MI· Cl) as the

structure-directing agent. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 6, p. 2343-2352, 2020.

FELICZAK-GUZIK, Agnieszka; NOWAK, Izabela. Application of glycerol to synthesis of solvo-surfactants by using mesoporous materials containing niobium. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 301-308, 2019.

FERRAZ, Lenir Rigoli *et al.* Production and partial characterization of multifunctional lipases by *Sporobolomyces ruberrimus* using soybean meal, rice meal and sugarcane bagasse as substrates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 1, n. 3, p. 243-252, 2012.

GALLO, Jean Marcel Ribeiro. **Síntese e caracterização de [Nb]-MCM-41 e Nb_xO_y(OH) z-montmorilonita e aplicações em catalise redox e acida**. 2005. Dissertação de mestrado em Química - Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2005.

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo; URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio. Hierarchically structured zeolites. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013.

GUERRERO-PÉREZ, M. Olga. The fascinating effect of niobium as catalytic promoting agent. **Catalysis Today**, 2019.

JÚNIOR, Rui Fernandes P. **Nióbio**. 2008. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-3-niobio>. Acesso em: 24 mai. 2020.

KARLSSON, Arne; STÖCKER, Michael; SCHMIDT, Ralf. Composites of micro-and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 181-192, 1999.

KRESGE, C. T. *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.

KRESGE, Charles T. *et al.* The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. In: **Studies in Surface Science and catalysis**. Elsevier, 2004. p. 53-72.

KUMAR, D. *et al.* MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 187, p. 109-116, 2001.

LA SALVIA, Nathália. **Síntese e caracterização de MCM-41 impregnada com magnésio e cromo e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol**. 2014. 229 p. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2014.

LI, Renna *et al.* Synthesis of ZSM-5/Siliceous Zeolite Composites for Improvement of Hydrophobic Adsorption of Volatile Organic Compounds. **Frontiers in chemistry**, v. 7, p. 505, 2019.

LIMA, Ana Flávia Martins de. **Organizações que matam: o necrocapitalismo da indústria mineradora de nióbio nas mesorregiões do Alto Paranaíba e Sul Goiano.** 2020. 86 f. Dissertação de Mestrado em Administração - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

LOPES, Osmando F. *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MARLER, B. *et al.* Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of loaded MCM-41. **Microporous materials**, v. 6, n. 5-6, p. 375-383, 1996.

MÉNDEZ, Franklin J. *et al.* Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 479-491, 2017.

MIGNONI, M.L. **Zeólitas obtidas com líquidos iônicos como direcionadores de estrutura: síntese e reatividade.** Tese de doutorado em Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

NASCIMENTO, A. R. *et al.* Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. **Cerâmica**, v. 60, n. 356, p. 482-489, 2014.

OLIVEIRA, Thiago Gallo. **Desenvolvimento de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 e MCM-48 impregnadas com aminas para utilização na adsorção de CO₂.** Dissertação de Mestrado em Química da Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, SE, 2012.

PASTORE, Gláucia M.; COSTA, Vinicius dos Santos R. da; KOBLITZ, Maria Gabriela B. Purificação parcial e caracterização bioquímica de lipase extracelular produzida por nova linhagem de *Rhizopus* sp. **Food Science and Technology**, v. 23, n. 2, p. 135-140, 2003.

ROCHA, Bárbara Gonçalves. **Avaliação da eficiência química de catalisadores heterogêneos baseados em minérios e rejeitos de mineração nas reações de transesterificação de triacilgliceróis de bio-óleo.** 2018. 153 p. Tese de doutorado – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2017.

RODRIGUES, Liana Alvares; SILVA, Maria Lúcia Caetano Pinto da. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206-1211, 2009.

SANGIORGE, Daniela Lara. **Catalisadores de sílica modificados com nióbio ou alumínio para a conversão de cicloexanona**. 2019. Dissertação de mestrado em Química - Inorgânica. (ICX Departamento de Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2019.

SANTOS NETO, Incêncio Sanches dos. **Obtaining and characterization of solid catalysts of niobium modified with alkaline earth metals transesterification and esterification**. 2013. 101 f. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

SCHWANKE, Anderson Joel; PERGHER, Sibebe Berenice Castellã. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectivas**, v. 36, n. 135, p. 113-125, 2012.

SILVA, Iza FB *et al.* Understanding photocatalytic activity and mechanism of nickel-modified niobium mesoporous nanomaterials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112168, 2020.

SOUSA, Andreza de. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais. Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte – MG. 2006.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TSUKAMOTO, Junko. Esterificação enzimática direta de carboidratos com ácido acrílico em meio orgânico. 2006. 121p. Tese de doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2006.

VAN TASSEL, Lisette; MOILANEN, Antti; RUDDOCK, Lloyd W. Efficient production of wild-type lipase B from *Candida antarctica* in the cytoplasm of *Escherichia coli*. **Protein expression and purification**, v. 165, p. 105498, 2020.

VARTULI, J. C. *et al.* The synthesis and properties of M41S and related mesoporous materials. In: **Synthesis**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 97-119, 1998.

WOJTASZEK-GURDAK, Anna; ZIELINSKA, Martyna; ZIOLEK, Maria. MWW layered zeolites modified with niobium species-Surface and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 325, p. 89-97, 2019.

ZIOLEK, Maria; NOWAK, Izabela. Synthesis and characterization of niobium-containing MCM-41. **Zeolites**, v. 5, n. 18, p. 356-360, 1997.