

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 06/09/2025



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Erick Paiva Cancelli

Suporte à Base de Bismuto Silicato para Imobilização de Lacase de
Myceliophthora thermophila Expressa em *Aspergillus* sp.: Uma Solução Sustentável
para o Tratamento Ambiental de Efluentes da Indústria Têxtil e Farmacêutica

São José do Rio Preto

2024

Erick Paiva Cancellla

Suporte à Base de Bismuto Silicato para Imobilização de Lacase de
Myceliophthora thermophila Expressa em *Aspergillus* sp.: Uma Solução Sustentável
para o Tratamento Ambiental de Efluentes da Indústria Têxtil e Farmacêutica

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Microbiologia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES Processo 88887.513909/2020-00

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Nery

Coorientador: Fábio Rogério de Moraes

São José do Rio Preto

2024

P149s	Paiva Cancelli, Erick Suporte à Base de Bismuto Silicato para Imobilização de Lacase de <i>Myceliophthora thermophila</i> Expressa em <i>Aspergillus</i> sp.: Uma Solução Sustentável para o Tratamento Ambiental de Efluentes da Indústria Têxtil e Farmacêutica / Erick Paiva Cancelli. -- São José do Rio Preto, 2024 165 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto Orientador: José Geraldo Nery Coorientador: Fabio Rogério de Moraes [UNESP] 1. Microbiologia industrial, ambiental e de alimentos. 2. Biologia e sistemática de microrganismos. 3. Bioprodutos: produção e aplicação em microrganismos. I. Título.
-------	--

Erick Paiva Cancellia

Suporte à Base de Bismuto Silicato para Imobilização de Lacase de
Myceliophthora thermophila Expressa em *Aspergillus* sp.: Uma Solução Sustentável
para o Tratamento Ambiental de Efluentes da Indústria Têxtil e Farmacêutica

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Microbiologia, junto ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Geraldo Nery
UNESP – Campus de São José do Rio Preto/SP
Orientador

Prof.^a Dr.^a Eleni Gomes
UNESP – Campus de São José do Rio Preto/SP

Prof.^a Dr.^a Ieda Pastre Fertoni
UNESP – Campus de São José do Rio Preto/SP

Prof. Dr. Adriano Aguiar Mendes
UNIFAL – Campus Alfenas/MG

Prof.^a Dr.^a Leticia Maria Zanphorlin Murakami
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) – Campinas/SP

São José do Rio Preto

6 de setembro de 2024

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Herbert e Alessandra, a minha namorada Mariana e a meus avós
Romildo (*in memoriam*) e Elinor.

Agradecimentos

Com imensa gratidão e emoção, expresso meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que tornaram possível a realização deste sonho. Este trabalho só é possível com o apoio e as valiosas contribuições de muitos indivíduos e instituições.

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, José Geraldo Nery, pela orientação cuidadosa, paciência e contribuições valiosas ao longo do processo de pesquisa. Sua dedicação e comprometimento foram decisivos para o desenvolvimento desta tese, e sou grato por ter tido a oportunidade de aprender sob sua orientação.

À minha família e amigos, que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo apoio emocional, compreensão e incentivo incondicional, agradeço do fundo do coração. Seu amor e encorajamento foram a força motriz que me impulsionou durante os desafios desta jornada acadêmica, especialmente ao meu avô Romildo de Paiva, que tinha o grande sonho de ver seu neto se tornar um Doutor. Infelizmente, ele não presenciará este momento, mas tenho certeza de que ele está me observando onde quer que esteja. **Isso é para você, vênho!**

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Vinícius, Oscar, Guarnieri e Sacco, agradeço pelas discussões estimulantes, troca de ideias e pelo companheirismo que tornaram esta jornada mais próspera e significativa. Cada conversa e colaboração contribuíram para enriquecer meu trabalho e minha pessoa.

Suas contribuições foram essenciais para a realização deste projeto de pesquisa. Por último, mas não menos importante, agradeço a todos os participantes da pesquisa, cuja generosidade ao compartilhar suas experiências e conhecimentos foi crucial para o

sucesso deste estudo. Também menciono a Prof.^a Dr.^a Giselle Maria Maciel por abrir as portas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, permitindo a continuidade do projeto, e por sua imensa ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 88887.513909/2020-00.

Este trabalho é o resultado do esforço coletivo de muitos, e sou verdadeiramente grato por fazer parte disso. Cada um de vocês desempenharam um papel vital nesta jornada.

“The flow of time is always cruel... its speed seems different for each person, but no one can change it... A thing that does not change with time is a memory of younger days...”

Legend of Zelda: Ocarina of Time

Resumo

A crescente demanda por materiais avançados para aplicações ambientais tem impulsionado a pesquisa de novos compostos com propriedades únicas e eficientes. Nesse contexto, a lacuna no conhecimento sobre a síntese e aplicação de materiais avançados oferece uma oportunidade significativa para inovação e progresso científico. À vista de tais afirmações, a presente tese teve como objetivo sintetizar e caracterizar um novo material hierárquico de bismuto (BS) e modular sua superfície para imobilizar lacases provenientes de *Myceliophthora thermophila* e aplicá-lo em experimentos de remediação ambiental. Para tal, foi empregado o biocatalisador Lac-BS na biodegradação do corante Tectilon 4R (Acid Blue 277) e do fármaco Ibuprofeno, conhecidos por serem poluentes emergentes. Inicialmente, foi realizada a investigação acerca da importância de diferentes agentes direcionadores de estrutura (SDAs) e da influência do envelhecimento na síntese do material. Em seguida, análises como DRX, FTIR, MEV, MET, BET, RMN e XANES identificaram um material inédito com estrutura hierárquica de poros em escalas micro e meso, além de uma alta área superficial. Ademais, o processo de extração Soxhlet se fez necessário para preservar a estrutura cristalográfica durante a remoção do SDA. Posteriormente, o BS passou por processos que visaram a modulação da superfície com o intuito de ser empregado na imobilização de enzimas. O método utilizado para a realização desta pesquisa foi bem-sucedido devido a confirmação através de resultados de FTIR e DRX, e a imobilização da lacase no suporte BS alcançou 100% de rendimento, mantendo alta eficiência mesmo com variações na massa do suporte e diferentes concentrações de enzima. Os resultados de imobilização obtidos apresentaram um efeito denominado de hiperativação enzimática, no qual a atividade do biocatalisador supera a atividade da enzima livre, especialmente em utilizando concentrações de lacase de 0,5 U/mL. As simulações de dinâmica molecular indicaram que, durante a imobilização, os

resíduos Lys-188 – Pro-193 adotaram uma conformação ao redor do sítio ativo, aumentando o volume e se mostrando como uma possível explicação para o efeito de hiperativação mencionado anteriormente. Além disso, todos os parâmetros de caracterização bioquímica da Lac-BS foram superiores aos da enzima livre, demonstrando maior estabilidade térmica, durante a qual a atividade foi mantida a 40 °C e ocorreu a proteção parcial da enzima a 50 °C, além do biocatalisador apresentar excelentes resultados através de ciclos de testes catalíticos repetidos. Nos testes de degradação do corante, o biocatalisador Lac-BS demonstrou 100% de eficácia na remoção em 2 horas, enquanto o suporte funcionalizado sem a enzima (Func-BS) alcançou 88,46%, ambos superando os resultados obtidos pela enzima livre. Portanto, a combinação do suporte BS com a enzima lacase promoveu uma potente sinergia na degradação do corante. Na remoção de ibuprofeno, o biocatalisador Lac-BS atingiu 72,58% de degradação em duas horas em solução aquosa a 40 °C devido à combinação de adsorção e atividade enzimática, superando a eficiência do Func-BS (52,43%) e da enzima livre (49,83%). Portanto, pode-se afirmar que os resultados obtidos comprovam que a integração da lacase com o suporte BS mostrou potencial para ser uma solução promissora na remediação de corantes e fármacos em matrizes aquosas.

Palavras-chave: Síntese; bismuto silicato; estrutura hierárquica; lacase imobilizada; processo de biodegradação.

Abstract

The growing demand for advanced materials for environmental applications has driven the research of new compounds with unique and efficient properties. In this context, the knowledge gap in the synthesis and application of advanced materials offers a significant opportunity for innovation and scientific progress. Considering these statements, the present thesis aimed to synthesize and characterize a new hierarchical bismuth material (BS) and modify its surface to immobilize laccases derived from *Myceliophthora thermophila* for use in environmental remediation experiments. For this purpose, the Lac-BS biocatalyst was employed in the biodegradation of the dye Tectilon 4R (Acid Blue 277) and the drug Ibuprofen, known to be emerging pollutants. Initially, an investigation was conducted on the importance of different structure-directing agents (SDAs) and the influence of aging on the material synthesis. Subsequently, analyses such as XRD, FTIR, SEM, TEM, BET, NMR, and XANES identified a novel material with a hierarchical pore structure at micro and meso scales, in addition to a high surface area. Moreover, the Soxhlet extraction process was necessary to preserve the crystallographic structure during SDA removal. Afterward, the BS underwent surface modification processes to be used in enzyme immobilization. The method employed for this research was successful, as confirmed by FTIR and XRD results, and the laccase immobilization on the BS support achieved 100% yield, maintaining high efficiency even with variations in support mass and enzyme concentrations. The immobilization results exhibited a phenomenon known as enzymatic hyperactivation, wherein the activity of the biocatalyst surpasses that of the free enzyme, especially when using laccase concentrations of 0.5 U/mL. Molecular dynamics simulations indicated that, during immobilization, the Lys-188 – Pro-193 residues adopted a conformation around the active site, increasing its volume and potentially explaining the hyperactivation effect. Additionally, all biochemical

characterization parameters of Lac-BS were superior to those of the free enzyme, demonstrating greater thermal stability, with activity maintained at 40 °C and partial enzyme protection at 50 °C. The biocatalyst also showed excellent results through repeated catalytic test cycles. In dye degradation tests, the Lac-BS biocatalyst demonstrated 100% efficacy in removal within 2 hours, while the functionalized support without the enzyme (Func-BS) achieved 88.46%, both surpassing the results obtained by the free enzyme. Therefore, the combination of the BS support with the laccase enzyme promoted a potent synergy in dye degradation. In ibuprofen removal, the Lac-BS biocatalyst achieved 72.58% degradation in two hours in an aqueous solution at 40 °C due to the combination of adsorption and enzymatic activity, outperforming the efficiency of Func-BS (52.43%) and the free enzyme (49.83%). Thus, it can be affirmed that the obtained results demonstrate that the integration of laccase with the BS support showed potential to be a promising solution for the remediation of dyes and pharmaceuticals in aqueous matrices.

Keywords: Synthesis; Bismuth silicate; hierarchical structure; immobilized laccase; biodegradation process.

Lista de Figuras

Figura 1 Esquema ilustrativo de um método de obtenção de uma zeólita hierárquica. Fonte: Adaptado (FARSANA; KUMARI, 2023).	25
Figura 2 Exemplos de templates orgânicos para a produção de materiais hierarquicamente estruturados Fonte: Adaptado (WANG et al., 2010; XIAO et al., 2006).	26
Figura 3 Estrutura molecular do anti-inflamatório Ibuprofeno. Fonte: PUBCHEM 3672.	29
Figura 4 Estrutura molecular do corante têxtil Acid Blue 277, empregado neste trabalho. Fonte: Chemical Book CB6875176.	31
Figura 5 Ligação das unidades de construção (unidades de construção primárias; PBU e unidades de construção secundárias; SBU) na estrutura tridimensional da zeólita-clinoptilolita. Fonte: Adaptado (MARGETA et al., 2013).	35
Figura 6 Tipos comuns de estruturas de zeólitas. A esfera azul representa o átomo T e a esfera vermelha representa o átomo de oxigênio. Fonte: (LI; LI; YU, 2017).	36
Figura 7 Representação esquemática de (A) A formação de blocos construtivos zeolíticos Y primários (topologia FAU) ao redor de agentes direcionadores de estrutura orgânicos (TMA ⁺). (B) a formação da super cavidade da zeólita Y pela montagem de blocos construtivos secundários. Fonte: Adaptado (ASGAR POUR; SEBAKHY, 2022a).	39
Figura 8 Estrutura do material ETS-10 mostrando as diferentes coordenações. Fonte: Adaptado (KRISNANDI; LACHOWSKI; HOWE, 2006).	40
Figura 9 Pedra mineral de bismuto. Fonte: Public Domain Archive.	45
Figura 10 Representação computacional das estruturas cristalinas. Na parte de cima: Estruturas poliédricas do EMS-4 vistas ao longo das direções [1 0 0] (a) e [0 1 0] (b) . Poliedros: vermelho (BiO ₇), laranja (Na/BiO ₆), verde (SiO ₄). Na parte de baixo: (a) Representação poliédrica do EMS-5 vista ao longo da direção (0 0 1). O hexágono evidencia a pequena gaiola que caracteriza a estrutura do EMS-5 e esboçada como representação de bastão e bola em (b) . Fonte: Adaptado (ZANARDI et al., 2006).	48
Figura 11 Estrutura cristalográfica da enzima lacase de Myceliophthora thermophila. Fonte: Adaptado (ERNST et al., 2018b).	50
Figura 12 Aplicações de enzimas lacase em oxidação de poluentes. Fonte: Adaptado (MAHURI; PAUL; THATOI, 2023).	51
Figura 13 Técnicas utilizadas para a imobilização de enzimas. Fonte: Adaptado (NGUYEN; KIM, 2017).	55
Figura 14 Ilustração esquemática da síntese de BS. Fonte: Autoria Própria.	64
Figura 15 Esquema ilustrativo dos métodos de remoção do SDA empregados neste trabalho. (a) Extração via rota térmica - calcinação (b) Extração via Soxhlet. Fonte: Autoria Própria.	66
Figura 16 Esquema de imobilização da enzima lacase usando suporte de bismuto silicato (BS); Si-BS, BS silanizado; Func-BS, BS funcionalizado; e Lac-BS, lacase imobilizada em bismuto silicato. Fonte: Autoria Própria.	72
Figura 17 Padrões de DRX utilizados para investigar a estrutura cristalina e composição de fase dos BS preparados com diferentes tempos de envelhecimento utilizando TPA Br como agente direcionador de estrutura. Fonte: Autoria Própria.	80

- Figura 18** Padrões de DRX do estudo realizado para a compreensão da remoção do SDA (TPA Br) com tempo de envelhecimento de 24 horas através da calcinação em diferentes temperaturas. **Fonte:** Autoria Própria..... 86
- Figura 19** Padrões de DRX do estudo realizado para a compreensão do papel do SDA na síntese de BS. Síntese utilizando TPA Br, PDADMAC e sem SDA. **Fonte:** Autoria Própria. 89
- Figura 20** Os espectros de FT-IR do estudo realizado para a compreensão da remoção do SDA (TPA Br) e 24 horas de envelhecimento através da calcinação em diferentes temperaturas. **Fonte:** Autoria Própria..... 91
- Figura 21** Ampliação das bandas na região de 400-1500 cm^{-1} . **Fonte:** Autoria Própria. 91
- Figura 22** Os espectros de FT-IR do estudo realizado para a compreensão da remoção do SDA (TPA Br) e 24 horas de envelhecimento através do método Soxhlet. **Fonte:** Autoria Própria. 93
- Figura 23** Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e curvas de distribuição de tamanho de poros de BS1 (a), BS2 (b), BS3 (c), BS4 (d), BS5 (e) e BS6 (f). **Fonte:** Autoria Própria. 97
- Figura 24** Análises térmicas do BS sintetizados na presença de TPA Br e 24 horas de envelhecimento conduzido em uma rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de N_2 (40 mL min^{-1}) e uma etapa isotérmica (900 $^{\circ}\text{C}$) de 60 min em atmosfera de ar sintético (60 mL min^{-1}). **Fonte:** Autoria Própria..... 100
- Figura 25** A, B e C são imagens de MEV de bismuto silicato (A) BS1 (24 horas de envelhecimento e TPABr como DAS), (B) calcinado a 550 $^{\circ}\text{C}$ e (C) calcinado a 750 $^{\circ}\text{C}$. D mostra a EDX do bismuto silicato BS1. **Fonte:** Autoria Própria. 102
- Figura 26** Micrografia de MET da amostra de BS sintetizados na presença de TPA Br com 24 horas de envelhecimento. **Fonte:** Autoria Própria..... 104
- Figura 27** Micrografia de MET da amostra de BS sintetizados na presença de TPA Br com 24 horas de envelhecimento e calcinadas a 550 $^{\circ}\text{C}$. **Fonte:** Autoria Própria. 105
- Figura 28** Micrografia de MET da amostra de BS sintetizados na presença de TPA Br com 24 horas de envelhecimento e calcinadas a 750 $^{\circ}\text{C}$. **Fonte:** Autoria Própria. 106
- Figura 29** Espectros de RMN de estado sólido com rotação no ângulo mágico de uma amostra de bismuto silicato como fabricado. (a) Topo: espectros de ^1H ^{29}Si de polarização cruzada sob rotação no ângulo mágico (CPMAS) adquiridos com tempo de polarização cruzada (CT) de 1ms. Também é mostrado o ajuste dos espectros usando três linhas gaussianas com posições e porcentagens indicadas. Meio: espectros de CPMAS com tempo de contato de 5 ms. Inferior: espectros de Excitação de Pulso Único sob rotação no ângulo mágico (SPEMAS) adquiridos com tempo de reciclagem (d1) de 20s. O ajuste dos espectros foi realizado usando três linhas gaussianas nas mesmas posições das mostradas em (a) e (b) e resultando nas áreas percentuais indicadas. (b) Espectro EASY de ^1H da amostra de bismuto silicato como fabricado. (c) Espectros de ^1H - ^{13}C CPMAS da amostra de bismuto silicato as made. **Fonte:** Autoria Própria..... 109
- Figura 30** Espectros de RMN de estado sólido de ^{29}Si com rotação no ângulo mágico de amostras envelhecidas de bismuto silicato. (a) Amostra a com 12 horas de envelhecimento. Topo e meio: espectros de ^1H ^{29}Si CPMAS adquiridos com tempo de polarização cruzada (CT) de 1ms e 5ms. Inferior: ^{29}Si SPEMAS adquiridos com longo

tempo de relaxamento (20s) juntamente com os ajustes gaussianos considerando os grupos terminais Q2, Q3 e Q4 de silanol como na Fig. 17. As porcentagens de cada tipo de grupo estão indicadas. (b) Mesmo que (a) para a amostra com 24 horas de envelhecimento. **Fonte:** Autoria Própria..... 110

Figura 31 Espectros de ^1H ^{29}Si CPMAS e ^{29}Si SPEMAS de amostras de bismuto silicato calcinadas a 450 °C (a), 550 °C (b) e 750 °C (d). **Fonte:** Autoria Própria..... 111

Figura 32 Os espectros de XANES e a derivação dos espectros de XANES para a folha de Bi, que serve como padrão, e as medições repetidas nas amostras BS1 sintetizado com TPA Br e 24 horas de envelhecimento e BS2 sintetizado com TPA Br e 12 horas de envelhecimento. **Fonte:** Autoria Própria. 112

Figura 33 Comparação dos espectros de XANES medidos e a derivação em comparação com os espectros teóricos para mp-558953 do material. **Fonte:** Autoria Própria. 113

Figura 34 Padrões de DRX usados para investigar a estrutura cristalina e a composição de fases do BS preparado. BS (linha preta); Si-BS (linha verde); Func-BS (linha vermelha); Lac-BS (linha azul). **Fonte:** Autoria Própria..... 114

Figura 35 Espectros de FT-IR de BS (linha preta); Si-BS (linha verde); Func-BS (linha vermelha); Lac-BS (linha azul). **Fonte:** Autoria Própria..... 115

Figura 36 (a) Resultados do rendimento de imobilização do desenho experimental variando massa e atividade enzimática. Cada ponto representa o erro padrão de duas experiências. (b) Resultados da atividade recuperada do desenho experimental variando massa e atividade enzimática. Cada ponto representa o erro padrão de duas experiências. **ns: $p > 0,05$. Fonte:** Autoria Própria. 119

Figura 37 A) mostra os gráficos estatísticos de perfil desejabilidade de unidades de lacase versus massa de material de suporte empregado no planejamento experimental para a condição ótima para experimentos futuros; B) mostra o gráfico estatístico de Pareto empregado no planejamento experimental para a condição ótima para experimentos futuros. **Fonte:** Autoria Própria..... 120

Figura 38 Modelagem bioinformática da função da lacase: (A) Quatro etapas de simulações de dinâmica molecular livre demonstram a convergência do raio de giração da proteína (nm) durante a simulação de 5 ns. (B) Análise de componentes principais das trajetórias concatenadas da proteína indica que o primeiro componente principal representa aproximadamente 13% dos principais movimentos da proteína. (C) Sobreposição da estrutura cristalográfica da lacase e uma imagem da nona componente principal revela o loop compreendendo Lys188 - Pro193.(D) Monitoramento do volume do bolso através da análise de componentes principais mostra um aumento no volume do bolso do sítio ativo para 379 Å³ e 423 Å³ nos primeiros e nonos componentes principais, respectivamente. **Fonte:** Autoria Própria. 122

Figura 39 Efeito da temperatura na atividade da enzima imobilizada (barra vermelha) e da enzima livre (barra cinza). Cada ponto representa o erro padrão de três experimentos. **Fonte:** Autoria Própria. 124

Figura 40 Efeito da temperatura na estabilidade da enzima imobilizada Lac-BS (barras vermelhas e cinzas) e da enzima livre (barras azul claro e verde) ao longo do tempo (uma hora e duas horas). Cada ponto representa o erro padrão de três experimentos. **ns: $p > 0,05$; **: $p \leq 0,01$; ***: $p \leq 0,001$; ****: $p \leq 0,0001$ em comparação com Lac-BS 1 hora. Fonte:** Autoria Própria. 127

Figura 41 Reutilização da lacase imobilizada. Cada ponto representa o erro padrão de três experimentos. Fonte: Autoria Própria.	129
Figura 42 (A) Impacto da lacase imobilizada (25 mg; 0,5 U/mL) no processo de descoloração do Tectilon 4R-01 200% do controle (barra azul escuro); enzima livre (barra cinza); apenas Func-BS (barra verde); Lac-BS (barra vermelha). *: $p \leq 0,05$; **: $p \leq 0,01$; ***: $p \leq 0,001$; ****: $p \leq 0,0001$. (B) Ilustração esquemática da adsorção e biodegradação dos experimentos com Tectilon Blue 4R 200%, comparando Func-BS e Lac-BS. Fonte: Autoria Própria.	133
Figura 43 Caminho de reação possível para a transformação do Tectilon Blue 4R em produtos secundários, de acordo com os resultados obtidos de LC-MS. Fonte: Autoria Própria.	135
Figura 44 Espécies geradas detectadas por LC-MS, de acordo com o mecanismo proposto para a degradação do Tectilon Blue 4R-01.	136
Figura 45 Impacto da lacase imobilizada (25 mg; 0,5 U/mL) no processo de remoção de Ibuprofeno com enzima livre (barra cinza); Func-BS (barra verde); Lac-BS (barra vermelha). ns: $p > 0,05$; *: $p \leq 0,05$; **: $p \leq 0,01$. Fonte: Autoria Própria. ...	138
Figura 46 Possível via de reação para a transformação do Ibuprofeno em metabólitos (1-hidroxiibuprofeno, 2-hidroxiibuprofeno e 1,2-dihidroxiibuprofeno). Fonte: Autoria Própria.	140
Figura 47 Mecanismo plausível para a degradação do Ibuprofeno através da catálise enzimática. Fonte: Autoria Própria.	141

Lista de Tabelas e Equações

Tabela 1 Valores permitidos para a manutenção da qualidade do padrão de águas doces perante a liberação de poluentes. Fonte: Adaptado (CONAMA, 2005).....	57
Tabela 2 Valores calculados de cristalinidade de cada amostra em diferentes tempos de envelhecimento utilizando TPA Br como agente direcionador de estrutura. Fonte: Autoria Própria.	81
Tabela 3 Variação dos parâmetros de síntese de BS em diferentes amostras, destacando o tempo de envelhecimento, qual SDA utilizado, o pH do gel antes e depois do processo de envelhecimento e da água-mãe, e a formação de monocristais de NaNO_3 na água-mãe. Fonte: Autoria Própria.	83
Tabela 4 Distâncias interplanares e intensidades relativas do BS antes e depois do tratamento térmico para a remoção do SDA. Fonte: Autoria Própria.	87
Tabela 5 Valores calculados de cristalinidade de cada amostra em diferentes agentes direcionadores de estrutura. Fonte: Autoria Própria.	89
Tabela 6 Valores de propriedades texturais dos BS sintetizados na presença de TPA Br com 24 horas de envelhecimento (área superficial (S), volume de poros (V_{poros}) e diâmetro de poros (Φ_{poros})). Fonte: Autoria Própria.	96
Tabela 7 Análise elementar dos BS sintetizados na presença de TPA Br com 24 horas de envelhecimento e suas proporções teóricas e experimental. Fonte: Autoria Própria.	98
Tabela 8 Diferentes materiais e suas propriedades texturais utilizados como matrizes inorgânicas para imobilização de enzimas. Fonte: Autoria Própria.	125
Tabela 9 Resultados de testes de biodegradação realizados em corantes comuns usando vários biocatalisadores. Fonte: Autoria Própria.	134
Equação 1 Fórmula geral da formação da estrutura cristalina de uma zeólita. Fonte: Adaptado (GHOBARKAR; GUTH, 1999).	34
Equação 2 Fórmula para o cálculo de rendimento de imobilização.	73
Equação 3 Fórmula para o cálculo de atividade recuperada.	73
Equação 4 Fórmula para o cálculo da porcentagem de cristalinidade total da amostra.	77
Equação 5 Equação de Bragg utilizada para o cálculo de distâncias interplanares do DRX.	83

Lista de Abreviatura e Siglas

ABTS	2,2'-azinobis (3- etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico)
APTES	(3-aminopropil)triethoxissilano
BET-N₂	Análise de Fisissorção de N ₂
BS	Bismuto Silicato
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EXAFS	Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X prolongada
FT-IR Fourier	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de
Func-BS	Bismuto Silicato funcionalizado
GA	Glutaraldeído
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
IY	Rendimento de Imobilização
Lac-BS	Lacase imobilizada em Bismuto Silicato
MAS-NMR	Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido com giro no ângulo mágico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OPT	Octaedro-Pentaedro-Tetraedro
PDADMAC	Cloreto de polidialildimetilamônio
RA	Atividade recuperada
SDA	Agente direcionador de estrutura
Si-BS	Bismuto Silicato silanizado
TGA	Análise Termogravimétrica
TPA Br	Brometo de tetrapropilamônio

Sumário

1. Introdução	24
2. Revisão da Literatura	34
2.1. Zeólitas	34
2.2. Síntese de Zeólitas Sintéticas	36
2.3. A Química e Materiais de Bismuto	44
2.4. Enzimas Lacase	49
2.5. Imobilização Enzimática.....	53
2.6. Remediação Ambiental.....	55
3. Justificativa da pesquisa.....	59
4. Objetivos Gerais.....	61
4.1. Objetivos Específicos	61
5. Materiais e Métodos	63
5.1. Síntese Hidrotermal de Bismuto Silicato (BS)	63
5.2. Extração do Agente Direcionador de Estrutura (SDA)	64
5.3. Caracterização Físico-Química	66
5.4. Modulação da superfície do suporte	70
5.5. Delineamento Experimental	72
5.6. Ensaios de determinação de atividade do biocatalisador	73
5.7. Modelo de Bioinformática.....	73
5.8. Caracterização bioquímica do biocatalisador.....	75
5.9. Remoção de corante têxtil	76
5.10. Remoção de Ibuprofeno.....	77
5.11. Análises Estatísticas	77
6. Resultados e Discussão	79
6.1. Caracterização Físico-Química do suporte	79
6.1.1. Síntese de Bismuto Silicato (BS) e remoção de agente direcionador de estrutura (SDA) 79	
6.1.2. Análise de adsorção de Nitrogênio (N ₂)	93
6.1.3. Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) 98	
6.1.4. Análise termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DSC)	99
6.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	100
6.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	103
6.1.7. Ressonância Magnética Nuclear ¹ H (RMN ¹ H)	107
6.1.8. Absorção de Raios-X próximo à estrutura da borda (XANES)	112

6.2.	Modulação da superfície do suporte	113
6.3.	Delineamento Experimental	115
6.4.	Modelo de Bioinformática.....	120
6.5.	Caracterização bioquímica do biocatalisador.....	123
6.5.1.	Temperatura Ótima e Estabilidade Térmica	123
6.5.2.	Reutilização	127
6.6.	Remoção de corante têxtil	129
6.7.	Remoção de Ibuprofeno.....	136
7.	<i>Considerações finais e conclusões</i>	142
7.1.	Caracterização Físico-Química do Bismuto Silicato	142
7.2.	Caracterização Físico-Química da Modulação do Suporte	143
7.3.	Delineamento Experimental	144
7.4.	Modelagem de Bioinformática.....	144
7.5.	Caracterização Bioquímica do Biocatalisador	145
7.6.	Remoção de Corante	146
7.7.	Remoção de Ibuprofeno.....	147
8.	<i>Perspectivas Futuras</i>	148
	<i>Referências</i>	149

1. Introdução

As zeólitas fazem parte de uma classe de materiais composta por aluminossilicatos caracterizados por suas estruturas abertas e possuindo uma rede cristalina que forma uma rede de canais e poros, criando uma vasta área superficial característica. Esses materiais geralmente contêm cátions de metais alcalinos terrosos e metais alcalinos em sua composição estrutural. A estrutura cristalográfica de uma zeólita é composta por uma rede tridimensional de tetraedros arranjados de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados por oxigênio, formando canais do tamanho de moléculas. Esses materiais possuem propriedades físico-químicas que conferem características desejáveis para seu uso como catalisadores heterogêneos. Isso inclui a estabilidade térmica de sua estrutura, a capacidade de atingir altas temperaturas, uma área superficial interna variando tipicamente de 70 a 300 m^2g^{-1} , e a apresentação de sítios catalíticos ácidos ou básicos, que podem variar de acordo com o uso da troca iônica na estrutura (CUNDY; COX, 2003; ROCHA, 2005; ZONES; DAVIS, 1996).

A maioria das zeólitas, por definição, apresentam microporos ($< 2 \text{ nm}$). No entanto, é possível modular a porosidade do material para exibir diferentes tamanhos de poros dentro do mesmo material, recebendo a designação de estrutura hierarquicamente estruturada (CHEN et al., 2012). É possível obter zeólitas micro-mesoporosas, micro-macroporosas ou até mesmo micro-meso-macroporosas. A literatura apresenta duas abordagens distintas para a síntese desses materiais: uma envolve o uso de agentes direcionadores de estrutura, chamados de templates ou SDAs, e a outra consiste em um processo sem o uso deles (JACOBSEN et al., 2000; XIAO et al., 2006). Os principais processos para a produção de zeólitas hierarquicamente estruturadas sem o uso de SDAs são a dessilicificação, que envolve a remoção seletiva de silício da estrutura da zeólita através de tratamento alcalino, e a desaluminação, que é a remoção de átomos de alumínio

da estrutura por meio de tratamentos com vapor ou lixiviação ácida (TAO et al., 2006; VAN DONK et al., 2003).

Agentes direcionadores de estrutura desempenham um papel crucial na síntese de zeólitas. Esses agentes, geralmente sais orgânicos, auxiliam na moldagem da estrutura do material ao direcionar o arranjo dos átomos de alumínio e silício durante a síntese (ASGAR POUR; SEBAKHY, 2022b; GUO et al., 2019; LOBO; ZONES; DAVIS, 1995; ZHANG; ZAWOROTKO, 2014). No caso de usar SDAs para produzir zeólitas hierarquicamente estruturadas, o processo envolve adicionar essas moléculas ao gel precursor. Após a síntese, essas moléculas são removidas do material, principalmente por meio de processos térmicos. A literatura indica que os SDAs mais comumente usados na produção de materiais hierárquicos são moléculas orgânicas que exibem características anfífilas, como cloreto de polialildimetilamônio, organossilanos, brometo de cetrimônio, polivinil butiral, sais de amônio quaternário, entre outros, onde existem casos em que mais de um SDA pode ser usado simultaneamente, com um direcionando para microporos e o outro para mesoporos (Figura 1) (WANG et al., 2010; XIAO et al., 2006).

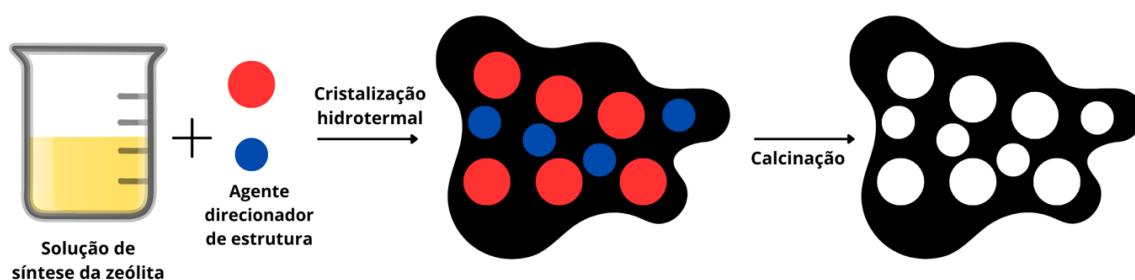


Figura 1 Esquema ilustrativo de um método de obtenção de uma zeólita hierárquica. **Fonte:** Adaptado (FARSANA; KUMARI, 2023).

A escolha do SDA pode afetar não só o tamanho e a forma dos cristais resultantes, mas também sua porosidade e atividade catalítica (GUO et al., 1997). É crucial selecionar e utilizar os SDAs com cuidado para sintetizar zeólitas com propriedades personalizadas

para aplicações específicas (ASGAR POUR; SEBAKHY, 2022b; JO; HONG, 2018; LOBO; ZONES; DAVIS, 1995). Neste estudo, utilizamos dois agentes direcionadores de estrutura orgânicos comuns: o brometo de tetrapropilamônio (TPA Br) e o cloreto de polialildimetilamônio (PDADMAC). O íon de amônio quaternário positivamente carregado desses agentes serve como molde durante a síntese, orientando o arranjo dos átomos de alumínio e silício (Figura 2) (JO; HONG, 2018).

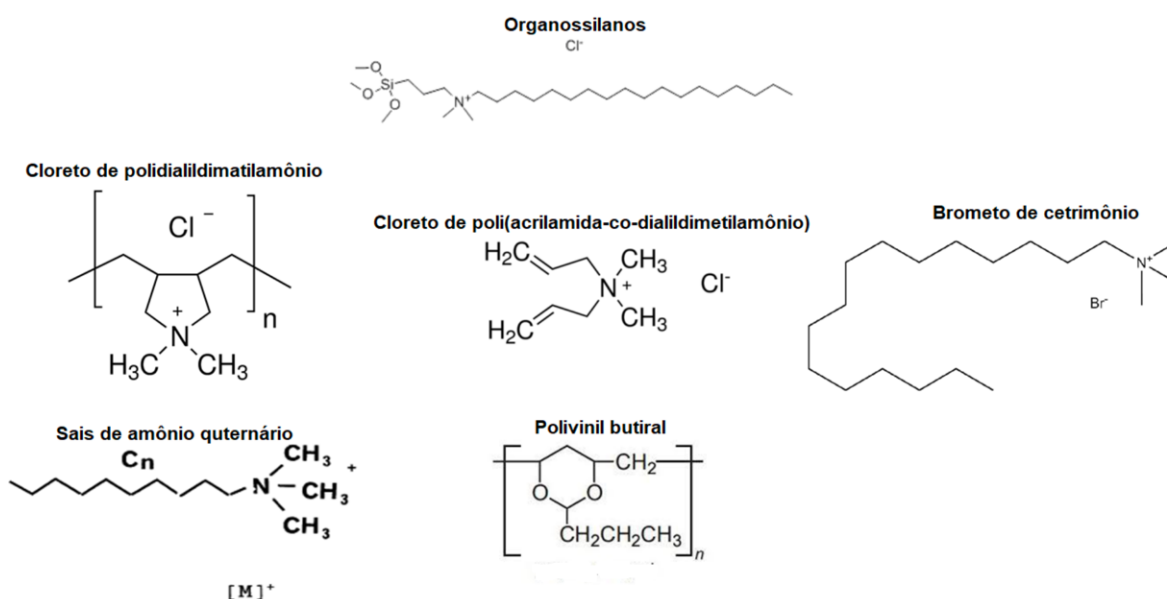


Figura 2 Exemplos de templates orgânicos para a produção de materiais hierarquicamente estruturados **Fonte:** Adaptado (WANG et al., 2010; XIAO et al., 2006).

O TPA Br tem se mostrado especialmente eficaz na síntese de zeólitas com poros grandes, como aquelas pertencentes às famílias FAU e ZSM-5 (DOUGNIER; GUTH, 1996; KERSTENS et al., 2020; VALTCHEV; BOZHILOV, 2004; VAN DER GAAG; JANSEN; VAN BEKKUM, 1985). Além disso, é solúvel em soluções aquosas e solventes orgânicos polares, o que facilita sua incorporação na mistura de síntese. No entanto, seu uso pode levar à formação de impurezas ou subprodutos indesejados, exigindo uma otimização cuidadosa das condições de síntese para alcançar as propriedades desejadas

do produto (BAI et al., 2016; CREA et al., 1987; GUO et al., 1997; KERSTENS et al., 2020).

Na síntese desses materiais, é possível substituir os átomos de Si e Al na estrutura cristalográfica por cátions de metais de transição e lantanídeos, como abordado neste trabalho, o Bismuto (Bi). Essas alterações favorecem a obtenção de novos materiais com características físico-químicas e estruturais diferentes entre si. Esses materiais, que possuem o esqueleto estrutural dos cristais, mas com o alumínio substituído por outro metal na rede cristalina, são chamados de materiais com estrutura cristalográfica mista ou pela sigla OPT, derivado do inglês Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral. Esse nome se deve ao fato de que esses metais normalmente assumem coordenações octaédricas (MO_6) e pentaédricas (MO_5) na rede cristalina, enquanto o silício assume uma coordenação tetraédrica (SiO_4) (ROCHA, 2005; ROCHA; ANDERSON, 2000).

Materiais à base de Bismuto são relatados na literatura como importantes cintiladores, catalisadores fotocatalíticos, vidros, condutores iônicos e agentes de remoção de iodo (GIRSOVA et al., 2020; ISHIIB; HARADAB, 1996; KANG; YANG; YIM, 2020; KARTHIK et al., 2019; KOBAYASHI et al., 1997; KUSZ; TRZEBIATOWSKI; BARCZYNSKI, 2003). No entanto, a produção de materiais OPT contendo átomos de Bismuto em sua estrutura foi relatada. (ZANARDI et al., 2006) relataram com sucesso a síntese, sob condições hidrotérmicas, de dois silicatos microporosos de Bismuto, caracterizados por diferentes refinamentos de estrutura cristalina. A presença de Bismuto em uma estrutura cristalográfica zeolítica pode oferecer vantagens para aplicação como um catalisador heterogêneo devido à sua alta força ácida, devido à sua capacidade de apresentar cátions +3 ou +5. Uma vez que os estudos sobre a síntese de zeólitas envolvendo Bismuto como o metal primário são raros, estudos indicaram que a incorporação de cátions em zeólitas utilizando fontes de Bismuto já está

bem estabelecida. Zeólitas 1 são alguns exemplos de zeólitas usadas para a incorporação de Bismuto (LEI et al., 2015; SUN et al., 2012b; ZARUBIN, 2014; ZHAO et al., 2019b; ZHAO; KOBAYASHI, 2001).

Como materiais de suporte, as zeólitas mantêm a atividade e melhoram a estabilidade das enzimas – térmica, de pH e de armazenamento – possibilitando sua reciclagem em reatores industriais, por exemplo. Em certas circunstâncias, podem até aumentar a atividade catalítica das enzimas. Além disso, por serem excelentes catalisadores químicos, a combinação de zeólitas com enzimas biocatalisadoras pode promover efeitos sinérgicos ou viabilizar reações em cascata quimio-enzimáticas de várias áreas, principalmente na área de meio ambiente (COSTA et al., 2009; DE VASCONCELLOS et al., 2015; DEBECKER et al., 2021; WEHAIDY et al., 2019a; XING et al., 2000).

O aumento exponencial e alarmante de poluentes provenientes de atividades humanas em corpos d'água superficiais exige atenção imediata e total (A. IBRAHIM; MUHAMMAD ABDULLAHI IBRAHIM; ALI GAMBO YUSUF, 2021). A presença de compostos tóxicos em ambientes aquáticos, variando de efluentes industriais a resíduos residenciais e agrícolas não apenas representa uma ameaça significativa à saúde humana, mas também aos ecossistemas, ressaltando a gravidade e urgência da situação (POOJA; KUMAR; SINGH, 2020).

As abordagens tradicionais de tratamento empregadas para mitigar o impacto desses poluentes muitas vezes necessitam de reavaliação devido às complexidades e resistência de seus alvos químicos. Além disso, embora sejam parcialmente eficazes, esses métodos convencionais de tratamento de água lutam para erradicar contaminantes emergentes como drogas, corantes e compostos disruptores endócrinos. A maioria dos

métodos padrão também são demorados, caros e podem ter efeitos adversos (ROCCARO, 2018). Portanto, é imprescindível reconsiderar os procedimentos tradicionais para garantir a qualidade da água, destacando a necessidade crítica de tecnologias inovadoras e sustentáveis de tratamento de água (ISLAS-FLORES et al., 2014; ROCCARO, 2018).

O Ibuprofeno, um medicamento anti-inflamatório não esteroidal (AINE) (Figura 3) amplamente utilizado na saúde moderna, alivia a dor e a inflamação. No entanto, o consumo global de ibuprofeno levou à sua presença generalizada e persistente nos sistemas aquáticos (CLEUVERS, 2004; ISLAS-FLORES et al., 2014). O ibuprofeno e seus metabólitos, originados do consumo humano, excreção e métodos inadequados de descarte, estão sendo cada vez mais reconhecidos como novos poluentes ambientais devido ao seu aparecimento contínuo em águas superficiais, subterrâneas e até mesmo em efluentes de esgoto tratados (BUSER; POIGER; MULLER, 1999; ZHANG et al., 2021).

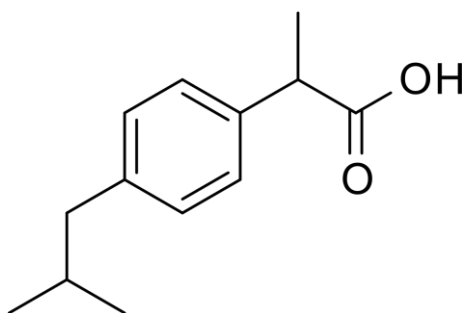


Figura 3 Estrutura molecular do anti-inflamatório Ibuprofeno. **Fonte:** PUBCHEM 3672.

À medida que o ibuprofeno continua a se infiltrar em habitats aquáticos, devemos enfrentar seu profundo impacto na vida aquática, as tendências alarmantes de bioacumulação e a potencial transferência desses contaminantes através da cadeia alimentar (RAGUGNETTI et al., 2011; ZHANG et al., 2021). Essa tarefa exige uma abordagem interdisciplinar envolvendo estudos de química ambiental, eco toxicologia e

saúde pública. Compreender a presença e as consequências de contaminantes farmacêuticos, como o Ibuprofeno, nos sistemas aquáticos é uma responsabilidade fundamental que todos compartilhamos na luta pela integridade ecológica de nossos recursos hídricos e pela salvaguarda do bem-estar das populações humanas (OBA et al., 2021).

Os efluentes da indústria têxtil também representam um desafio ambiental premente. Este setor, chave na economia global, é um grande contribuinte para a poluição da água, sendo responsável por 140.000 toneladas/ano de poluição industrial da água (ISLAM et al., 2023). A característica marcante desses efluentes é a sua coloração intensa, resultante da fixação incompleta de corantes no processo produtivo, culminando na liberação desses corantes nos efluentes industriais (BERRADI et al., 2019). Muitos corantes sintéticos são resistentes à degradação natural, e sua pigmentação intensa obstrui a penetração de luz nos corpos d'água, levando à redução da atividade fotossintética e à inibição da biota aquática (BERRADI et al., 2019; ISLAM; MOSTAFA, 2018; ISLAM et al., 2023).

Os efluentes têxteis são ainda caracterizados por alta demanda química de oxigênio (DQO), aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sais e metais, toxicidade e, em alguns casos, mutagenicidade, o que ameaça o meio ambiente e a saúde humana (Figura 4) (ISLAM; MOSTAFA, 2018; ISLAM et al., 2023).

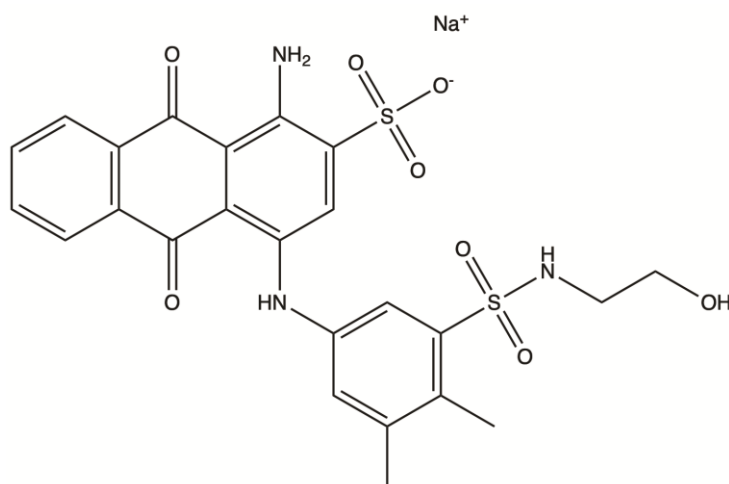


Figura 4 Estrutura molecular do corante têxtil Acid Blue 277, empregado neste trabalho. **Fonte:** Chemical Book CB6875176.

Neste contexto, a busca por tecnologias alternativas que sejam eficazes e ambiental e economicamente viáveis torna-se uma luz de esperança. A integração de métodos físico-químicos e biológicos, particularmente aqueles que envolvem enzimas como lacases, pode fornecer alternativas eficazes e sustentáveis, revolucionando nossa abordagem ao tratamento de água e instigando otimismo em nossa batalha contra a poluição.

As enzimas lacases são oxidases multicobre (EC 1.10.3.2) com quatro átomos de cobre em sua estrutura dispostos em três tipos (T1, T2 e T3). O cobre T1 é responsável pelo potencial redox da enzima em relação ao eletrodo de hidrogênio normal (ENH), podendo ser classificado em alto E^0 (780 mV vs. ENH), intermediário E^0 (430-710 mV vs. ENH) e baixo E^0 (430 mV vs. ENH) (ALI et al., 2023; SHARMA et al., 2013). É constatado que as lacases oriundas de *Myceliophthora thermophila* possuem um ENH por volta de 470 mV, estabelecendo a faixa intermediária de potencial redox (LLORET et al., 2013; XU et al., 1998). Além deste átomo de cobre, as lacases possuem um cluster tri nuclear, composto por um átomo de cobre T2 e dois átomos de cobre T3, onde ocorre a

redução de oxigênio molecular a água. Essas enzimas desempenham um papel importante nas reações de oxidação de diversos compostos fenólicos e não fenólicos, utilizando oxigênio como aceitador de elétrons.

As lacases podem ser produzidas industrialmente por bactérias e fungos e aplicadas em vários contextos biotecnológicos, desde a eliminação de compostos fenólicos indesejados nas indústrias de alimentos e papel até a degradação de poluentes ambientais recalcitrantes, incluindo medicamentos e corantes sintéticos (BILAL et al., 2019; MAGALHÃES et al., 2019; MISHRA; MAITI, 2019; MOJSOV et al., 2016; ULSON DE SOUZA; FORGIARINI; ULSON DE SOUZA, 2007). No entanto, desafios práticos obstruíram sua ampla implementação, incluindo o alto custo de produção, as dificuldades na separação pós-reação e a suscetibilidade à inativação térmica e por solventes durante a aplicação. A imobilização de lacases em suportes inertes oferece uma solução, possibilitando a separação pós-reação eficiente, aumentando a estabilidade operacional e facilitando a reutilização (GEOR MALAR et al., 2020; LIU; DONG, 2020; QIU et al., 2020; SIGURDARDÓTTIR et al., 2018).

Ao utilizar um único suporte inorgânico, é difícil alcançar alta atividade e carga enzimática, propriedades físico-químicas consistentes, excelente resistência mecânica, alta afinidade pelo substrato e limitações de difusão do produto (GEOR MALAR et al., 2020; LIU; DONG, 2020; QIU et al., 2020). Devido à sua estrutura hierárquica de poros, inerte em condições normais e área superficial extraordinária, que pode ultrapassar $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, o uso de materiais com estrutura mista octaédrica-pentaédrica-tetraédrica (OPTs) surgem como uma solução substancial para os desafios existentes (KERSTENS et al., 2020; ROCHA, 2005).

A fim de responder tais questionamentos e dada ainda a importância do processo catalítico de remediação ambiental e da necessidade de obter processos mais eficientes, este trabalho investigou a síntese e caracterização de um novo suporte inorgânico de bismuto silicato concomitantemente com a modulação de sua superfície por agentes orgânicos como aminosilanos e glutaraldeído com o objetivo da imobilização de lacases de *Myceliophthora thermophila* para empregar este biocatalisador nas reações de degradação de Ibuprofeno e o corante azul Acid Blue 277.

7. Considerações finais e conclusões

Considerando que o objetivo deste trabalho foi a síntese e caracterização de um novo material hierárquico de bismuto, além da modulação de sua superfície para imobilização de lacases provenientes de *Myceliophthora thermophila* e a aplicação do biocatalisador em reações de biodegradação do corante Tectilon 4R e do fármaco ibuprofeno, os dados experimentais obtidos permitiram chegar às seguintes conclusões:

7.1. Caracterização Físico-Química do Bismuto Silicato

Inicialmente, foi estudada a importância da utilização de diferentes SDAs e a influência do envelhecimento na síntese. As análises de caracterização (DRX, FTIR, MEV, MET, BET, RMN e XANES) permitiram identificar que o material sintetizado é inédito, com uma estrutura hierárquica que apresenta poros em escalas micro e meso. Durante os estudos, os métodos de extração do SDA precisaram ser otimizados, pois o método convencional de calcinação resultou em mudanças estruturais no material, destruindo os picos de difração desejáveis em $2\theta = 3-8^\circ$. Para solucionar isso, foi utilizado o método de extração Soxhlet, que permitiu a remoção do SDA sem a alteração irreversível da estrutura cristalográfica.

Nas análises de RMN, o espectro de CPMAS de ^1H - ^{29}Si com tempos de polarização cruzada de 1 ms e 5 ms identificou três picos em 113,2 ppm, 102,5 ppm e 92 ppm, correspondendo aos grupos terminais de silanol Q4, Q3 e Q2, respectivamente. O espectro de SPEMAS, com um tempo de reciclagem de 20 s, mostrou que as quantidades relativas dos grupos terminais de silanol Q4, Q3 e Q2 são 77%, 11% e 12%, respectivamente, revelando um excesso considerável de grupos Q4 na amostra. Os espectros de ^1H MAS indicaram a presença de solventes orgânicos e grupos terminais Si-OH em troca com água adsorvida, além de umidade na amostra, sugerindo a presença de SDA no produto recém-sintetizado. Os espectros de ^{29}Si NMR das amostras envelhecidas

por 12 e 24 horas mostraram um aumento na ordem estrutural local na amostra envelhecida por 24 horas, relacionado ao aumento da fase cristalina observado nos resultados de DRX. A calcinação das amostras resultou em uma diminuição progressiva na relação sinal/ruído dos espectros de ^1H - ^{29}Si CPMAS com temperaturas mais elevadas, sendo que a 750 °C nenhum sinal de ^1H - ^{29}Si CPMAS foi detectado, indicando a ausência de hidrogênio próximo ao ^{29}Si . Os espectros de ^{29}Si SPEMAS mostraram mudanças drásticas na estrutura local dos grupos ^{29}Si a 750 °C, confirmando a necessidade de outro método para extração do SDA, corroborando com os resultados de DRX e FTIR.

Nas análises de XANES, concluiu-se que a otimização bayesiana para ajustar os espectros teóricos aos experimentais é eficaz, e que Bi_2O_3 é a melhor correspondência para as medições experimentais de XANES das espécies de bismuto analisadas.

Finalmente, concluiu-se através de todas as análises realizadas, que o material utilizando TPABr como SDA e com tempo de envelhecimento de 24 horas possuía a melhor estrutura, sendo escolhido para todos os experimentos futuros.

7.2. Caracterização Físico-Química da Modulação do Suporte

A partir dos experimentos para modular a superfície do suporte, foi possível concluir que os dados de XRD mostraram que tanto a silanização quanto a funcionalização do suporte resultaram em padrões quase idênticos, com uma perda de cristalinidade. Isso sugere que o tratamento químico foi bem-sucedido em modificar a superfície sem alterar a fase ou a natureza do material. No entanto, a imobilização da lacase na superfície do BS reduziu a intensidade dos picos de difração, o que pode indicar uma cobertura bem-sucedida da superfície. Os dados de FTIR sustentam essa afirmação pela presença de bandas que comprovam a existência dos grupos funcionais desejados. A funcionalização com glutaraldeído foi confirmada pela presença de uma banda de absorção em torno de 1640 cm^{-1} , atribuída ao grupo $\text{C}=\text{N}$. Essa banda aparece nas

amostras Func-BS e Lac-BS, indicando a formação de grupos amida II e confirmando tanto a modificação química da superfície quanto a imobilização da lacase.

7.3. Delineamento Experimental

A imobilização da lacase no suporte BS atingiu 100% de rendimento, demonstrando alta eficiência no processo. Esta eficiência foi mantida mesmo com a variação da massa do suporte de 15 mg a 25 mg, indicando que o suporte possui uma área de superfície e locais de ligação suficientes para a enzima. A variação das concentrações de enzima (0,5, 1 e 1,5 U/mL) também mostrou altos rendimentos de imobilização. No entanto, em concentrações mais altas, o rendimento diminuiu para um mínimo de $55,47 \pm 3,51\%$, sugerindo a saturação dos sítios de ligação do suporte. Isso indica uma faixa ótima de atividade de enzima para máxima eficiência.

A atividade recuperada da lacase imobilizada (Lac-BS) apresentou uma relação com a concentração inicial de enzima. Observou-se hiperativação enzimática, com a atividade da enzima imobilizada superando a da enzima livre em 0,5 U/mL ($109,78 \pm 2,88\%$). Isso pode ser devido a mudanças conformacionais durante a imobilização, tornando os sítios ativos mais acessíveis ou eficientes.

Em concentrações mais altas de enzima (1 U/mL e 1,5 U/mL), a atividade recuperada diminuiu, possivelmente devido à superlotação da superfície do suporte, causando interferência estérica e dificultando o acesso dos substratos aos sítios ativos. Além disso, altas concentrações podem levar a interações intermoleculares, resultando em agregados enzimáticos menos ativos.

7.4. Modelagem de Bioinformática

As trajetórias de dinâmica molecular convergiram, conforme indicado pelo raio de giração da proteína, sugerindo que as simulações alcançaram um estado estável. Não

foram observadas mudanças conformacionais significativas que resultassem na exposição completa do sítio ativo da lacase. No entanto, o íon cobre, inicialmente enterrado na estrutura cristalográfica, foi observado na superfície molecular durante as simulações.

A simulação revelou que o loop contendo os resíduos Lys188 - Pro193 adotou uma conformação diferente, aumentando o volume do bolso ao redor do sítio ativo. Esse aumento de volume foi quantificado, mostrando um crescimento de 342 Å³ na estrutura cristalográfica para até 423 Å³ na simulação. Esse aumento de volume do bolso do sítio ativo após a imobilização poderia proporcionar maior acesso ao substrato, potencializando a atividade enzimática.

Como a imobilização da enzima ocorre em resíduos de lisina, o resíduo Lys188 pode ser um local potencial para estabilizar a lacase de *Myceliophthora thermophila* em uma conformação aberta, facilitando uma maior eficiência catalítica.

7.5. Caracterização Bioquímica do Biocatalisador

Com os testes realizados para determinar o funcionamento do biocatalisador em condições importantes para a aplicação em processos catalíticos, foi possível concluir que a maior atividade da lacase imobilizada foi observada a 40 °C. Essa temperatura promove um equilíbrio ótimo entre a dinâmica molecular e a estabilidade enzimática, facilitando reações mais frequentes e eficientes. A atividade da lacase imobilizada é reduzida a 25 °C devido à diminuição do movimento molecular, mas ainda mostra uma atividade recuperada significativamente maior do que a da enzima livre.

Quando utilizada a 50 °C, a enzima pode sofrer desnaturação, levando à perda de sua função catalítica. No entanto, o suporte BS protege parcialmente a enzima, preservando sua atividade. Assim, a lacase imobilizada exibe uma estabilidade térmica superior em comparação com a enzima livre. Após 1 hora a 40 °C, a atividade foi mantida

em $109,8 \pm 2,88\%$. Quando exposta por 2 horas, a atividade diminuiu, mas ainda foi significativamente maior do que a da enzima livre, pois a imobilização parece estabilizar a enzima, mantendo sua conformação ativa e protegendo-a de danos térmicos. Mesmo a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, a enzima imobilizada mostra notável estabilidade térmica, com níveis de atividade acima de 40% após 1 e 2 horas.

No desempenho de ciclos consecutivos em atividades catalíticas, a lacase imobilizada pode ser reutilizada por até dez vezes, apresentando uma redução total de 29,45% na atividade. Este resultado é melhor do que muitos encontrados na literatura, indicando uma boa retenção de atividade, provavelmente devido às propriedades hierárquicas do suporte BS, que podem ter efeitos sinérgicos que protegem a enzima e mantêm sua atividade.

7.6. Remoção de Corante

Nos experimentos de descoloração, o biocatalisador apresentou uma eficácia de remoção de 100% após 2 horas, enquanto a enzima livre demonstrou menor eficiência entre os três métodos empregados. O suporte Func-BS sozinho, através do método de adsorção, mostrou uma eficiência de descoloração de 88,46% (8,65 mg/L removidos), superior à da enzima livre, mas inferior ao Lac-BS, devido à sua alta área superficial. No entanto, não houve biodegradação do corante devido à ausência de enzimas no material.

A combinação da enzima e do suporte mostrou uma sinergia potente, com o suporte ajudando na adsorção do corante e a enzima promovendo a degradação. A eficiência de descoloração observada no estudo atual é comparável ou superior aos resultados documentados em investigações anteriores, mesmo com o emprego de diferentes corantes.

7.7. Remoção de Ibuprofeno

Lac-BS apresentou a maior eficiência de remoção de ibuprofeno (IBU), com aproximadamente 72,58% em duas horas a 40 °C. Essa alta eficiência é atribuída tanto à atividade enzimática da lacase quanto ao processo de adsorção do suporte Func-BS. O Func-BS sem enzima, utilizando apenas adsorção física, conseguiu remover cerca de 52,43% do IBU. Embora eficiente, sua dependência exclusiva da adsorção física limita sua eficácia na conversão do fármaco em metabólitos mais simples, tornando-o menos adequado para aplicações em águas residuais complexas.

A enzima livre demonstrou uma eficiência de remoção inferior, biodegradando aproximadamente 49,83% do IBU nas mesmas condições. Suas limitações incluem susceptibilidade a fatores ambientais, limitações de difusão e inativação durante o processo catalítico. A combinação da lacase com o suporte Func-BS oferece uma alternativa eficaz para a remediação do IBU, mostrando um desempenho de biodegradação superior em um período mais curto em comparação com os métodos relatados na literatura. Isso indica que o Lac-BS pode ser uma solução promissora para a remoção eficiente de fármacos de matrizes aquosas.

Referências

- A. IBRAHIM; MUHAMMAD ABDULLAHI IBRAHIM; ALI GAMBO YUSUF. Implications of industrial effluents on surface water and ground water. **World Journal of Advanced Research and Reviews**, v. 09, n. 03, p. 330–336, 30 mar. 2021.
- AI, Z. et al. Monoclinic α -Bi₂O₃ photocatalyst for efficient removal of gaseous NO and HCHO under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2044–2049, fev. 2011.
- ALAM, R. et al. Biodegradation and metabolic pathway of anthraquinone dyes by *Trametes hirsuta* D7 immobilized in light expanded clay aggregate and cytotoxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 405, p. 124176, mar. 2021.
- ALI, M. et al. **Laccase Engineering: Redox Potential Is Not the Only Activity-Determining Feature in the Metalloproteins**. *Molecules* Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 set. 2023.
- AL-MAQDI, K. A. et al. Challenges and Recent Advances in Enzyme-Mediated Wastewater Remediation—A Review. **Nanomaterials**, v. 11, n. 11, p. 3124, 19 nov. 2021.
- ALMULAIKY, Y. Q. et al. Hydroxyapatite-decorated ZrO₂ for α -amylase immobilization: Toward the enhancement of enzyme stability and reusability. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 167, p. 299–308, 15 jan. 2021.
- ALSAIARI, N. S. et al. The biocatalytic degradation of organic dyes using laccase immobilized magnetic nanoparticles. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 17, 1 set. 2021.
- AMERI, A. et al. Bio-removal of phenol by the immobilized laccase on the fabricated parent and hierarchical NaY and ZSM-5 zeolites. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 120, p. 300–312, 1 mar. 2021.
- AMERI, A. et al. Removal of dyes by *Trametes versicolor* laccase immobilized on NaY-zeolite. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 197, p. 240–253, 1 set. 2023.
- ANDERSON, M. W. et al. Structure of the microporous titanasilicate ETS-10. **Nature**, v. 367, n. 6461, p. 347–351, jan. 1994.
- ASGAR POUR, Z.; SEBAKHY, K. O. A Review on the Effects of Organic Structure-Directing Agents on the Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Properties of Zeolites. **Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 431–446, 13 maio 2022a.
- ASGAR POUR, Z.; SEBAKHY, K. O. **A Review on the Effects of Organic Structure-Directing Agents on the Hydrothermal Synthesis and Physicochemical Properties of Zeolites**. *Chemistry (Switzerland)* MDPI, , 1 jun. 2022b.

AZIZI, S. N.; YOUSEFPOUR, M. Static and Ultrasonic-assisted Aging Effects on the Synthesis of Analcime Zeolite. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 636, n. 5, p. 886–890, 7 abr. 2010.

BAI, R. et al. **Simple Quaternary Ammonium Cations-Templated Syntheses of Extra-Large Pore Germanosilicate Zeolites**. **Chemistry of Materials**American Chemical Society, , 27 set. 2016.

BAI, Z. et al. Preparation and characterization of bismuth silicate nanopowders. **Frontiers of Chemistry in China**, v. 2, n. 2, p. 131–134, abr. 2007.

BALCI, M. et al. The synthesis of Eu–Tb–Ho co-doped Bi₂O₃-based ceramic powders for use in intermediate temperature-SOFCs. **Solid State Ionics**, v. 387, p. 116060, dez. 2022.

BARRER, R. M. 435. Syntheses and reactions of mordenite. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 2158, 1948.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1 jan. 1951.

BARTLETT, N. Low temperature preparation and uses of potent oxidizers. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 127, n. 10, p. 1285–1288, out. 2006.

BEGUM, G. et al. Influence of silica architecture on the catalytic activity of immobilized glucose oxidase. **Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials**, v. 8, n. 1, p. 72–80, 20 mar. 2019.

BELL, A. T. Insights into the mechanism and kinetics of propene oxidation and ammoxidation over bismuth molybdate catalysts derived from experiments and theory. **Journal of Catalysis**, v. 408, p. 436–452, abr. 2022.

BENSAFI, B.; CHOUAT, N.; DJAFRI, F. The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 496, p. 215397, dez. 2023.

BERENDSEN, H. J. C.; GRIGERA, J. R.; STRAATSMA, T. P. **The Missing Term in Effective Pair Potentials****1J. Phys. Chem.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.

BERMAN, H. M. et al. **The Protein Data Bank****Nucleic Acids Research**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.rcsb.org/pdb/status.html>.

BERRADI, M. et al. **Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs**. **Heliyon**Elsevier Ltd, , 1 nov. 2019.

- BHARDWAJ, P. et al. Eradication of ibuprofen and diclofenac via in situ synthesized and immobilized bacterial laccase to Cu-based metal organic framework. **Journal of Water Process Engineering**, v. 54, 1 ago. 2023.
- BIERER, D. WS. Bismuth Subsalicylate: History, Chemistry, and Safety. **Clinical Infectious Diseases**, v. 12, n. Supplement_1, p. S3–S8, 1 jan. 1990.
- BILAL, M. et al. **Hazardous contaminants in the environment and their laccase-assisted degradation – A review**. **Journal of Environmental Management** Academic Press, , 15 mar. 2019.
- BINNIG, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 1, p. 57–61, 5 jul. 1982.
- BIRHANLI, E. et al. Design of laccase–metal–organic framework hybrid constructs for biocatalytic removal of textile dyes. **Chemosphere**, v. 292, 1 abr. 2022.
- BOLES, J. R. Review of Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications. **The Canadian Mineralogist**, v. 40, n. 5, p. 1521–1522, 1 out. 2002.
- BORGES, K. B. et al. LC-MS-MS determination of ibuprofen, 2-hydroxyibuprofen enantiomers, and carboxyibuprofen stereoisomers for application in biotransformation studies employing endophytic fungi. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 2, p. 915–925, jan. 2011.
- BRECK, D. W. Zeolite Chemistry and Reactions. Em: **Sintering and Catalysis**. Boston, MA: Springer US, 1975. p. 211–227.
- BROOKS, B. R. et al. CHARMM: The biomolecular simulation program. **Journal of Computational Chemistry**, v. 30, n. 10, p. 1545–1614, 30 jul. 2009.
- BRUM, J. M. et al. Systematic Review and Meta-Analyses Assessment of the Clinical Efficacy of Bismuth Subsalicylate for Prevention and Treatment of Infectious Diarrhea. **Digestive Diseases and Sciences**, v. 66, n. 7, p. 2323–2335, 8 jul. 2021.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- BRYJAK, J.; SZYMAŃSKA, K.; JARZEBSKI, A. B. Laccase immobilisation on mesostructured silicas. **Chemical and Process Engineering - Inżynieria Chemiczna i Procesowa**, v. 33, n. 4, p. 611–620, dez. 2012.
- BUSER, H. R.; POIGER, T.; MULLER, M. D. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 15, p. 2529–2535, 1 ago. 1999.
- BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. **Journal of Chemical Physics**, v. 126, n. 1, 2007.

BYRAPPA, K.; KUMAR, S. Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy. **Asian Journal of Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 4933–4935, 2007.

CARDOSO, C. L. Imobilização de enzimas em suportes cromatográficos: uma ferramenta na busca por substâncias bioativas. **Quim. Nova**, v. 32, n. 1, p. 175–187, 2009.

CARROLL, S. A. et al. Evaluation of silica-water surface chemistry using NMR spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 6, p. 913–926, mar. 2002.

CEDERQUIST, K. B.; KEATING, C. D. Curvature Effects in DNA: Au Nanoparticle Conjugates. **ACS Nano**, v. 3, n. 2, p. 256–260, 24 fev. 2009.

CHAN, J. C. et al. Structural studies of Myceliophthora Thermophila Laccase in the presence of deep eutectic solvents. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 150, p. 109890, out. 2021.

CHANDRAWANSHI, E.; BISEN, D. P.; BRAHME, N. Photoluminescence studies of Eu³⁺ doped bismuth silicate based phosphor for plant grow LEDs. **Materials Letters: X**, v. 20, 1 dez. 2023.

CHAVAN, S. et al. Bioconversion of organic wastes into value-added products: A review. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126398, jan. 2022.

CHEN, C. C. et al. Synthesis and characterization of Bi₄Si₃O₁₂, Bi₂SiO₅, and Bi₁₂SiO₂₀ by controlled hydrothermal method and their photocatalytic activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 157–167, 1 set. 2017.

CHEN, L. H. et al. Hierarchically structured zeolites: Synthesis, mass transport properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 34, p. 17381–17403, 14 set. 2012.

CHEN, X. et al. Immobilized laccase on magnetic nanoparticles for enhanced lignin model compounds degradation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 8, p. 2152–2159, 1 ago. 2020.

CHOUKE, P. B. et al. Biosynthesized δ -Bi₂O₃ Nanoparticles from Crinum viviparum Flower Extract for Photocatalytic Dye Degradation and Molecular Docking. **ACS Omega**, v. 7, n. 24, p. 20983–20993, 21 jun. 2022.

CLEUVERS, M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 59, n. 3, p. 309–315, nov. 2004.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357. Governo Brasileiro** Brazil, 2005.

CORIA-ORIUNDO, L. L.; BATTAGLINI, F.; WIRTH, S. A. Efficient decolorization of recalcitrant dyes at neutral/alkaline pH by a new bacterial laccase-mediator system. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 217, p. 112237, jul. 2021.

COSTA, L. et al. Enhancing the thermal stability of lipases through mutagenesis and immobilization on zeolites. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 32, n. 1, p. 53–61, 29 jan. 2009.

CREA, F. et al. **Synthesis of silicalite 1 from systems with different TPABr/SiO* ratios**. [s.l.: s.n.].

CRESTINI, C.; JURASEK, L.; ARGYROPOULOS, D. S. On the Mechanism of the Laccase–Mediator System in the Oxidation of Lignin. **Chemistry – A European Journal**, v. 9, n. 21, p. 5371–5378, 7 nov. 2003.

CRUZ-MORATÓ, C. et al. Biodegradation of Pharmaceuticals by Fungi and Metabolites Identification. Em: **Handbook of Environmental Chemistry**. [s.l.] Springer Verlag, 2013. v. 24p. 165–213.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 3, p. 663–702, 1 mar. 2003.

DA SILVA, D. A. et al. Metallo-stannosilicate heterogeneous catalyst for biodiesel production using edible, non-edible and waste oils as feedstock. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5488–5497, ago. 2018.

DA SILVA, D. A.; DE VASCONCELLOS, A.; NERY, J. G. Metallo-stannosilicates as inorganic supports to immobilization of lipase from *Thermomyces lanuginosus* for biodiesel production. **Ecletica Quimica**, v. 46, p. 75–89, 1 abr. 2021.

DAÂSSI, D. et al. Biodegradation of textile dyes by immobilized laccase from *Coriopsis gallica* into Ca-alginate beads. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 90, p. 71–78, 2014.

DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813–821, jun. 2002.

DE VASCONCELLOS, A. et al. Potential new biocatalysts for biofuel production: The fungal lipases of *Thermomyces lanuginosus* and *Rhizomucor miehei* immobilized on zeolitic supports ion exchanged with transition metals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 166–180, set. 2015.

DEBECKER, D. P. et al. Hybrid chemoenzymatic heterogeneous catalysts. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 28, p. 100437, abr. 2021.

DERBE, T.; TEMESGEN, S.; BITEW, M. A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2021, p. 1–17, 28 set. 2021.

DESAI, S. S.; NITYANAND, C. Microbial Laccases and their Applications: A Review. **Asian Journal of Biotechnology**, v. 3, n. 2, p. 98–124, 15 fev. 2011.

DOUGNIER, F.; GUTH, J. L. **Possible recovery of crown ethers occluded in FAU- and EMT-type zeolites** *Microporous Materials*. [s.l: s.n.].

DRISCOLL, W. C. Robustness of the ANOVA and Tukey-Kramer statistical tests. **Computers & Industrial Engineering**, v. 31, n. 1–2, p. 265–268, out. 1996.

ENGELHARDT, G.; KOLLER, H. ²⁹Si NMR of Inorganic Solids. Em: [s.l: s.n.]. p. 1–29.

ERICKSON, H. P. Size and Shape of Protein Molecules at the Nanometer Level Determined by Sedimentation, Gel Filtration, and Electron Microscopy. **Biological Procedures Online**, v. 11, n. 1, p. 32–51, 15 dez. 2009.

ERNST, H. A. et al. A comparative structural analysis of the surface properties of asco-laccases. **PLoS ONE**, v. 13, n. 11, 1 nov. 2018a.

ERNST, H. A. et al. A comparative structural analysis of the surface properties of asco-laccases. **PLOS ONE**, v. 13, n. 11, p. e0206589, 5 nov. 2018b.

ESSMANN, U. et al. A smooth particle mesh Ewald method. **The Journal of Chemical Physics**, v. 103, n. 19, p. 8577–8593, 1995.

EVERETT, D. H.; POWL, J. C. Adsorption in slit-like and cylindrical micropores in the henry's law region. A model for the microporosity of carbons. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 72, n. 0, p. 619, 1976.

FABBRINI, M. et al. An oxidation of alcohols by oxygen with the enzyme laccase and mediation by TEMPO. **Tetrahedron Letters**, v. 42, n. 43, p. 7551–7553, out. 2001.

FABBRINI, M.; GALLI, C.; GENTILI, P. Comparing the catalytic efficiency of some mediators of laccase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 16, n. 5–6, p. 231–240, fev. 2002.

FAN, H. T. et al. Optical properties of δ -Bi₂O₃ thin films grown by reactive sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 23, 5 dez. 2005.

FAN, L. et al. Decolorization mechanism of 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonic acid using *Sphingomonas herbicidovorans* FL. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 1, p. 34–38, jan. 2008.

FARSANA, O. P.; KUMARI, P. **Hierarchical Assembly of Zeolites: A Present Scenario**. **Engineered Science** Engineered Science Publisher, , 1 fev. 2023.

FLANIGEN, E. M. Chapter 2 Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective. Em: [s.l: s.n.]. p. 13–34.

FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. **Molecular Sieve Zeolites I**, v. 36, n. 5, p. 99–123, 1974.

FLANIGEN, E. M.; KHATAMI, H.; SZYMANSKI, H. A. Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks. *Em: [s.l: s.n.].* p. 201–229.

FORTES, C. C. S. et al. Optimization of enzyme immobilization on functionalized magnetic nanoparticles for laccase biocatalytic reactions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 117, p. 1–8, 2017.

FULLER, R. et al. Pollution and health: a progress update. **The Lancet Planetary Health**, v. 6, n. 6, p. e535–e547, jun. 2022.

GABDULKHAKOV, A. et al. Investigations of Accessibility of T2/T3 Copper Center of Two-Domain Laccase from *Streptomyces griseoflavus* Ac-993. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 13, p. 3184, 28 jun. 2019.

GEOR MALAR, C. et al. Review on surface modification of nanocarriers to overcome diffusion limitations: An enzyme immobilization aspect. **Biochemical Engineering Journal**, v. 158, p. 107574, 15 jun. 2020.

GEORGE, J. et al. Insolubilization of *Trametes versicolor* laccase as cross-linked enzyme aggregates for the remediation of trace organic contaminants from municipal wastewater. **Environmental Research**, v. 209, 1 jun. 2022.

GHOBARAKAR, H.; GUTH, U. **Zeolites-from kitchen to spaceProg. Solid St. Chem.** [s.l: s.n.].

GINTER, D. M. et al. A physicochemical study of the ageing of colloidal silica gels used in zeolite Y synthesis. **Zeolites**, v. 12, n. 6, p. 733–741, jul. 1992.

GINTING, S. B. et al. Synthesis and Characterization of Zeolite Lynde Type A (LTA): Effect of Aging Time. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1376, n. 1, p. 012041, 1 nov. 2019.

GIRSOVA, M. A. et al. Infrared Spectroscopy of Bismuth-Containing Composites Based on Porous High-Silica Glass. **Glass Physics and Chemistry**, v. 46, n. 2, p. 138–145, 2020.

GOMEZ, C. L. et al. Stabilization of the delta-phase in Bi₂O₃ thin films. **Solid State Ionics**, v. 255, p. 147–152, fev. 2014.

GRABMAIER, B. C.; HAUSSÜHL, S.; KLÜFERS, P. **Crystal growth, structure, and physical properties of Bi₂Ge₃O₉***Zeitschrift für Kristallographie*. [s.l: s.n.].

GU, Y. et al. Recent developments of a co-immobilized laccase–mediator system: a review. **RSC Advances**, v. 11, n. 47, p. 29498–29506, 2021.

GUILHERME BUZANICH, A. et al. BAMline-A real-life sample materials research beamline. **The Journal of Chemical Physics**, v. 158, n. 24, 28 jun. 2023.

GUO, X. et al. **Synthesis of titanium silicalite- I from TPABr system**. [s.l: s.n.].

GUO, X. et al. **The utility of the template effect in metal-organic frameworks.** *Coordination Chemistry Reviews* Elsevier B.V., , 15 jul. 2019.

GUZIK, U.; WOJCIESZYŃSKA, D. Biodegradation of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs and Their Influence on Soil Microorganisms. *Em: [s.l: s.n.].* p. 379–401.

HAKAMADA, M.; TAKAHASHI, M.; MABUCHI, M. Enhanced thermal stability of laccase immobilized on monolayer-modified nanoporous Au. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 4–6, 1 jan. 2012.

HAO, J. et al. n-Heptane catalytic cracking on ZSM-5 zeolite nanosheets: Effect of nanosheet thickness. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 310, p. 110647, jan. 2021.

HAWTHORNE, S. B. et al. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. **Journal of Chromatography A**, v. 892, n. 1–2, p. 421–433, set. 2000.

HESS, B. P-LINCS: A parallel linear constraint solver for molecular simulation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 1, p. 116–122, jan. 2008.

HESS, B. et al. GRGMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 3, p. 435–447, mar. 2008.

HIKICHI, N. et al. Role of sodium cation during aging process in the synthesis of LEV-type zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 284, p. 82–89, ago. 2019.

HONG, M.; CHEN, Z.-G.; ZOU, J. Fundamental and progress of Bi₂Te₃ -based thermoelectric materials. **Chinese Physics B**, v. 27, n. 4, p. 048403, abr. 2018.

HONG, S. et al. Understanding formation thermodynamics of structurally diverse zeolite oligomers with first principles calculations. **Dalton Transactions**, v. 52, n. 5, p. 1301–1315, 2023.

HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN**, v. 16, n. 6, p. 470–475, 1983.

HOU, H. et al. Enhancement of laccase production by *Pleurotus ostreatus* and its use for the decolorization of anthraquinone dye. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 11, p. 1415–1419, 30 jul. 2004.

HU, C. et al. Facet-selective charge separation in two-dimensional bismuth-based photocatalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 11, n. 11, p. 3659–3675, 2021.

- HU, J. et al. Immobilization of laccase on magnetic silica nanoparticles and its application in the oxidation of guaiacol, a phenolic lignin model compound. **RSC Advances**, v. 5, n. 120, p. 99439–99447, 2015.
- HU, X.; ZHAO, X.; HWANG, H. MIN. Comparative study of immobilized *Trametes versicolor* laccase on nanoparticles and kaolinite. **Chemosphere**, v. 66, n. 9, p. 1618–1626, 2007.
- IQHRAMMULLAH, M. et al. Laccase Immobilization Using Polymeric Supports for Wastewater Treatment: A Critical Review. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 224, n. 9, 23 maio 2023.
- ISHIIB, M.; HARADAB, K. Bismuth silicate $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, a faster scintillator germanate $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$. v. 372, p. 45–50, 1996.
- ISLAM, M. R.; MOSTAFA, M. G. Textile Dyeing Effluents and Environment Concerns-A Review. **J. Environ. Sci. & Natural Resources**, v. 11, n. 2, p. 131–144, 2018.
- ISLAM, T. et al. **Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. Environmental Science and Pollution Research** Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 jan. 2023.
- ISLAS-FLORES, H. et al. Effect of ibuprofen exposure on blood, gill, liver, and brain on common carp (*Cyprinus carpio*) using oxidative stress biomarkers. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 7, p. 5157–5166, 2014.
- IUPAC. α -cleavage. Em: **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2014.
- JACOBSEN, C. J. H. et al. **Mesoporous zeolite single crystals. Journal of the American Chemical Society**, 26 jul. 2000.
- JAEGER, C.; HEMMANN, F. EASY: A simple tool for simultaneously removing background, deadtime and acoustic ringing in quantitative NMR spectroscopy—Part I: Basic principle and applications. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 57–58, p. 22–28, fev. 2014.
- JALE, S. R.; OJO, A.; FITCH, F. R. Synthesis of microporous zirconosilicates containing ZrO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra. **Chemical Communications**, n. 5, p. 411–412, 1999.
- JAN-ROBLERO, J.; CRUZ-MAYA, J. A. Ibuprofen: Toxicology and Biodegradation of an Emerging Contaminant. **Molecules**, v. 28, n. 5, p. 2097, 23 fev. 2023.
- JANUSZ, G. et al. Laccase Properties, Physiological Functions, and Evolution. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 3, p. 966, 31 jan. 2020.

JEYABALAN, J. et al. A review on the laccase assisted decolourization of dyes: Recent trends and research progress. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 151, p. 105081, out. 2023.

Jl, C.; HOU, J.; CHEN, V. Cross-linked carbon nanotubes-based biocatalytic membranes for micro-pollutants degradation: Performance, stability, and regeneration. **Journal of Membrane Science**, v. 520, p. 869–880, 15 dez. 2016.

Jl, Y. et al. Synthesis of isomorphous MFI nanosheet zeolites for supercritical catalytic cracking of n-dodecane. **Applied Catalysis A: General**, v. 533, p. 90–98, mar. 2017.

JIA, C.-J. et al. Small-sized HZSM-5 zeolite as highly active catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 71–79, jan. 2010.

JIANG, B. et al. Mesoporous Metallic Iridium Nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 39, p. 12434–12441, 3 out. 2018.

JO, D.; HONG, S. B. Charge distribution and conformational stability effects of organic structure-directing agents on zeolite synthesis. **Chemical Communications**, v. 54, n. 5, p. 487–490, 2018.

JOYNER, L. G.; BARRETT, E. P.; SKOLD, R. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3155–3158, 1 jul. 1951.

KANG, S. W.; YANG, J. H.; YIM, M. S. Examining Practical Application Feasibility of Bismuth-Embedded SBA-15 for Gaseous Iodine Adsorption. **Nuclear Technology**, v. 206, n. 10, p. 1593–1606, 2020.

KARTHIK, K. et al. Photocatalytic activity of bismuth silicate heterostructures synthesized via surfactant mediated sol-gel method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 102, n. May, p. 104589, 2019.

KERSTENS, D. et al. **State of the Art and Perspectives of Hierarchical Zeolites: Practical Overview of Synthesis Methods and Use in Catalysis**. **Advanced Materials**Wiley-VCH Verlag, , 1 nov. 2020.

KHALEQUE, A. et al. Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. **Environmental Advances**, v. 2, p. 100019, dez. 2020.

KHATAMI, S. H. et al. Laccase: Various types and applications. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, v. 69, n. 6, p. 2658–2672, 18 dez. 2022.

KIM, W. J. et al. Study on the rapid crystallization of ETS-4 and ETS-10. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, n. 1–3, p. 79–88, dez. 2000.

KIM, Y. T.; JUNG, K.-D.; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over silica–alumina catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, n. 1–2, p. 177–187, ago. 2011.

KLUNK, M. A. et al. Comparative study using different external sources of aluminum on the zeolites synthesis from rice husk ash. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, p. 015023, 1 jan. 2020.

KOBAYASHI, M. et al. Large-size bismuth silicate ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) scintillating crystals of good quality. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 400, n. 2–3, p. 392–400, 1997.

KOKH, D. B. et al. TRAPP: A tool for analysis of Transient binding Pockets in Proteins. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, n. 5, p. 1235–1252, 24 maio 2013.

KOTASTHANE, A. N.; SHIRALKAR, V. P. Thermoanalytical studies of high silica ZSM-5 zeolites containing organic templateS. **Thermochimica Acta**, v. 102, p. 37–45, jun. 1986.

KOVO, A. S.; HOLMES, S. M. Effect of Aging on the Synthesis of Kaolin-Based Zeolite Y from Ahoko Nigeria Using a Novel Metakaolinization Technique. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 442–448, 23 mar. 2010.

KRACHUAMRAM, S.; CHANAPATTHARAPOL, K. C.; KAMONSUTTHIPAIJIT, N. Synthesis and characterization of NaX-type zeolites prepared by different silica and alumina sources and their CO_2 adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 310, p. 110632, jan. 2021.

KRISNANDI, Y. K.; LACHOWSKI, E. E.; HOWE, R. F. Effects of Ion Exchange on the Structure of ETS-10. **ChemInform**, v. 37, n. 17, 25 abr. 2006.

KRÓL, M. Natural vs. Synthetic Zeolites. **Crystals**, v. 10, n. 7, p. 622, 17 jul. 2020.

KUSZ, B.; TRZEBIATOWSKI, K.; BARCZYNSKI, R. J. Ionic conductivity of bismuth silicate and bismuth germanate glasses. **Solid State Ionics**, v. 159, n. 3–4, p. 293–299, 2003.

LAN, K. et al. Uniform Ordered Two-Dimensional Mesoporous TiO_2 Nanosheets from Hydrothermal-Induced Solvent-Confined Monomicelle Assembly. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 11, p. 4135–4143, 21 mar. 2018.

LAU, C.; YEE, C. **REUSABILITY AND LEAKAGE OF IMMOBILIZED LACCASE ENZYME**. [s.l.] UNIVERSITI MALAYSIA PAHANG, 2015.

LECHERT, H. The pH-value and its importance for the crystallization of zeolites. Em: **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 33–38.

LEI, Y. et al. Enhanced catalytic performance in the gas-phase epoxidation of propylene over Ti-modified MoO₃-Bi₂SiO₅/SiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 321, p. 100–112, 1 jan. 2015.

LENG, Y. J.; CHAN, S. H. Anode-Supported SOFCs with Y₂O₃-Doped Bi₂O₃ / Gd₂O₃-Doped CeO₂ Composite Electrolyte Film. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, n. 2, p. A56–A59, 1 fev. 2006.

LI, F. et al. Z-scheme bismuth-rich bismuth oxide iodide/bismuth oxide bromide hybrids with novel spatial structure: Efficient photocatalytic degradation of phenolic contaminants accelerated by in situ generated redox mediators. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 614, p. 233–246, 15 maio 2022.

LI, H. et al. Synthesis of ZSM-5 Zeolite Nanosheets with Tunable Silanol Nest Contents across an Ultra-wide pH Range and Their Catalytic Validation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 63, n. 24, 10 jun. 2024.

LI, J.; CORMA, A.; YU, J. Synthesis of new zeolite structures. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 20, p. 7112–7127, 2015.

LI, M.; CHEN, Y. Analysis of Sulfonated Anthraquinone Dyes by Electrospray Ionization Quadrupole Time-of-flight Tandem Mass Spectrometry. **Journal of Textile Science & Engineering**, v. 06, n. 01, 2015.

LI, W. X.; SUN, H. Y.; ZHANG, R. F. **Immobilization of laccase on a novel ZnO/SiO₂ nano-composited support for dye decolorization**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...**Institute of Physics Publishing, 16 jul. 2015.

LI, Y.; LI, L.; YU, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. **Chem**, v. 3, n. 6, p. 928–949, dez. 2017.

LI, Y.; YU, J. New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 14, p. 7268–7316, 23 jul. 2014.

LITRENTA MEDEIROS, V. et al. Synthesis and physicochemical characterization of a novel adsorbent based on yttrium silicate: A potential material for removal of lead and cadmium from aqueous media. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, 1 ago. 2020.

LIU, D.-M.; DONG, C. Recent advances in nano-carrier immobilized enzymes and their applications. **Process Biochemistry**, v. 92, p. 464–475, 1 maio 2020.

LIU, S. et al. Smart chemistry of enzyme immobilization using various support matrices – A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 190, p. 396–408, nov. 2021.

LIU, X. et al. Influence of synthesis parameters on NaA zeolite crystals. **Powder Technology**, v. 243, p. 184–193, jul. 2013.

LIU, Y. et al. Regulating acidity, porosity, and morphology of hierarchical SAPO-11 zeolite by aging treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 479, p. 55–63, out. 2016.

LLORET, L. et al. On the use of a high-redox potential laccase as an alternative for the transformation of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 97, p. 233–242, 2013.

LOBO, R. F.; ZONES, S. I.; DAVIS, M. E. Structure-direction in zeolite synthesis. **Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry**, v. 21, n. 1–4, p. 47–78, mar. 1995.

LUIZON FILHO, R. A. et al. Synthesis and characterization of chromium silicate catalyst and its application in the gas phase glycerol transformation into acetaldehyde. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 112, p. 107710, fev. 2020.

LUTZ, W. Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 1–20, 2014.

MAGALHÃES, F. F. et al. **Recent Developments and Challenges in the Application of Fungal Laccase for the Biodegradation of Textile Dye Pollutants**. [s.l.: s.n.].

MAGHRABY, Y. R. et al. Enzyme Immobilization Technologies and Industrial Applications. **ACS Omega**, v. 8, n. 6, p. 5184–5196, 14 fev. 2023.

MAHMOODI, N. M.; SAFFAR-DASTGERDI, M. H. Clean Laccase immobilized nanobiocatalysts (graphene oxide - zeolite nanocomposites): From production to detailed biocatalytic degradation of organic pollutant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 118443, jul. 2020a.

MAHMOODI, N. M.; SAFFAR-DASTGERDI, M. H. Clean Laccase immobilized nanobiocatalysts (graphene oxide - zeolite nanocomposites): From production to detailed biocatalytic degradation of organic pollutant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, 5 jul. 2020b.

MAHMOODI, N. M.; SAFFAR-DASTGERDI, M. H.; HAYATI, B. Environmentally friendly novel covalently immobilized enzyme bionanocomposite: From synthesis to the destruction of pollutant. **Composites Part B: Engineering**, v. 184, p. 107666, mar. 2020.

MAHURI, M.; PAUL, M.; THATOI, H. A review of microbial laccase production and activity toward different biotechnological applications. **Systems Microbiology and Biomanufacturing**, v. 3, n. 4, p. 533–551, 15 out. 2023.

MAKAS, Y. G. et al. Immobilization of laccase in κ -carrageenan based semi-interpenetrating polymer networks. **Journal of Biotechnology**, v. 148, n. 4, p. 216–220, ago. 2010.

- MARCHLEWICZ, A. et al. Exploring the Degradation of Ibuprofen by *Bacillus thuringiensis* B1(2015b): The New Pathway and Factors Affecting Degradation. **Molecules**, v. 22, n. 10, p. 1676, 9 out. 2017.
- MARCO-URREA, E. et al. Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by *Trametes versicolor*. **Chemosphere**, v. 74, n. 6, p. 765–772, 2009.
- MARGETA, K. et al. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use. Em: **Water Treatment**. [s.l.] InTech, 2013.
- MARINA, E. A. et al. Synthesis of eulytite ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) crystals in the hydrothermal solutions with different compositions. **Vestnik Otdelenia nauk o Zemle RAN**, v. 3, n. Special Issue, p. 1–7, 17 jun. 2011.
- MARIÑO, M. A.; FULAZ, S.; TASIC, L. **Magnetic nanomaterials as biocatalyst carriers for biomass processing: Immobilization strategies, reusability, and applications**. **Magnetochemistry** MDPI, , 1 out. 2021.
- MELANINGTYAS, G. S. A.; KRISNANDI, Y. K.; EKANANDA, R. Synthesis and characterization of NaY zeolite from Bayat natural zeolite: effect of pH on synthesis. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 496, p. 012042, 7 maio 2019.
- MER'KOV, A. N. et al. Raite and zorite, new minerals from the Lovozero Tundra. **International Geology Review**, v. 15, n. 9, p. 1087–1094, 10 set. 1973.
- MERLINO, S.; BONACCORSI, E.; ARMBRUSTER, T. Tobermorites; their real structure and order-disorder (OD) character. **American Mineralogist**, v. 84, n. 10, p. 1613–1621, 1 out. 1999.
- MERLINO, S.; BONACCORSI, E.; ARMBRUSTER, T. The real structure of tobermorite 11A: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. **European Journal of Mineralogy**, v. 13, n. 3, p. 577–590, 29 maio 2001.
- MISHRA, S.; MAITI, A. **Applicability of enzymes produced from different biotic species for biodegradation of textile dyes**. **Clean Technologies and Environmental Policy** Springer Verlag, , 15 maio 2019.
- MITCHELL, S.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mesoporous zeolites as enzyme carriers: Synthesis, characterization, and application in biocatalysis. **Catalysis Today**, v. 168, n. 1, p. 28–37, jun. 2011.
- MÖBS, M. et al. Further Insights into the Chemical Synthesis of F2 and on Drying moist HF. **Inorganic Chemistry**, v. 63, n. 16, p. 7105–7112, 22 abr. 2024.
- MODKOVSKI, T. A. et al. Simultaneous Removal of Textile Dyes by Adsorption and Biodegradation Using *Trametes villosa* Laccase Immobilized on Magnetic Particles. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 12, 1 dez. 2021.

MOHAMED, M. M.; ZIDAN, F. I.; FODAIL, M. H. Synthesis of ZSM-5 zeolite of improved bulk and surface properties via mixed templates. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 11, p. 4066–4075, 1 jun. 2007.

MOHAMED, R. M. et al. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 7–12, abr. 2005.

MOJISOV, K. D. et al. The Application of Enzymes for the Removal of Dyes from Textile Effluents. 2016.

MOLINER, M. et al. A New Aluminosilicate Molecular Sieve with a System of Pores between Those of ZSM-5 and Beta Zeolite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 24, p. 9497–9505, 22 jun. 2011.

MOUSAVI, S. F. et al. Template free crystallization of zeolite Rho via Hydrothermal synthesis: Effects of synthesis time, synthesis temperature, water content and alkalinity. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 7149–7158, ago. 2013.

MUMTAZ, F.; IRFAN, M. F.; USMAN, M. R. Synthesis methods and recent advances in hierarchical zeolites: a brief review. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 9, p. 2215–2229, 24 set. 2021.

MUSYOKA, N. M. et al. Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, n. 2, p. 575–582, 10 fev. 2015.

NAKHAEI POUR, A.; MOHAMMADI, A. Effects of Synthesis Parameters on Organic Template-Free Preparation of Zeolite Y. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 31, n. 6, p. 2501–2510, 18 jun. 2021.

NEUNZIG, I. et al. Production and NMR analysis of the human ibuprofen metabolite 3-hydroxyibuprofen. **Journal of Biotechnology**, v. 157, n. 3, p. 417–420, fev. 2012.

NGUYEN, H. H.; KIM, M. An Overview of Techniques in Enzyme Immobilization. **Applied Science and Convergence Technology**, v. 26, n. 6, p. 157–163, 30 nov. 2017.

OBA, S. N. et al. **Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review.** *Science of the Total Environment* Elsevier B.V., , 1 ago. 2021.

OSMA, J. F.; TOCA-HERRERA, J. L.; RODRÍGUEZ-COUTO, S. Transformation pathway of Remazol Brilliant Blue R by immobilised laccase. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p. 8509–8514, nov. 2010.

PANDEY, A. et al. **Enzyme Technology**. New York, NY: Springer New York, 2006.

PARK, S. et al. Laccase-Mediator System Using a Natural Mediator as a Whitening Agent for the Decolorization of Melanin. **Polymers**, v. 13, n. 21, p. 3671, 25 out. 2021.

PATEL, S. K. S. et al. Immobilization of laccase on SiO₂ nanocarriers improves its stability and reusability. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 24, n. 5, p. 639–647, 2014.

PATEL, S. K. S.; KALIA, V. C.; LEE, J. K. Laccase Immobilization on Copper-Magnetic Nanoparticles for Efficient Bisphenol Degradation. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 33, n. 1, p. 127–134, 1 jan. 2023.

PAULA, A. S. et al. One-step oxidehydration of glycerol to acrylic acid using ETS-10-like vanadosilicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 232, p. 151–160, set. 2016.

PELLENS, N. et al. A zeolite crystallisation model confirmed by in situ observation. **Faraday Discussions**, v. 235, p. 162–182, 2022.

PENG, J. et al. Anthraquinone removal by a metal-organic framework/polyvinyl alcohol cryogel-immobilized laccase: Effect and mechanism exploration. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, p. 129473, ago. 2021.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. **Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase** *Applied Catalysis B: Environmental*. [s.l: s.n.].

PEREZ-PARIENTE, J.; A. MARTENS, J.; A. JACOBS, P. Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)₂O, Na₂O and K₂O containing aluminosilicate gels. **Applied Catalysis**, v. 31, n. 1, p. 35–64, jan. 1987.

PERLATTI, B. et al. Validation and application of HPLC–ESI-MS/MS method for the quantification of RBBR decolorization, a model for highly toxic molecules, using several fungi strains. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 37–44, nov. 2012.

PEZZELLA, C. et al. Immobilization of a pleurotus ostreatus laccase mixture on perlite and its application to dye decolourisation. **BioMed Research International**, v. 2014, 2014.

PHILIPPOU, A.; ANDERSON, M. W. Structural investigation of ETS-4. **Zeolites**, v. 16, n. 2–3, p. 98–107, fev. 1996.

PICÓ, Y. et al. Analysis of ibuprofen and its main metabolites in roots, shoots, and seeds of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) using liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry: uptake, metabolism, and translocation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, n. 3, p. 1163–1176, 1 jan. 2018.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. **Biometrika**, v. 33, n. 4, p. 305, jun. 1946.

POOJA, D.; KUMAR, P.; SINGH, P. **Sensors in Water Pollutants Monitoring: Role of Material Advanced Functional Materials and Sensors**. [s.l: s.n.].

QI, F. et al. Crystallization behavior of calcium silicate hydrate in highly alkaline system: Structure and kinetics. **Journal of Crystal Growth**, v. 584, p. 126578, abr. 2022.

QIU, P. et al. Pushing the Limit of Ordered Mesoporous Materials via 2D Self-Assembly for Energy Conversion and Storage. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 7, 26 fev. 2021.

QIU, X. et al. Laccase immobilized on magnetic nanoparticles modified by amino-functionalized ionic liquid via dialdehyde starch for phenolic compounds biodegradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123564, 1 jul. 2020.

RAGUGNETTI, M. et al. Ibuprofen genotoxicity in aquatic environment: An experimental model using *Oreochromis niloticus*. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 218, n. 1–4, p. 361–364, jun. 2011.

REINHAMMAR, B. Laccase. Em: **Copper Proteins and Copper Enzymes**. [s.l.] CRC Press, 2018. p. 1–36.

RIESEMEIER, H. et al. Layout and first XRF applications of the BAMline at BESSY II. **X-Ray Spectrometry**, v. 34, n. 2, p. 160–163, 13 mar. 2005.

RIVA, S. Laccases: blue enzymes for green chemistry. **Trends in Biotechnology**, v. 24, n. 5, p. 219–226, maio 2006a.

RIVA, S. Laccases: blue enzymes for green chemistry. **Trends in Biotechnology**, v. 24, n. 5, p. 219–226, maio 2006b.

ROCCARO, P. **Treatment processes for municipal wastewater reclamation: The challenges of emerging contaminants and direct potable reuse**. **Current Opinion in Environmental Science and Health** Elsevier B.V., , 1 abr. 2018.

ROCHA, J. et al. Synthesis and characterisation of a novel microporous niobium silicate catalyst. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2687–2688, 1998.

ROCHA, J. Microporous Mixed Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral Framework Silicates. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 57, n. 1, p. 173–201, 1 jan. 2005.

ROCHA, J.; ANDERSON, M. W. Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2000, n. 5, p. 801–818, maio 2000.

ROUND, C. I. et al. The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents. **Microporous Materials**, v. 11, n. 3–4, p. 213–225, set. 1997.

SALAMI, F. et al. Covalent immobilization of laccase by one pot three component reaction and its application in the decolorization of textile dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 144–151, 1 dez. 2018.

SANJAY, G.; SUGUNAN, S. Invertase immobilised on montmorillonite: Reusability enhancement and reduction in leaching. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 1, p. 81–86, jan. 2005.

SCHMIDT-WINKEL, P. et al. **Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows** [5]. **Journal of the American Chemical Society**, 13 jan. 1999.
SEGAL, D. J.; SANTOROAND, " R P; NEWNHA1U, R. E. **Neutron-diffraction study of Bi4Si3O12Bd**. [s.l: s.n.].

SELVIN, R. et al. Effect of Aging on the Precursor Sol for the Synthesis of Nanocrystalline ZSM-5. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 1028–1032, 1 set. 2011.

SHAMSUDIN, M. I.; TAN, L. S.; TSUJI, T. Enzyme Immobilization Technology in Biofuel Production: A Review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 1051, n. 1, p. 012056, 1 fev. 2021.

SHARMA, K. K. et al. Middle-redox potential laccase from *Ganoderma* sp.: Its application in improvement of feed for monogastric animals. **Scientific Reports**, v. 3, 2013.

SHETU, S. A. et al. Medicinal bismuth: Bismuth-organic frameworks as pharmaceutically privileged compounds. **Tetrahedron**, v. 129, p. 133117, dez. 2022.

SIGURDARDÓTTIR, S. B. et al. **Enzyme Immobilization on Inorganic Surfaces for Membrane Reactor Applications: Mass Transfer Challenges, Enzyme Leakage and Reuse of Materials**. **Advanced Synthesis and Catalysis**Wiley-VCH Verlag, , 16 jul. 2018.

SKJÆRVEN, L.; REUTER, N.; MARTINEZ, A. **Dynamics, flexibility and ligand-induced conformational changes in biological macromolecules: A computational approach**. **Future Medicinal Chemistry**, dez. 2011.

SOLDATKINA, O. V. et al. Development of electrochemical biosensors with various types of zeolites. **Applied Nanoscience**, v. 9, n. 5, p. 737–747, 21 jul. 2019.

SONG, S. et al. Recent advances in bismuth-based photocatalysts: Environment and energy applications. **Green Energy and Environment**, n. xxxx, 2022.

SUN, H. et al. Strong Ultra-Broadband Near-Infrared Photoluminescence from Bismuth-Embedded Zeolites and Their Derivatives. **Advanced Materials**, v. 21, n. 36, p. 3694–3698, 25 set. 2009a.

SUN, H. T. et al. Strong ultra-broadband near-infrared photoluminescence from bismuth-embedded zeolites and their derivatives. **Advanced Materials**, v. 21, n. 36, p. 3694–3698, 2009b.

SUN, H. T. et al. Synchrotron X-ray, photoluminescence, and quantum chemistry studies of bismuth-embedded dehydrated zeolite y. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 6, p. 2918–2921, 2012a.

SUN, H. T. et al. Synchrotron X-ray, photoluminescence, and quantum chemistry studies of bismuth-embedded dehydrated zeolite y. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 6, p. 2918–2921, 15 fev. 2012b.

TAO, Y. et al. **Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications**. **Chemical Reviews**, mar. 2006.

THOMPSON, R. W. Recent Advances in the Understanding of Zeolite Synthesis. Em: **Synthesis**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, [s.d.]. p. 1–33.

TOCCO, D. et al. Immobilization of *Aspergillus* sp. laccase on hierarchical silica MFI zeolite with embedded macropores. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 226, 1 jun. 2023.

TODSEN, W. L. ChemDoodle 6.0. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 54, n. 8, p. 2391–2393, 25 ago. 2014.

ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; FORGIARINI, E.; ULSON DE SOUZA, A. A. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 1073–1078, 25 ago. 2007.

VALTCHEV, V. P.; BOZHILOV, K. N. Transmission electron microscopy study of the formation of FAU-type zeolite at room temperature. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 40, p. 15587–15598, 7 out. 2004.

VAN DER GAAG, F. J.; JANSEN, J. C.; VAN BEKKUM, H. Template Variation in the Synthesis of Zeolite ZSM-5. **Applied Catalysis**, v. 17, p. 261–271, 1985.

VAN DER SPOEL, D. et al. **GROMACS: Fast, flexible, and free**. **Journal of Computational Chemistry**, dez. 2005.

VAN DONK, S. et al. **Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts**. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, maio 2003.

VEGERE, K. et al. Comparative study of hydrothermal synthesis routes of zeolite A. **Materials Today: Proceedings**, v. 33, p. 1984–1987, 2020.

VIEIRA, I. H. P. et al. Visual dynamics: a WEB application for molecular dynamics simulation using GROMACS. **BMC Bioinformatics**, v. 24, n. 1, 1 dez. 2023.

VINU, A.; MORI, T.; ARIGA, K. New families of mesoporous materials. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, n. 8, p. 753–771, 12 jan. 2006.

WANG, J.; LI, Y. Synthesis of single-crystalline nanobelts of ternary bismuth oxide bromide with different compositions. **Chemical Communications**, v. 3, n. 18, p. 2320–2321, 2003.

- WANG, L. et al. Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1–3, p. 58–67, jun. 2010.
- WANG, Q. et al. **Laccase on magnetic support**BioResources. [s.l: s.n.].
- WANG, Y.-J. et al. Synthesis of ZSM-5 using different silicon and aluminum sources nature for catalytic conversion of lignite pyrolysis volatiles to light aromatics. **Fuel**, v. 268, p. 117286, maio 2020.
- WEHAIDY, H. R. et al. Nanoporous Zeolite-X as a new carrier for laccase immobilization and its application in dyes decolorization. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, p. 101135, maio 2019a.
- WEHAIDY, H. R. et al. Nanoporous Zeolite-X as a new carrier for laccase immobilization and its application in dyes decolorization. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, 1 maio 2019b.
- WILLIAMSON, P. R. Biochemical and molecular characterization of the diphenol oxidase of *Cryptococcus neoformans*: identification as a laccase. **Journal of Bacteriology**, v. 176, n. 3, p. 656–664, fev. 1994.
- WU, E. et al. Laccase immobilization on amino-functionalized magnetic metal organic framework for phenolic compound removal. **Chemosphere**, v. 233, p. 327–335, 1 out. 2019.
- WU, Y. et al. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, n. 1–3, p. 138–146, jul. 2008.
- XIAO, F. S. et al. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 19, p. 3090–3093, 5 maio 2006.
- XING, G.-W. et al. Enzymatic Peptide Synthesis in Organic Solvent with Different Zeolites as Immobilization Matrixes. **Tetrahedron**, v. 56, n. 22, p. 3517–3522, maio 2000.
- XU, F. et al. **Site-directed mutations in fungal laccase : effect on redox potential, activity and pH profile**Biochem. J. [s.l: s.n.].
- XU, M. et al. Improvement of Luminescence Properties of Eulytite Single-Phase White Emitting $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3: \text{Ce}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ Phosphor. **Molecules**, v. 28, n. 13, 1 jul. 2023.
- YANG, J. et al. Immobilized *Cerrena* sp. laccase: Preparation, thermal inactivation, and operational stability in malachite green decolorization. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 1 dez. 2017.

YANG, J. H. et al. Bismuth-embedded SBA-15 mesoporous silica for radioactive iodine capture and stable storage. **Journal of Nuclear Materials**, v. 465, p. 556–564, 4 jul. 2015.

YANG, N.; SUN, H. Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, n. 17–20, p. 2354–2366, set. 2007.

YANG, S.; VLESSIDIS, A. G.; EVMIRIDIS, N. P. Influence of Gel Composition and Crystallization Conditions on the Conventional Synthesis of Zeolites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 5, p. 1622–1631, 1 maio 1997.

YANG, Y. et al. Enhanced reusability and activity: DNA directed immobilization of enzyme on polydopamine modified magnetic nanoparticles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 137, p. 108–115, 15 set. 2018.

YAVAŞER, R.; KARAGÖZLER, A. A. Laccase immobilized polyacrylamide-alginate cryogel: A candidate for treatment of effluents. **Process Biochemistry**, v. 101, p. 137–146, 1 fev. 2021.

YOO, Y. S. et al. The Effect of Aging on Synthesis of Zeolite at High Temperature. **Materials Science Forum**, v. 620–622, p. 225–228, abr. 2009.

YU, J. Synthesis of Zeolites. Em: [s.l: s.n.]. p. 39–103.

ZANARDI, S. et al. Synthesis, characterization and crystal structure of new microporous bismuth silicates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, n. 1–3, p. 34–41, 2006.

ZARUBIN, D. P. Compositional effects on Si-OH bond length in hydrous silicates with implications for trends in the SiOH acidity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 212, p. 30–36, abr. 2014.

ZDARTA, J. et al. Enhanced Wastewater Treatment by Immobilized Enzymes. **Current Pollution Reports**, v. 7, n. 2, p. 167–179, 20 jun. 2021.

ZHANG, J. et al. Enhanced removal of ibuprofen in water using dynamic dialysis of laccase catalysis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102791, jun. 2022a.

ZHANG, J. et al. Enhanced removal of ibuprofen in water using dynamic dialysis of laccase catalysis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, 1 jun. 2022b.

ZHANG, K. et al. Laccase immobilized on chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles as reusable biocatalyst for degradation of chlorophenol. **Journal of Molecular Structure**, v. 1220, 15 nov. 2020.

ZHANG, N. et al. Evaluation of ibuprofen contamination in local urban rivers and its effects on immune parameters of juvenile grass carp. **Fish Physiology and Biochemistry**, v. 47, n. 5, p. 1405–1413, 1 out. 2021.

ZHANG, X.; TANG, D.; JIANG, G. Synthesis of zeolite NaA at room temperature: The effect of synthesis parameters on crystal size and its size distribution. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 3, p. 689–696, maio 2013.

ZHANG, Z.; ZAWOROTKO, M. J. **Template-directed synthesis of metal-organic materials**. **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, , 21 ago. 2014.

ZHAO, B. et al. Hollow Hierarchical Porous and Antihydrolytic Spherical Zeolitic Imidazolate Frameworks for Enzyme Encapsulation and Biocatalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 16, n. 7, p. 9466–9482, 21 fev. 2024.

ZHAO, Y. et al. High-pressure, high temperature insertion of bismuth in the siliceous zeolite silicalite-1. **Solid State Sciences**, v. 97, n. June, p. 106001, 2019a.

ZHAO, Y. et al. High-pressure, high temperature insertion of bismuth in the siliceous zeolite silicalite-1. **Solid State Sciences**, v. 97, p. 106001, nov. 2019b.

ZHAO, Z.; KOBAYASHI, T. **Partial oxidation of ethane into acetaldehyde and acrolein by oxygen over silica-supported bismuth catalysts** **Applied Catalysis A: General**. [s.l: s.n.].

ZOFAIR, S. F. F. et al. Immobilization of laccase on Sepharose-linked antibody support for decolourization of phenol red. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, p. 78–87, 15 out. 2020.

ZONES, S.; DAVIS, M. E. Zeolite materials: recent discoveries and future prospects. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 107–117, 1996.