



Nanocatalisador sustentável à base de sílica e nanopartículas de trióxido de molibdênio para aplicação na remoção do corante rodamina 6G

Matheus Londero da Costa^{1*}; Giovani Pavoski²; Denise Crocce Romano Espinosa²; Jorge Alberto Soares Tenório²; Cristiane do Santos³, William Leonardo da Silva¹

¹Programa de Pós-Graduação em Nanociências, Universidade Franciscana (UFN), Santa Maria – RS, Brasil. E-mail: w.silva@ufn.edu.br

²Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Extração (LAREX), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo – SP, Brasil. E-mail: giovanipavoski@gmail.com; espinosa@usp.br; itenorio@usp.br

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre – RS, Brasil. E-mail: cristiane.engbio@gmail.com

*autor correspondente: matheus.londero@ufn.edu.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A contaminação de corpos hídricos por corantes sintéticos, como a rodamina 6G (Rh6G), representa um grave problema ambiental, devido à toxicidade e resistência à degradação desses poluentes. Paralelamente, resíduos agroindustriais apresentam elevado potencial poluidor, quando descartados de forma inadequada, como as cascas de arroz. Neste contexto, a fotocatálise heterogênea surge como uma tecnologia promissora para a degradação de contaminantes orgânicos, especialmente com o uso de nanocatalisadores obtidos por rotas verdes. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar um nanocatalisador sustentável à base de sílica e nanopartículas de trióxido de molibdênio (SiO₂/MoO₃-NPs) a partir da casca de arroz e extrato de folhas de *Araucaria angustifólia*, para aplicação na remoção do corante Rh6G. SiO₂/MoO₃-NPs apresentou elevada área superficial (263 m².g⁻¹), energia de *band gap* de 2,7 eV e mesoporosidade favorável. A condição ideal foi [SiO₂/MoO₃-NPs] = 4,17 g.L⁻¹, pH 7, [Rh6G] = 1,63 mg.L⁻¹, com uma remoção de 99,9% de remoção da Rh6G (*k* = 0,027 min⁻¹; R² = 0,989), evidenciando seu potencial como catalisador para a remediação ambiental. *Palavras-chaves: SiO₂, MoO₃, fotocatálise, biossíntese*.

ABSTRACT - Contamination of water bodies by synthetic dyes, such as rhodamine 6G (Rh6G), represents a serious environmental problem due to the toxicity and resistance to degradation of these pollutants. At the same time, agro-industrial waste has a high polluting potential when disposed of inappropriately, such as rice husks. In this context, heterogeneous photocatalysis emerges as a promising technology for the degradation of organic contaminants, especially with the use of nanocatalysts obtained by green routes. In this context, the present work aims to develop and characterize a sustainable nanocatalyst based on silica and molybdenum trioxide nanoparticles (SiO_2/MoO_3-NPs) from rice husk and *Araucaria angustifolia* leaf extract, for application in the removal of the Rh6G dye. SiO_2/MoO_3-NPs showed high surface area (263 m².g¹), band gap energy of 2.7 eV and favorable mesoporosity. The ideal condition was [SiO_2/MoO_3-NPs] = 4.17 g.L¹¹, pH 7, [Rh6G] = 1.63 mg.L¹¹, with a removal of 99.9% of Rh6G (k = 0.027 min¹; R² = 0.989), evidencing its potential as a catalyst for environmental remediation.

Keywords: SiO_2 , MoO_3 , photocatalysis, biosynthesis.

Introdução

A contaminação de recursos hídricos por corantes sintéticos provenientes de indústrias têxteis, plásticas e de tintas, representa um grave problema ambiental devido à toxicidade e potencial bioacumulativo desses poluentes (1). Paralelamente, os resíduos (agro)industriais apresentam elevado potencial poluidor, pois devido a sua alta produção e destinamento de forma não correta como cascas e polpas de cultivos (2).

A rodamina 6G (Rh6G) é um corante catiônico amplamente utilizado, em virtude da alta estabilidade química, entretanto apresenta elevada resistência à

degradação por processos convencionais, tornando necessária a busca por métodos eficientes e sustentáveis para sua adequada remoção (3). Nesse contexto, a fotocatálise heterogênea emerge como uma tecnologia promissora, capaz de mineralizar contaminantes orgânicos, por meio da geração de espécies reativas, principalmente os radicais hidroxila, sob irradiação luminosa (4).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de nanopartículas metálicas com propriedades fotocatalíticas tem despertado crescente interesse, especialmente quando sintetizadas por rotas verdes a partir de agentes bioredutores naturais, minimizando o uso de reagentes tóxicos (5). O molibdênio



(Mo) destaca-se como um material estratégico para aplicações fotocatalíticas, devido às suas características ópticas e à capacidade de formar óxidos semicondutores com *band gaps* ajustáveis (6). A síntese verde de nanopartículas à base de molibdênio não apenas alinha-se aos princípios da química sustentável, mas também permite o controle de morfologia e tamanho, fatores determinantes para a eficiência do processo fotodegradativo (7).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar um nanocatalisador à base de sílica (SiO₂) a partir da casca de arroz, como matriz catalítica, e nanopartículas de trióxido de molibdênio (MoO₃-NPS) verdes a partir do extrato de extrato de *Araucaria angustifólia*, como fase fotoativa para fotodegradação do corante rodamina 6G (Rh6G), sob radiação visível.

Experimental

Síntese do nanocatalisador sustentável

Inicialmente, a matriz catalítica de SiO₂ foi preparada a partir do tratamento térmico, conforme a literatura (8).

Assim, 10 g de casca de arroz foram adicionadas a uma solução de 200 mL de HCl (2 mol.L $^{-1}$), sob agitação magnética (60°C/900 rpm) durante 1 hora. Após, o material foi lavado com água destilada até o pH 7, filtrado à vácuo e calcinado (600°C/4 horas/30°C.min $^{-1}$).

As MoO₃-NPs foram preparadas a partir do processo de biossíntese (9) a partir do extrato das folhas de araucária (*A. angustifólia*), seguido das etapas de redução, nucleação e estabilização com o precursor metálico de molibdato de amônia (0.06 mol L⁻¹).

O nanocatalisador sustentável (SiO₂/MoO₃-NPs) foi preparado pelo método de impregnação (10), com 5% (base molar) de fase ativa sob a matriz catalítica, seguida de agitação magnética (900 rpm / 60 min) e calcinação (450 °C / 3 horas / 3°C.min⁻¹).

Caracterização

A porosimetria de N₂ foi utilizada para determinação da área específica (S_{BET}) e porosidade (diâmetro – Dp e volume de poros - Vp) em um equipamento ASAP 2020 Plus Micrometrics, por meio do método de BET/BJH (11). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizado para avaliar aspectos morfológicos em um microscópio eletrônico de varredura (MEV JEOL, operando em 15 kV), com magnificação na faixa de 430 – 220x. A difração de raios x (DRX) foi utilizada para avaliar a cristalinidade em um difratômetro da marca Bruker (modelo D2 Phaser) com faixa angular de 10° a 70°. A energia *band gap* (Eg) foi determinada por espectroscopia de refletância difusa UV-Vis (DRS) em um equipamento JASCOV-670 variando de 200 a 800 nm, utilizando a equação de Planck (12).



Processo de fotocatálise

Os ensaios de fotocatálise foram realizados sob regime batelada em um reator do tipo *slurry*, sob radiação visível (Empalux® Bulb LED Lamp, 50 Watt Halogen Equivalent com 600 W.m⁻²), em duas etapas: (i) ausência de radiação por 15 min para o processo de adsorção das moléculas de Rh6G sob a superfície catalíticas do SiO₂/MoO₃-NPs e (ii) sob radiação, onde alíquotas foram coletadas nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 e 180 min, seguida da diluição 1:10 (v.v⁻¹) e centrifugação (4500 rpm durante 5 min). O acompanhamento da reação foi por meio da espectroscopia UV-VIS (Kasvi) no comprimento de onda 530 nm (13).

Delineamento composto central rotacional (DCCR)

Para a análise estatística, foi utilizado software *Statistica* 10 (versão 10), a fim de determinar a condição ideal de Rh 6G e SiO₂/MoO₃-NPs, por meio da metodologia DCCR 2³ e a análise das superfícies de resposta. Para a execução do DCCR foram fixados as variáveis independentes e os limites mínimos e máximos para a Rh6G (1,63 – 18,37 mg.L⁻¹), SiO₂/MoO₃-NPs (0,68 – 7,65 g.L⁻¹) e pH 1,14 – 12,86, para se obter as superfícies de respostas e gráfico de pareto (9).

Cinética de fotodegradação

Para o estudo cinético do processo fotocatálise, o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (14) foi utilizado, conforme a Equação (1).

$$C = C_0 \cdot exp^{-k.t} \tag{1}$$

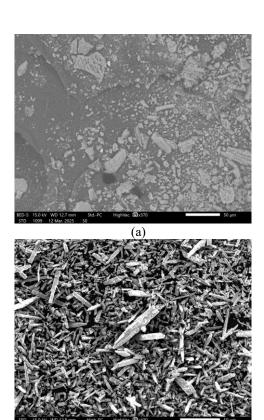
Onde C (mg L^{-1}) é a concentração da Rh6G no tempo t; C_0 (mg L^{-1}) é a concentração inicial da Rh6G (mg. L^{-1}), k (min $^{-1}$) é a velocidade aparente da reação de pseudo primeiraordem (min $^{-1}$) e t (min) é tempo reacional sob radiação visível.

Resultados e Discussão

Caracterização do nanocatalisador sustentável

As Figuras 1(a), 1(b) e 1(c) apresentam as características morfológicas da para as amostras SiO_2 , MoO_3 -NPs e SiO_2 /MoO₃-NPs com as magnificações de 370x, 430x e 220x respectivamente.





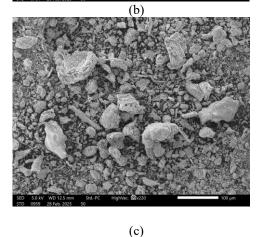


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para (a) SiO₂, (b) MoO₃-NPs e (c) SiO₂/MoO₃-NPs.

Conforme a Fig. 1(a), foi possível verificar que SiO₂ apresenta uma estrutura heterogênea, enquanto as MoO₃-NPs (Fig. 1b) apresentaram uma estrutura característica com o formato de micro bastões e o nanocatalisador SiO₂/MoO₃-NPs apresentou uma morfologia heterogênea e com considerável porosidade, favorecendo a potencial difusão intra e interpartícula das moléculas da Rh6G até os sítios ativos, potencializando as reações de oxirredução e a



fotodegradação do poluente-alvo (15). A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais e óptica das amostras.

Tabela 1. Área superficial (S_{BET}), volume de poros (Vp), diâmetro de poros (Dp) e energia de *band gap* (Eg) para SiO₂, MoO₃-NPs e SiO₂/MoO₃-NPs.

Material	S_{BET} $(m^2.g^{-1})$	Vp (cm ³ .g ⁻¹)	Dp (nm)	Eg (eV)
SiO ₂	320	0,4	5,4	3,0
MoO ₃ -NPs	1	0,003	44,1	2,4
SiO ₂ /MoO ₃ - NPs	263	0,4	5,6	2,7

Conforme a Tabela 1, o nanocatalisador sustentável SiO₂/MoO₃-NPs apresentou considerável área superficial (S_{BET} = 263 m².g⁻¹), efeito da combinação sinérgica da matriz catalítica e a fase fotoativa, bem como considerável porosidade (Vp = 0,4 cm³.g⁻¹), tornando-o promissor para aplicação na fotocatálise heterogênea, sob radiação visível (Eg = $2.7 \text{ eV} - \lambda =$ 459,2 nm) (16). Além disso, todos os materiais se caracterizaram com mesoporoso 2 <Dp < 50 nm (17), característicos de nanocatalisadores suportados (18). A Figura 2 mostra os difratogramas da matriz catalítica, fase fotoativa e nanocatalisador sustentável, onde foi possível verificar a SiO₂ apresentou uma fase amorfa (19), enquanto o MoO₃-NPs apresentou uma fase cristalina nos ângulos principais de 13° (020), 23,58° (110), 25,96° (040) e 27,58° (021) (JCPDS card no. 05-0508), indicando uma cristalinidade ortorrômbica (20). Além disso, o nanocatalisador apresentou uma estrutura semicristalina, com a presença dos principais picos das MoO₃-NPs.

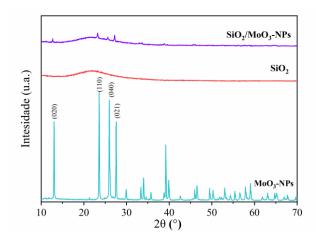
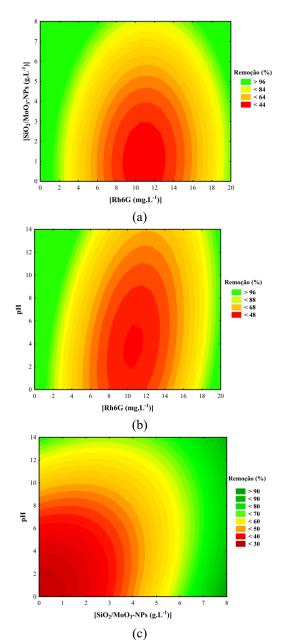


Figura 2. Difratograma de DRX da SiO₂, MoO₃-NPs e SiO₂/MoO₃-NPs.



DCCR 23

A Figura 3 apresenta a superfície de resposta 2D para a remoção da Rh6G, considerando as variáveis independentes de: (a) [SiO₂/MoO₃-NPs] *versus* Rh6G, (b) pH *versus* [Rh6G] e (c) pH *versus* [SiO₂/MoO₃-NPs]. Além disso, a Figura 3(d) representa o gráfico de Pareto, sobre a influência das variáveis frente a remoção da Rh6G.





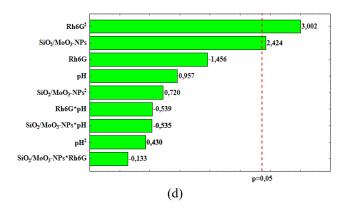
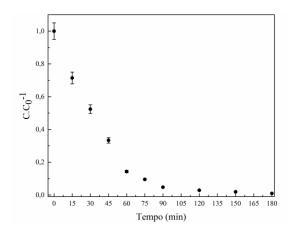


Figura 3. Superfície de resposta para (a) [SiO₂/MoO₃-NPs] *versus* [Rh6G], (b) pH *versus* [Rh6G], (c) pH *versus* [SiO₂/MoO₃-NPs] e (d) o gráfico de Pareto.

Conforme a Figura 3, a condição ideal para os processos de fotocatálise heterogênea foi utilizando [SiO₂/MoO₃-NPs] = 4,17 g.L⁻¹, pH 7 e [Rh6G] = 1,63 mg.L⁻¹, com uma remoção de 99,9%, após 180 minutos, sob radiação visível. Além disso, as variáveis [Rh6G] e [SiO₂/MoO₃-NPs] apresentaram uma influência direta quadrática e linear, respectivamente, na fotodegradação da Rh6G indicando como correlação entre sítios ativos disponíveis e moléculas de Rh6G adsorvidas (21).

Cinética

A Figura 4(a) e Figura 4(b) apresentam a curva cinética e o ajuste ao modelo de L-H na condição ideal respectivamente, onde foi possível verificar um comportamento cinético de pseudo primeira-ordem com um $k = 0.027 \text{ min}^{-1}$ e indicando um bom ajuste $R^2 = 0.989$ (22).





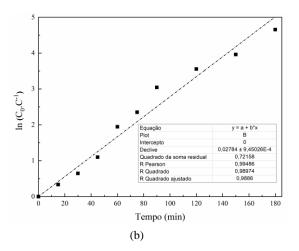


Figura 4. (a) Curva cinética e (b) ajuste ao modelo de L-H na condição ideal ($[SiO_2/MoO_3-NPs] = 4,17 \text{ g.L}^{-1}$, pH 7 e $[Rh6G] = 1,63 \text{ mg.L}^{-1}$).

Conclusões

O nanocatalisador SiO₂/MoO₃-NPs desenvolvido neste estudo, a partir de resíduos agroindustriais (casca de arroz) e de um agente bioredutor natural com extrato de araucária, demonstrou características morfológicas e texturais favoráveis, com elevada área superficial (263 m².g⁻¹), porosidade adequada e band gap de 2,7 eV, compatível com excitação sob radiação visível. A incorporação da fase fotoativa de MoO₃-NPs à matriz de sílica resultou em um material mesoporoso, favorecendo a fotodegradação eficiente da Rh6G. A aplicação do DCCR permitiu otimizar as variáveis do processo, alcançando 99,9% de remoção da Rh6G em 180 minutos sob radiação visível, na condição ideal $[SiO_2/MoO_3-NPs] = 4,17 \text{ g.L}^{-1}, pH = 7 \text{ e } [Rh6G] = 1,63$ mg.L-1 de. A cinética de fotodegradação seguiu um modelo de pseudo-primeira ordem com constante de velocidade k = 0.027 min^{-1} e alto coeficiente de correlação ($R^2 = 0.989$). Estes resultados evidenciam o potencial do nanocatalisador SiO₂/MoO₃-NPs como uma alternativa eficiente, sustentável e de baixo custo para a remediação de efluentes contendo corantes, alinhando-se ao desenvolvimento da química verde reutilizando resíduos.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela (CAPES), Código de Financiamento 001. Além disso, os autores agradecem a Universidade Franciscana (UFN), Universidade de São Paulo |(USP) e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) para apoio e suporte para realização do estudo.



Referências

- 1. Khan, W. U.; Ahmed, S.; Dhoble, Y.; Madhav, S. A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. *J. Indian Chem. Soc.* **2023**, *100*(1), 100829–100836.
- 2. Singh, R.; Das, R.; Sangwan, S.; Rohatgi, B.; Khanam, R.; Peera, S. K. P. G.; et al. Utilisation of agro-industrial waste for sustainable green production: a review. *Environ. Sustain.* **2021**, *4*(4), 619–636.
- 3. Thangamuniyandi, P.; Umapathy, D.; Nagarajan, L.; Velanganni Arockiam, A. J. Blue-LED assisted Photodegradation kinetics of rhodamine-6G dye, enhanced anticancer activity and cleavage of plasmids using Au-ZnO nanocomposite. *Heliyon* **2025**, *11*(1), 1–16.
- 4. Rani, M.; Yadav, J.; Shanker, U.; Wang, C. Recent updates on remediation approaches of environmentally occurring pollutants using visible light-active nanophotocatalysts. *Environ. Sci. Pollut. Res.***2024**, *31*(15), 22258–22283.
- 5. Dikshit, P.; Kumar, J.; Das, A.; Sadhu, S.; Sharma, S.; Singh, S.; et al. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations. *Catalysts* **2021**, *11*(8), 902–936
- 6. Bhattacharjee, J.; Roy, S. Exploration of Molybdenum Oxide Compounds-A Review. *Catalysis Research* **2024**, 04(03), 1–19.
- 7. Bukhari, M. A.; Bukhari, S. M. Z. S.; Khalid, M. Y.; Arif, Z. U. Advancing photocatalytic activity through a green route: Bismuth ferrite@molybdenum trioxide heterostructure for sustainable water treatment. *J. Mol. Struct.* **2024**, *1315*, 138811–138820.
- 8. Oviedo, L. R.; Muraro, P. C. L.; Pavoski, G.; Espinosa, D. C. R.; Ruiz, Y. P. M.; Galembeck, A.; et al. Synthesis and characterization of nanozeolite from (agro)industrial waste for application in heterogeneous photocatalysis. *Mater. Today Proc.* **2022**, *29*(3), 3794–3807.
- 9. Oviedo, L. R.; Druzian, D. M.; Nora, L. D. D.; Da Silva, W. L. Biosynthesis and characterization of a novel supported nanocatalyst for the methylene blue dye photodegradation: Machine learning modeling and photocatalytic activity. *Catal. Today* **2024**, *441*, 114888–114894.
- 10. Li, Y.; Lu, Y.; Li, X.; Zhong, W.; Zhu, B.; Liu, K. Enhanced activation of peroxymonosulfate for tetracycline degradation via Cu-doped natural pyrite-based CuFeS₂@FeS₂ composite catalysts: Elucidating the catalytic mechanism and synergistic effect of dual catalytic sites. *J. Chem. Eng.* **2025**, *509*, 161454–161468.
- 11. Anabalón Fuentes, P.; Kopp Pailañir, M.; Rocha Mella, S.; González Quijón, M. E.; Marzialetti Bernardi, T.; Cea Lemus, M. Development of bifunctional biochar/iron oxide composites for tetracycline removal from synthetic





- wastewater. J. Water Process Eng. 2024, 64, 105509–105525.
- 12. Brum, L. F. W.; Da Silva, M. D. C. R.; Dos Santos, C.; Pavoski, G.; Espinosa, D. C. R.; Da Silva, W. L. Green synthesis of niobium (V) oxide nanoparticles using pecan nutshell (*Carya illinoinensis*) and evaluation of its antioxidant activity. *Catal. Today* **2025**, *445*, 115106–115109.
- 13. Rubina, S.; Vineetha, P. K.; Anas, S. An efficient polymer supported Fenton type catalyst for photodegradation of organic dyes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2024**, *449*, 115410–115418.
- 14. Thompson, W. A.; Sanchez Fernandez, E.; Maroto-Valer, M. M. Probability Langmuir-Hinshelwood based CO₂ photoreduction kinetic models. *J. Chem. Eng.* **2020**, 384, 123356–123367.
- 15. Shabna, S.; Singh, C. J. C.; Dhas, S. D. S. J.; Jeyakumar, S. C.; Biju, C. S. An overview of prominent factors influencing the photocatalytic degradation of cationic crystal violet dye employing diverse nanostructured materials. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2024**, *99*(5), 1027–1055.
- 16. Lukiyanchuk, I. V.; Vasilyeva, M. S.; Adigamova, M. V.; Morozova, V. P.; Budnikova, Yu. B.; Korochentsev, V. V. Ferromagnetic PEO coatings on titanium as photo-Fenton-like heterogeneous catalysts. *J. Phys. Chem. Solids.* **2024**, *193*, 112154–112166.
- 17. Liang, Z.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Li, S.; Zhang, W.; Zhang, L.; et al. Synergistic photocatalysis of mesoporous confinement effect and Si-O-Ti interface for organic pollutants degradation. *J. Surf.* **2024**, *51*, 104715.
- 18. Zhang, H.; Liu, J.; Xu, T.; Ji, W.; Zong, X. Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials (≤2.1 eV) for Solar Water Splitting. *Catalysts* **2023**, *13*(4), 728–757.
- 19. Rangelova, N.; Aleksandrov, L.; Yaneva, S. Synthesis and structure of amorphous SiO2/ZnO composites with potential application for azo dye degradation. *Mater. Today: Proc.* **2022**, *61*, 1272–1279.
- 20. Castellanos-Espinoza, R.; González-Uribe, G.; Arjona, N.; Rodríguez-González, C.; Ramos-Castillo, C. M.; Álvarez-Contreras, L.; et al. The impact of the design of MoO3 nanorods on the bactericidal performance. *Appl. Surf. Sci.* **2025**, *684*, 161889–161899.
- 21. Aziri, S.; Bozetine, H.; Meziane, S.; Allam, D.; Berkane, N.; Bakri, R.; et al. Screening and optimization of the most influencing factors during the photodegradation of Rhodamine B by zinc oxide photocatalyst: application of Plackett–Burman and central composite designs. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* **2024**, *137*(4), 2395–2414.
- 22. Al-Zaqri, N. Highly operative near full spectrum Cu doped NiO/ZnO photocatalyst: Photodegradation of phenol and organic dyes. *Opt. Mater.* **2023**, *143*, 114139–114148.