

Tratamento fotoeletroquímico do Líquido da Castanha de Caju utilizando fotoânodo de BiVO_4 e reator em batelada

Maria Eduarda Araújo Vieira^{1*}, Alessandra Raiany de Oliveira¹, Luciele Teodoro da Silva¹, Maria Jessica Lima Barbosa¹, João Maria Soares³, Adriana P. B. Santos⁴, Luiz Eduardo Gomes², Keurison Figueredo Magalhães¹, Suely Souza Leal de Castro¹

¹Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil ²Grupo de pesquisa Nano&photon - Departamento de Física - UFMS - Campo Grande/MS ³Laboratório de Análises Magnética e Óptica (LAMOP), Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil ⁴Laboratório de Catálise, ambiente e materiais, Universidade do estado de Rio Grande do Norte (UERN), Mossoró-RN, 59.610-210, Brasil

Email: araujovieira@alu.uern.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho investigou o uso da tecnologia fotoeletroquímica (PEC) para o tratamento do líquido da castanha de caju (LCC), um resíduo agroindustrial rico em compostos orgânicos complexos. Para isso, utilizou-se um eletrodo de vanadato de bismuto (BiVO_4) eletrodepositado sobre vidro condutor FTO, iluminado com luz LED azul (450 nm) e submetido a potencial elétrico controlado. A solução reacional foi composta por LCC diluído em etanol e água destilada, em meio eletrolítico de Na_2SO_4 0,05 mol·L⁻¹. A eficiência do tratamento foi avaliada por espectroscopia UV-Vis, com coletas em intervalos de 5 minutos, totalizando 120 minutos de tratamento. Os resultados indicaram significativa redução da absorbância nas faixas de 200–400 nm, evidenciando degradação dos compostos presentes no LCC. A razão A_0/A demonstrou uma remoção superior a 80% dos contaminantes ao final do experimento. O sistema demonstrou-se promissor para aplicação em tratamentos sustentáveis de efluentes orgânicos, combinando eficiência, simplicidade e uso de materiais acessíveis.

Palavras-chave: Fotoeletroquímica, BiVO_4 , líquido da castanha de caju, efluentes orgânicos, tratamento de águas.

ABSTRACT - This study investigated the use of photoelectrochemical (PEC) technology for the treatment of cashew nut shell liquid (LCC), an agro-industrial waste rich in complex organic compounds. A bismuth vanadate (BiVO_4) electrode was electrodeposited onto FTO glass and illuminated with a blue LED (450 nm) while subjected to controlled electrical potential. The reaction solution consisted of LCC diluted in ethanol and distilled water, in a 0.05 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 electrolyte. Treatment efficiency was monitored by UV-Vis spectroscopy with 5-minute interval sampling, totaling 120 minutes. The absorbance spectra revealed a continuous decrease in the 200–400 nm range, indicating progressive degradation of the organic components. The A_0/A ratio analysis showed over 80% removal of contaminants by the end of the experiment. The PEC system using BiVO_4 proved effective and sustainable for the degradation of organic pollutants in liquid waste, offering a low-cost and environmentally friendly alternative for wastewater treatment.

Keywords: Photoelectrochemical, BiVO_4 , cashew nut shell liquid, organic effluents, water treatment.

Introdução

O crescimento das atividades industriais e agroindustriais tem levado ao aumento expressivo na geração de resíduos líquidos, representando um dos principais desafios ambientais da atualidade. Dentre esses resíduos, destaca-se o líquido da castanha de caju (LCC), subproduto gerado durante o processamento da castanha, composto por uma mistura complexa de ácidos anacárdicos, cardóis e cardanóis. Esses compostos apresentam toxicidade e recalcitrância, podendo causar sérios impactos ao meio ambiente e à saúde humana quando descartados de forma inadequada (TEIXEIRA, 2002; ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Diante desse cenário, a busca por tecnologias eficientes e sustentáveis de tratamento de efluentes tem ganhado cada

vez mais relevância. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente os baseados em reações fotoeletroquímicas, têm se destacado como alternativas promissoras. Esses processos combinam a ação da radiação luminosa com a aplicação de corrente elétrica, promovendo a geração de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de degradar compostos orgânicos complexos até produtos finais menos tóxicos ou mesmo inofensivos (RODRÍGUEZ et al., 1993; ANDREOZZI et al., 1999).

O uso de semicondutores como eletrodos fotoativos é uma estratégia chave nesses processos. Dentre os materiais com maior destaque está o vanadato de bismuto (BiVO_4), devido à sua excelente resposta à luz visível, boa estabilidade química e propriedades eletrônicas favoráveis à

oxidação de poluentes orgânicos (WANG et al., 2024). Estudos mostram que o BiVO_4 , quando eletrodepositado sobre substratos condutores como o FTO (óxido de estanho dopado com flúor), forma eletrodos com alto desempenho fotoeletroquímico, como evidenciado pela construção de heteroestruturas $\text{BiVO}_4\text{-G/FTO}$, que apresentaram atividade fotocatalítica até 3 vezes maior que o BiVO_4 puro (WANG et al., 2024). A aplicação de um potencial externo durante a irradiação luminosa favorece a separação dos pares elétron-buraco gerados, diminuindo a recombinação e aumentando a eficiência do processo catalítico.

Assim, a técnica de fotoeletrocatalise com eletrodos de BiVO_4 apresenta-se como uma abordagem inovadora e eficaz para a degradação de poluentes orgânicos em efluentes complexos. Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação do tratamento fotoeletroquímico, utilizando eletrodos fotoânodos de BiVO_4 eletrodepositados em FTO, na degradação do líquido da castanha de caju, utilizando um reator por batelada com fluxo controlado. Busca-se, com isso, verificar a viabilidade e a eficiência desse método na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes presentes nesse efluente agroindustrial, seguindo os avanços recentes em POAs e fotocatalise heterogênea (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; FERREIRA, 2005).

Experimental

Inicialmente, preparou-se uma solução eletrolítica de 1000 mL de Na_2SO_4 (sulfato de sódio) na concentração de 0,05 mol/L, utilizando água destilada como solvente. Essa solução foi utilizada como eletrólito suporte no processo, tendo a função de garantir a condutividade adequada ao meio reacional. Paralelamente, foi realizada a preparação da amostra do LCC. Para isso, pesou-se 0,05 g do líquido da castanha de caju em um béquer previamente limpo e seco. A essa massa, foram adicionados 1,0 mL de álcool etílico, com o objetivo de favorecer a solubilização e a dispersão do composto no meio aquoso. Após a completa homogeneização, a solução de Na_2SO_4 foi cuidadosamente adicionada à mistura, completando o volume total da amostra a ser tratada. A solução resultante foi transferida para um béquer reacional, o qual foi conectado ao sistema de reator em batelada, utilizando mangueiras apropriadas. O reator foi equipado com eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho constituído por um filme de BiVO_4 (vanadato de bismuto) eletrodepositado sobre um substrato de FTO (óxido condutor transparente de fluoreto de estanho). Este material foi escolhido por suas propriedades fotoativas e elevada estabilidade em condições oxidativas.



Figura 1: Eletrodo fotoânodo de BiVO_4 pelo método de eletrodeposição.

O sistema foi exposto à radiação luminosa proveniente de uma refletor LED azul, cuja faixa de emissão favorece a ativação do BiVO_4 . O processo foi conduzido sob aplicação de potencial variando de -0,4 V a +1,0 V, por um período contínuo de 2 horas. A corrente foi controlada por meio de uma fonte potenciostática, e a solução foi mantida sob agitação constante durante todo o experimento, assegurando a uniformidade do meio reacional e facilitando o contato entre os poluentes presentes no LCC e as espécies reativas geradas no processo.

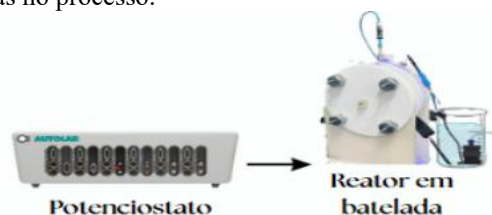


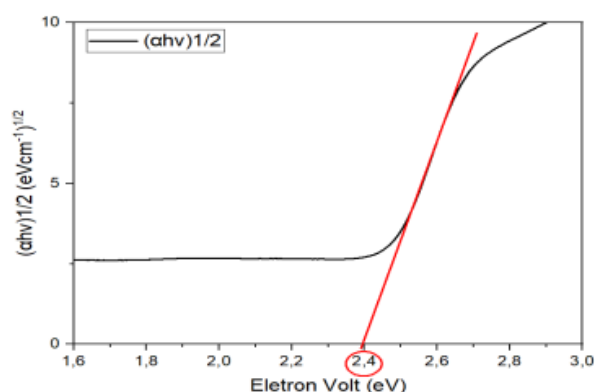
Figura 2: Sistema Reacional em batelada

Esse procedimento permitiu a realização do tratamento fotoeletroquímico da amostra, onde foi montado um sistema composto por um potenciostato Autolab conectado a um reator em batelada. A montagem foi feita da seguinte forma: O reator, feito de um material inerte e completamente vedado, possui aberturas específicas para a colocação dos eletrodos e para a circulação da solução. O eletrodo de trabalho foi fixado em contato com o eletrodo, enquanto o contraeletrodo foi posicionado atrás, ambos ligados diretamente ao potenciostato.

Para medir o potencial com precisão, usamos um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), que foi inserido por um orifício na parte superior do reator, ficando em contato direto com a solução reacional. Esse eletrodo também foi conectado ao potenciostato para garantir medições confiáveis.

Para manter a solução bem homogênea dentro do reator, utilizamos uma simples bomba de aquário, que ficou responsável por circular o líquido continuamente, garantindo que as condições da reação fossem uniformes durante todos os testes.

A Figura 3 apresenta o difratograma de raio-x da amostra eletrodepositada no FTO, onde apresenta um difratograma com picos nítidos, bem definidos e de maior intensidade, característicos de uma estrutura altamente cristalina.



A Figura 5 apresenta a imagem de MEV da morfologia do filme fino de FTO, evidenciando uma superfície com partículas uniformemente distribuídas e excelente densificação.

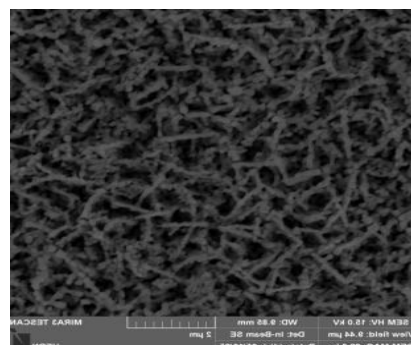
Os planos cristalográficos observados (como (121), (040), (200), (211), entre outros) confirmam a formação predominante da fase monoclinica do BiVO_4 , conforme descrito na literatura (ALVES, 2018). Os picos do FTO não marcados, mas esperados em $26,6^\circ$, $33,8^\circ$ e $51,8^\circ$ aparecem como referência

Essa fase é reconhecida por sua elevada atividade fotoeletrocatalítica sob luz visível, o que a torna ideal para aplicação em processos de degradação de poluentes orgânicos. Parâmetros microestruturais do filme de BiVO₄ (ficha cristalográfica COD-9012062): Simetria tetragonal Grupo espacial I41/a:2 Parâmetros de rede: a = 5.1816 angstrom; c = 11.7928 angstrom Tamanho de cristalito = 93.3 nm.

A Figura 4 apresenta a análise da energia de gap óptico que foi realizada por meio do gráfico de Tauc, utilizando a extrapolação linear da região linear da curva de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton ($h\nu$), considerando uma transição eletrônica direta permitida.

A partir da interseção da extrapolação com o eixo de energia, determinou-se o band gap do material em 2,4 eV, valor compatível com a literatura para filmes finos de BiVO₄ monoclínico.

A interface FTO/BiVO₄, portanto, além de manter a resposta óptica característica do semicondutor ativo, contribui positivamente para o transporte eficiente de cargas, minimizando a recombinação elétron-buraco e favorecendo a eficiência dos processos fotoinduzidos. Isso torna o sistema promissor para aplicações em fotocatalise heterogênea ativada por luz visível.



Observa-se a ausência de defeitos estruturais, como trincas ou rachaduras, o que indica uma deposição homogênea e bem-sucedida, essencial para o desempenho em aplicações fotocatalíticas e eletrônicas.

Adicionalmente, a imagem de MEV do filme de BiVO_4 puro depositado sobre substrato de vidro revela uma morfologia característica em formato de “vermes” ou estruturas alongadas, também distribuídas de forma uniforme na superfície do substrato. A ausência de falhas visíveis, como fissuras ou descontinuidades, reforça a qualidade da deposição. Essa conformidade superficial contribui diretamente para o aumento da área de contato com o meio reacional, favorecendo a adsorção de espécies poluentes e, consequentemente, potencializando a eficiência em processos de degradação fotocatalítica.

A Figura 6 apresenta os espectros de absorção UV-Vis do líquido da castanha de caju (LCC) submetido ao tratamento fotoeletroquímico utilizando eletrodo de BiVO_4 eletrodepositado sobre FTO, sob iluminação com LED azul e aplicação de potencial entre -0,4 V e +1 V, ao longo de 120 minutos de exposição.

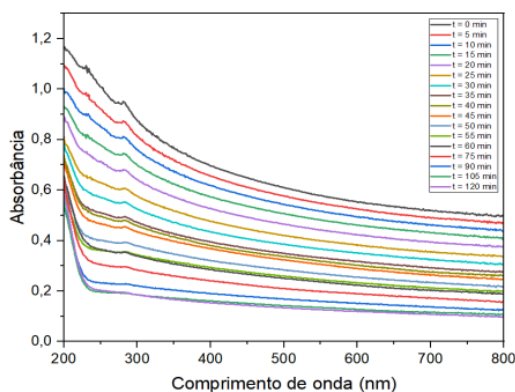


Figura 6: Espectro do tratamento fotoeletroquímico do líquido da castanha de caju a 0,02%.

A Figura 7 apresenta os espectros de absorção UV-Vis do líquido da castanha de caju (LCC) submetido ao tratamento fotoeletroquímico utilizando eletrodo de BiVO_4 eletrodepositado sobre FTO, sob iluminação com LED azul e aplicação de potencial entre -0,4 V e +1 V, ao longo de 120 minutos de exposição. Todas as análises foram realizadas em meio aquoso, utilizando água destilada como solvente.

Observa-se que o espectro inicial apresenta alta absorbância, principalmente na região entre 200 e 300 nm, atribuída à presença de compostos orgânicos com estruturas aromáticas e insaturadas, como os ácidos anacárdicos, cardóis e cardanóis principais componentes do LCC. Com o decorrer do tempo, há uma redução sistemática da absorbância em toda a faixa espectral analisada, indicando a progressiva degradação das espécies absorventes.

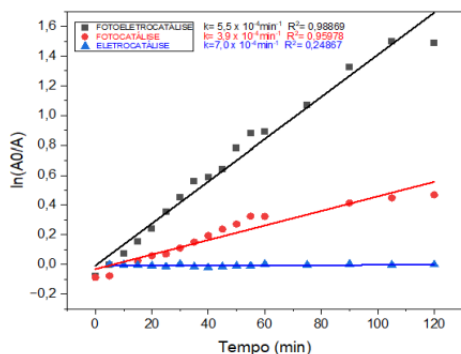


Figura 7: $\ln$ da taxa de degradação da absorbância em função do tempo.

Esse comportamento confirma a eficiência do processo fotoeletroquímico proposto, em especial pela atuação sinérgica entre a excitação luminosa do semiconductor BiVO_4 e a aplicação de potencial externo, que favorece a separação dos pares elétron-buraco e reduz a recombinação, intensificando a geração de espécies oxidantes como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Os dados espectrais, portanto, corroboram a eficácia da metodologia adotada para a degradação dos poluentes presentes no LCC.

A Figura 8 mostra como a concentração dos compostos presentes no líquido da castanha de caju (LCC) foi diminuindo durante o tratamento fotoeletroquímico. O eixo vertical do gráfico representa a razão A_0/A . Já o eixo horizontal mostra o tempo de exposição, em minutos. Quanto menor esse valor, menor é a quantidade de poluentes restantes.

Nos primeiros 60 minutos de tratamento, observamos uma forte queda na razão A_0/A . Isso significa que grande parte dos compostos orgânicos presentes no LCC foi quebrada ou transformada logo no início do processo. Essa rápida redução mostra que o sistema foi bastante eficiente no início, removendo rapidamente os poluentes mais fáceis de degradar.

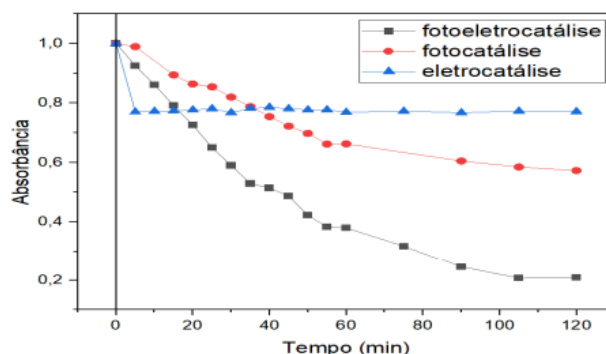


Figura 8: taxa de degradação da absorbância em função do tempo.

Depois de 60 minutos, a curva começa a descer mais lentamente. Isso indica que os compostos restantes são mais difíceis de quebrar ou que a velocidade do processo ficou mais lenta com o tempo. Ao final de 120 minutos, a razão A_0/A chegou a valores bem baixos, próximos de 0,2, o que quer dizer que cerca de 80% dos compostos orgânicos presentes na solução foram removidos. Esse resultado mostra que o processo fotoeletroquímico com o eletrodo de BiVO_4 funcionou bem. A luz azul ativou o material semiconductor (BiVO_4), e o potencial elétrico aplicado ajudou a gerar substâncias oxidantes (como radicais hidroxila) que atacam e quebram os poluentes do LCC. Assim, podemos dizer que o sistema foi eficaz para tratar esse tipo de resíduo orgânico.

A Figura 9 avaliou a eficiência de diferentes condições no tratamento da turbidez da água, comparando três abordagens: (I) fotoeletrocatalise, (II) fotocatalise e (III) eletrocatalise. Os resultados demonstraram que a combinação de luz e campo elétrico foi a mais eficaz na redução da turbidez, enquanto os tratamentos isolados apresentaram desempenho limitado.

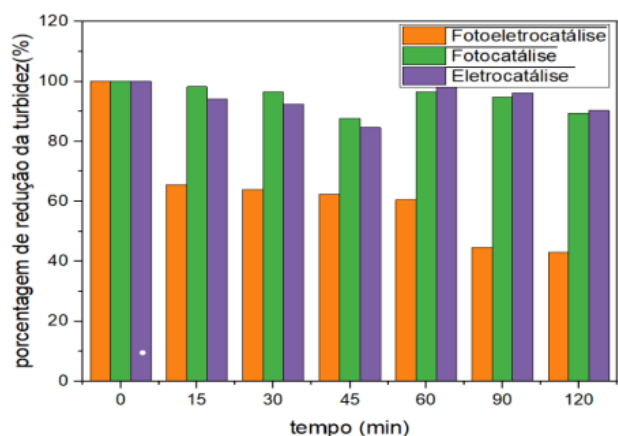


Figura 9: Variação da Turbidez durante o tratamento fotoeletroquímico (I) fotoeletrocatalise (laranja), (II) eletrocatalise (vermelho) e (III) eletrocatalise (roxo).

A combinação de luz e potencial elétrico resultou na maior redução da turbidez, com queda para menos de 50% em 60 minutos, graças à geração de espécies reativas e à prevenção da recombinação de cargas. Apenas com luz, houve leve redução até 45 minutos, mas a turbidez se manteve acima de 80% devido à recombinação dos pares elétron-lacuna. Com apenas o potencial elétrico, a turbidez permaneceu alta (>85%), pois, sem luz, o material fotocatalítico não é ativado. Assim, a sinergia entre luz e campo elétrico é essencial para a eficiência do processo.

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do tratamento fotoeletroquímico do líquido da castanha de caju (LCC) utilizando um eletrodo fotoânodo de vanadato de bismuto (BiVO_4) eletrodepositado sobre substrato de vidro condutor FTO, para isso utilizando um reator em batelada. A proposta visou tratar esse resíduo agroindustrial, rico em compostos orgânicos complexos, por meio de uma abordagem sustentável, aliando processos eletroquímicos e fotocatalíticos sob iluminação LED azul e aplicação de potencial elétrico controlado entre -0,4 V e 1,0 V. O reator projetado, com sua configuração simples e de baixo custo incorporando eletrodos otimizados, iluminação homogênea e agitação controlada - mostrou-se robusto e adequado para aplicações em escala laboratorial. A escolha do BiVO_4 como material fotoativo, aliada ao uso de LEDs

como fonte luminosa, revelou-se uma estratégia sustentável e energeticamente eficiente para o tratamento de efluentes complexos. Os testes realizados ao longo de 120 minutos demonstraram resultados positivos. A análise espectrofotométrica UV-Vis indicou uma redução significativa da absorbância nas faixas de 200 a 400 nm, sinalizando a degradação progressiva dos poluentes presentes no LCC. A razão A_0/A apresentou uma eficiência superior a 80% na remoção dos compostos, comprovando a atuação efetiva do sistema PEC.

Agradecimentos

Agradeço a UERN, ao Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica, ao Departamento de Química, ao Grupo de pesquisa Nano&photon Departamento de Física da UFMS- Campo Grande/MS, ao Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados - CSAMA.

Referências

1. TEIXEIRA, C. R. A. B. Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
2. ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. Prevenção e tratamento de resíduos antes da liberação no ambiente devem ser metas da indústria, *Ciência Hoje* 2001, 30, 25–31.
3. RODRÍGUEZ, M. et al. Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment, 1993 (Referência de congresso ou relatório técnico — faltam detalhes para ajuste exato).
4. ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes for water treatment, 1999 (Referência de congresso ou relatório técnico — faltam detalhes para ajuste exato).
5. WANG, Z. et al. Enhancement of photocatalytic degradation performance under visible-light by the construction of heterogeneous structures of BiVO_4 -G/FTO, *Journal of Solid State Chemistry* 2024, 325, 127375.
6. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental, *Química Nova* 1998, 21, 69–72.
7. FERREIRA, I. V. L. Fotocatalise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
8. OLIVEIRA, Ítalo L. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró-RN, 2019, 60 p.
9. SILVA, M. R.; SCALVI, L. V. A.; NETO, V. S. L.; DALL'ANTONIA, L. H. (2016). Dip-coating deposition of resistive BiVO_4 thin film and evaluation of their photoelectrochemical parameters under distinct sources illumination, 20(4), 1527–1538.



10. ALVES, Nayara de Araújo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2018, 72 p.