

Avaliação do vanadato de bismuto (BiVO_4) como fotocatalisador no processo de tratamento do efluente gerado na indústria de beneficiamento de castanha de caju

Alan Michel Souza Silva^{1*}, Maria Eduarda Araújo Vieira¹, Alessandra Raiany de Oliveira¹, Luciele Teodoro da Silva¹, Maria Jessica Lima Barbosa¹, 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

Email: alanmichel@alu.uern.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

A indústria de beneficiamento da castanha-de-caju, de grande relevância no Nordeste brasileiro, gera efluentes com alta carga orgânica e compostos tóxicos, como fenóis e óleos vegetais, que representam riscos ambientais. Este estudo avaliou o uso do vanadato de bismuto (BiVO_4) como fotocatalisador no tratamento desses efluentes por processos oxidativos avançados. Amostras foram coletadas e caracterizadas quanto a parâmetros físico-químicos. Os ensaios foram realizados com radiação UV utilizando 500 ppm de BiVO_4 . Em um segundo teste, foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para potencializar a degradação. A análise por DRX confirmou a fase monoclínica do BiVO_4 e band gap de 2,4 eV. Os resultados mostraram significativa degradação dos contaminantes, com melhor desempenho na presença de H_2O_2 , evidenciando ação sinérgica. O BiVO_4 mostrou-se promissor, de baixo custo e eficiente, com potencial para aplicações sustentáveis no tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: BiVO_4 , fotocatalise, efluentes industriais, castanha-de-caju, tratamento de águas, processos oxidativos avançados.

The cashew nut processing industry, which is very important in the Brazilian Northeast, generates effluents with high organic load and toxic compounds, such as phenols and vegetable oils, which represent environmental risks. This study evaluated the use of bismuth vanadate (BiVO_4) as a photocatalyst in the treatment of these effluents by advanced oxidative processes. Samples were collected and characterized according to physicochemical parameters. The tests were performed with UV radiation using 500 ppm of BiVO_4 . In a second test, hydrogen peroxide (H_2O_2) was added to enhance degradation. XRD analysis confirmed the monoclinic phase of BiVO_4 and a band gap of 2.4 eV. The results showed significant degradation of contaminants, with better performance in the presence of H_2O_2 , evidencing synergistic action. BiVO_4 has shown promise, low cost, and efficiency, with potential for sustainable applications in the treatment of industrial effluents.

Palavras-chaves: BiVO_4 , photocatalysis, industrial effluents, cashew processing, water treatment, advanced oxidation processes

Introdução

A indústria de beneficiamento de castanha de caju (BCC) desempenha um papel socioeconômico crucial na região Nordeste do Brasil, especialmente em cidades como Mossoró-RN, onde essa atividade gera emprego e renda. No entanto, o processamento da castanha produz efluentes altamente poluentes, contendo compostos fenólicos, taninos e lipídios, que apresentam toxicidade ao meio ambiente e à saúde humana (SILVA et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2020). O descarte inadequado desses resíduos em corpos hídricos pode levar à redução do oxigênio dissolvido, mortalidade de organismos aquáticos e contaminação de mananciais (PEREIRA et al., 2021; NASCIMENTO et al., 2022).

Os métodos convencionais de tratamento, como coagulação-floculação e lagoas de estabilização, muitas vezes são ineficazes na remoção de contaminantes recalcitrantes, como os fenóis (SOUZA et al., 2020). Diante disso, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), em particular a fotocatalise heterogênea, têm se destacado como uma alternativa promissora devido à sua capacidade de degradar poluentes persistentes por meio da geração de espécies reativas, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (ZHANG et al., 2022).

Nesse contexto, o vanadato de bismuto (BiVO_4) emerge como um material semicondutor altamente eficiente, devido ao seu band gap ($\sim 2,4$ eV) adequado para absorção da luz visível, estabilidade química e baixa toxicidade (LIU et al., 2021; RIBEIRO et al., 2023). Sua aplicação em sistemas fotocatalíticos tem demonstrado resultados satisfatórios na degradação de compostos orgânicos complexos, tornando-o um candidato viável para o tratamento de efluentes industriais.

Este estudo tem como objetivo sintetizar e caracterizar o catalisador vanadato de bismuto (BiVO_4) e avaliar sua eficácia no tratamento do efluente gerado por uma indústria de beneficiamento de castanha de caju em Mossoró-RN. Para isso, serão investigados parâmetros como eficiência de degradação de compostos fenólicos, tempo de reação, pH ótimo e reutilização do catalisador, visando propor uma solução sustentável e eficiente para o tratamento desses resíduos agroindustriais.

A busca por tecnologias de tratamento que combinem alta eficiência, baixo custo e sustentabilidade ambiental é essencial para o setor agroindustrial, especialmente em regiões onde a castanha-de-caju é uma importante fonte econômica. A utilização do BiVO_4 como fotocatalisador pode oferecer uma alternativa viável para reduzir o impacto ambiental desses efluentes, contribuindo para o desenvolvimento de processos mais limpos e alinhados com as demandas da economia circular.

O crescimento acelerado desse setor agroindustrial tem intensificado as preocupações ambientais, particularmente em relação ao manejo inadequado dos efluentes líquidos gerados durante o processamento. O descarte desses resíduos em corpos hídricos, sem tratamento prévio, acarreta graves consequências, como eutrofização, toxicidade aquática e contaminação de mananciais (ARAÚJO et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2022).

O processo de beneficiamento da castanha-de-caju envolve etapas como cocção, quebra, descasque e secagem, demandando elevado consumo hídrico. A água residual desse processo carrega alta carga orgânica, fenóis, óleos vegetais e sólidos suspensos, com pH variável, características que a tornam altamente poluente (CARVALHO et al., 2020; SANTOS et al., 2023).

Estudos demonstram que o lançamento indiscriminado desses efluentes provoca redução do oxigênio dissolvido (OD), mortalidade de organismos aquáticos e desequilíbrio de ecossistemas, além de riscos à saúde pública devido à contaminação de fontes de água para consumo (PEREIRA et al., 2021; LIMA et al., 2022).

Diante disso, torna-se essencial a adoção de tecnologias eficientes para tratamento desses efluentes. Métodos convencionais, como lagoas de estabilização e coagulação-floculação, apresentam limitações na remoção de contaminantes recalcitrantes, como os fenóis (SOUZA et al., 2020).

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) emergem como alternativas promissoras, destacando-se a fotocatalise heterogênea com uso de semicondutores, como o vanadato de bismuto (BiVO_4). Essa técnica utiliza radiação UV/visível para ativar o catalisador, gerando espécies reativas (e.g., radicais $\bullet\text{OH}$) que degradam poluentes até mineralização completa (ZHANG et al., 2022; ALMEIDA et al., 2023).

O BiVO_4 tem se destacado devido à sua estabilidade química, baixa toxicidade e eficiência em condições ambientais, mostrando alta atividade na degradação de compostos fenólicos (LIU et al., 2021; RIBEIRO et al., 2023).

Experimental

Análise e informações sobre o LCC

As propriedades físico-químicas do LCC variam de acordo com a matéria-prima e, também, com o país de origem. O LCC é um líquido imiscível em água, devido os seus 19 componentes serem altamente hidrofóbicos, e o método de separação adequado de seus compostos é baseado em solventes orgânicos não polares (DANTAS, 2000). É um subproduto inerente ao processamento de extração da castanha de caju, tem coloração castanho-escuro, com aspecto de óleo viscoso cáustico e provoca irritação na pele e é rico em compostos fenólicos de difícil biodegradação, sendo que os principais são o ácido anacárdico, os cardóis e os cardanóis, que são lipídios fenólicos de cadeias

carbônicas longas (saturadas e não-saturadas) não-isoprenóides (SANTOS et al., 2006; RODRIGUES, 2010).

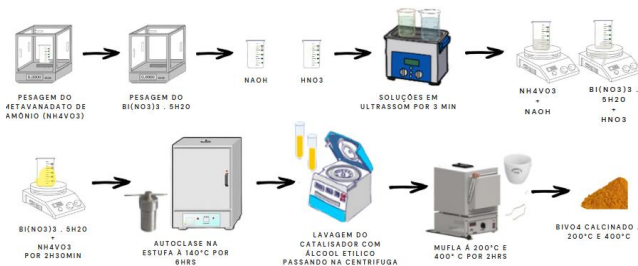
O Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC) é um subproduto do processamento da castanha que apresenta características físico-químicas complexas, que se trata de um líquido altamente hidrofóbico, imiscível em água, cuja separação de componentes exige o uso de solventes orgânicos não polares. Quimicamente, o LCC é rico em compostos fenólicos de difícil biodegradação, como o ácido anacárdico, os cardóis e os cardanóis, lípidios fenólicos com longas cadeias carbônicas que não pertencem à classe dos isoprenóides. Esses compostos tornam o LCC um resíduo desafiador do ponto de vista ambiental, pois tem uma difícil e longo período de degradação, exigindo assim estratégias específicas para seu tratamento e aproveitamento sustentável, assim sendo possível determinar a concentração do poluente na amostra real que foi 0,02%.

Síntese do BiVO_4

A síntese do fotocatalisador BiVO_4 foi realizada seguindo um protocolo adaptado de Phuruangrat et al. (2023), utilizando reagentes de grau analítico em todas as etapas. Inicialmente, preparou-se uma solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol) em 100 mL de água Milli-Q, enquanto em outro recipiente dissolveu-se V_2O_5 (2,5 mmol) em igual volume de água Milli-Q, esta última sob aquecimento a 60°C para completa dissolução. As duas soluções foram então misturadas e homogeneizadas sob agitação vigorosa.

Posteriormente, adicionou-se lentamente 100 mL de solução de ácido cítrico 0,01 mol L^{-1} ao sistema, mantendo-se a agitação constante. A mistura foi então aquecida a 80°C em banho-maria até a formação de um gel viscoso. Este gel foi submetido à secagem em estufa a 80°C por 24 horas, resultando em um precursor seco que foi posteriormente triturado em um almofariz de ágata.

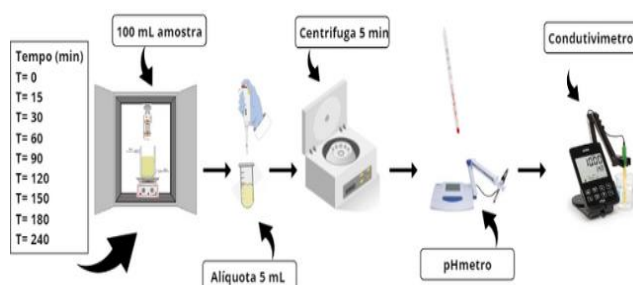
Para obtenção do material final, o precursor foi calcinado em mufla a duas temperaturas distintas (200°C, 400°C) por 2 horas, com taxa de aquecimento controlada de 5°C min^{-1} . Este procedimento permitiu avaliar a influência da temperatura de calcinação nas propriedades do material, onde na temperatura de 400°C apresentou uma melhor rede cristalina, chegando o mais próximo da morfologia da scheelita monoclínica, onde somente o catalisador utilizado foi o calcinado a 400°C. Os produtos obtidos em cada condição foram cuidadosamente coletados e armazenados para subsequentes caracterizações estruturais, morfológicas e fotocatalíticas.



A metodologia adotada neste trabalho consistiu em uma abordagem experimental e descritiva, com o intuito de investigar alternativas sustentáveis para o tratamento dos efluentes líquidos gerados pela indústria de beneficiamento da castanha-de-caju, com ênfase na aplicação do processo fotocatalítico. Em seguida, foram coletadas amostras de efluente em uma indústria de beneficiamento localizada na região Nordeste do Brasil. Foi pesado de 0,04g de LCC a 0,02%, foi adicionado 0,6 ml de peróxido a 30% e foi avolumado em um balão de 200 ml.

Sistema fotocatalítico

Os ensaios de fotólise e fotocatalise foram realizados utilizando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80W, instalada em uma célula reacional encamisada, equipada com sistema de agitação magnética para garantir a homogeneidade da suspensão durante todo o processo. A concentração do catalisador vanadato de bismuto (BiVO_4) que foi de 500 ppm, permitiu a investigação do desempenho fotocatalítico operacional, nos ensaios para o melhor desempenho do reator foi adicionado 3% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A temperatura do sistema foi mantida constante a 25°C por meio de um dispositivo de recirculação de água, assegurando a estabilidade térmica sem variação durante os experimentos de fotocatalises.



Ao longo dos ensaios, foram coletadas alíquotas de 0,5 mL em intervalos regulares, para monitoramento das variáveis físico-químicas, incluindo pH, condutividade elétrica e temperatura. As amostras coletadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, na faixa de 200 a 800 nm, visando acompanhar a evolução da degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente. A partir dos dados de UV-Vis, é

possível saber a taxa de degradação do composto.

Resultados e Discussão

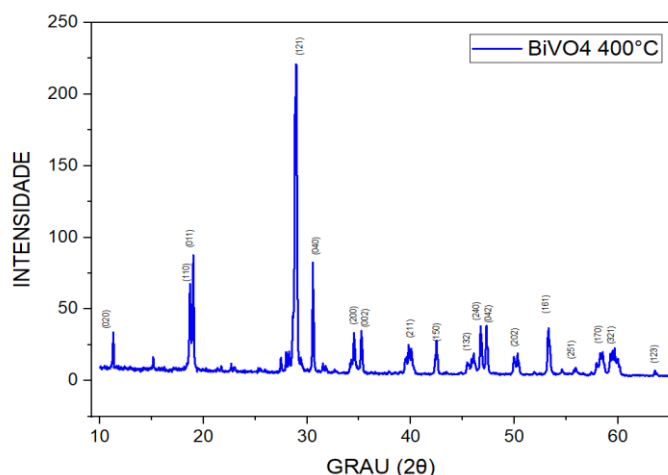


Figura 1: Difratograma de raio-x do BiVO₄.

O difratograma de raio-X da amostra calcinada a 400 °C (Figura 1) revela uma estrutura cristalina bem definida, evidenciada pela presença de picos intensos e estreitos, típicos de materiais com alto grau de cristalinidade. A indexação dos planos cristalográficos, como (121), (040), (200) e (211), corrobora a formação da fase monoclinica do BiVO₄, em concordância com os dados reportados por Alves (2018).

A relevância dessa fase específica reside em suas propriedades fotocatalíticas, particularmente sua eficiência sob irradiação de luz visível. Essa característica a torna um material promissor para aplicações ambientais, como a degradação de compostos orgânicos persistentes em efluentes, destacando-se pela combinação de estabilidade e atividade catalítica.

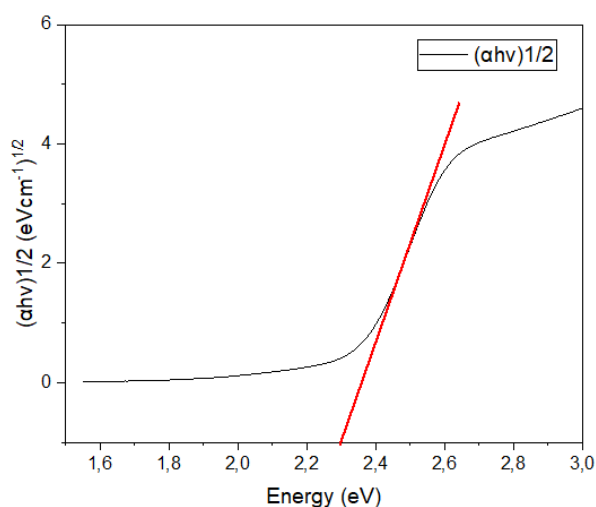


Figura 2: Gráfico de Tauc indicando a energia de gap óptico estimada por transição indireta do BiVO₄.

O *band gap* óptico do catalisador em pó de BiVO₄ foi determinado a partir do gráfico de Tauc, considerando uma transição eletrônica direta permitida. A extrapolação da região linear da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$ resultou em um valor de 2,4 eV (Figura 2), característico da fase monoclinica do BiVO₄. Esse valor está em concordância com dados reportados na literatura, confirmando a eficiente absorção de luz visível pelo material.

Na Figura 3, mostra os testes de fotólise e fotocatalise feitos com 500 ppm de BiVO₄ sem e com adição de peróxido de hidrogênio à solução, tendo uma concentração de 3% de peróxido de hidrogênio e 97% de LCC a 0,02%, a partir da taxa de degradação.

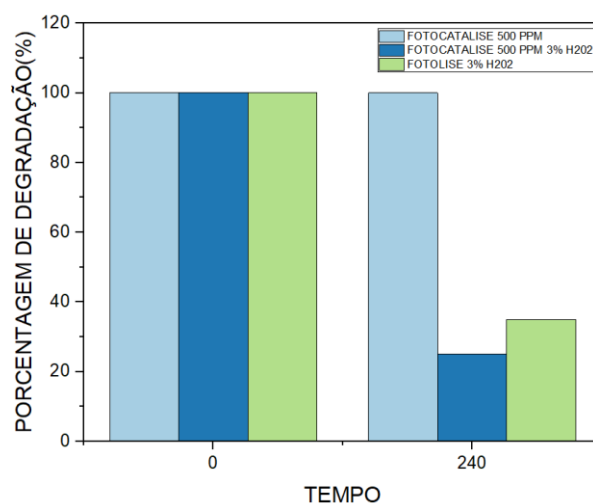


Figura 3: Porcentagem de degradação usando 500 ppm de BiVO₄ com e sem adição de H₂O₂ (peróxido de hidrogênio).

A análise cinética revelou um padrão característico em ambos os casos, com uma fase inicial de rápida degradação seguida por uma tendência de estabilização. Particularmente interessante foi a observação de que a adição de H₂O₂ acelerou significativamente o processo, tanto na fotocatalise, quanto na fotólise. Este comportamento pode ser atribuído à geração adicional de radicais hidroxila (OH•) pelo H₂O₂, que complementam os pares elétron-buraco produzidos pela fotoexcitação do BiVO₄.

Conclusões

A aplicação do vanadato de bismuto (BiVO₄) como fotocatalisador no tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha-de-caju demonstrou ser altamente eficaz na degradação de compostos orgânicos complexos presentes nesses efluentes. As análises espectrofotométricas evidenciaram uma redução

significativa na absorbância, especialmente nas faixas de 200–400 nm, indicando a efetiva mineralização dos poluentes e a eficiência do processo de fotocatalise.

O estudo revelou que a concentração de 500 ppm do BiVO_4 apresentou o melhor desempenho, sugerindo que o excesso de catalisador pode levar a efeitos de sombreamento, limitando a eficiência fotocatalítica. Esse achado destaca a importância de otimizar a concentração do catalisador para maximizar os resultados, evitando a saturação do sistema. Além disso, o processo fotocatalítico demonstrou ser simples, sustentável e de baixo custo, utilizando um material acessível como o BiVO_4 , que apresenta vantagens operacionais significativas em comparação com alternativas.

Dessa forma, o BiVO_4 se posiciona como uma solução promissora para o tratamento de efluentes industriais, especialmente aqueles provenientes do setor agroindustrial, contribuindo não só para a redução da carga poluente, mas também para a promoção de práticas sustentáveis e economicamente viáveis. O estudo destaca o potencial do vanadato de bismuto não apenas na remediação de efluentes, mas também na aplicação em processos industriais que busquem minimizar os impactos ambientais, oferecendo uma alternativa eficiente e economicamente acessível para o tratamento de resíduos líquidos industriais.

Agradecimentos

Agradeço a UERN, ao Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica, ao Departamento de Química, ao Centro de Síntese e Análise de Materiais Avançados.

Referências

1. SINDICAJU. (2010). Boletim Informativo da Indústria Brasileira de Castanha-de-Caju. Sindicato Nacional da Indústria de Caju. Fortaleza: SINDICAJU.
2. ANTOS, L. F. et al. (2019). Avaliação dos impactos ambientais do descarte de efluentes agroindustriais no semiárido nordestino. *Cadernos de Agroecologia*, 14(1), 1-10.
3. MORAIS, A. C.; COSTA, R. M. (2020). Impactos ambientais dos efluentes líquidos gerados na agroindústria de castanha-de-caju. *Revista Brasileira de Engenharia Ambiental e Sustentabilidade*, 7(2), 45-52.
4. CONAMA. (2011). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da União*, Brasília.
5. ZHANG, L.; WANG, W.; YANG, X. (2018). Recent advances in BiVO_4 -based photocatalysts for solar water splitting. *Catalysis Science & Technology*, 8(3), 886–904. <https://doi.org/10.1039/C7CY02035H>.
6. DANTAS, M. S. G. Obtenção de antioxidante a partir de derivados do LCC. 2000. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
7. SANTOS, E. M. A. et al. Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju. *Eng.Sanit. Ambiental*, v.2, n. 1-jan/mar, p. 39-45, 2006.
8. RODRIGUES K.; VIDAL C.B.V.; ANDRADE M.V.F.A.; PESSOA-WANDERLEY C. R.; DUARTE I.C.S.D.; MARINHO, G. Influência da glicose e da concentração do inóculo fúngico no tratamento de efluente da castanha de caju. *Conex. Ci. e Tecnol.* Fortaleza/CE, v. 4, n. 1, p. 41-51, nov. 2010.
9. ABIC (2022). *Relatório Anual da Cadeia do Caju*. Associação Brasileira da Indústria de Caju.
10. IBGE (2023). *Produção Agrícola Municipal*. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
11. SILVA, R. et al. (2021). "Impactos ambientais dos efluentes do caju: revisão". *Revista Ambiental*.
12. ABIC. Relatório Anual da Indústria de Castanha-de-Caju. Associação Brasileira da Indústria de Castanha-de-Caju, 2022.
13. ALMEIDA, R. P. et al. Fotocatálise heterogênea aplicada ao tratamento de efluentes industriais. *Química Nova*, v. 46, n. 3, p. 245-256, 2023.
14. ARAÚJO, M. F. et al. Impactos ambientais do descarte de efluentes agroindustriais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, n. 5, p. 987-996, 2019.
15. CARVALHO, L. M. et al. Caracterização de efluentes do beneficiamento de castanha-de-caju. *Revista Ambiente & Água*, v. 15, n. 4, p. 1-12, 2020.
16. IBGE. *Produção Agrícola Municipal*. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2023.
17. LIMA, E. S. et al. Ecotoxicologia de efluentes da agroindústria cajueira. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 231, p. 113215, 2022.

18. LIU, Y. et al. Bismuth vanadate-based photocatalysts for organic pollutants degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 284, p. 119748, 2021.
19. NASCIMENTO, R. F. et al. Contaminação de recursos hídricos por efluentes industriais. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 27, p. 1-15, 2022.
20. OLIVEIRA, J. G. et al. Compostos fenólicos em efluentes industriais: toxicidade e tratamento. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104321, 2020.
21. PEREIRA, A. C. et al. Impacto de efluentes de cajucultura em ecossistemas aquáticos. *Environmental Pollution*, v. 268, p. 115690, 2021.
22. RIBEIRO, A. R. et al. Avanços no uso de BiVO_4 para tratamento de efluentes. *Chemical Engineering Journal*, v. 451, p. 138632, 2023.
23. SANTOS, C. A. et al. Gerenciamento de resíduos na indústria de castanha-de-caju. *Waste Management*, v. 157, p. 1-10, 2023.
24. SILVA, M. O. et al. Efluentes do beneficiamento de castanha-de-caju: caracterização e impactos. *Journal of Cleaner Production*, v. 278, p. 123456, 2021.
25. SOUZA, F. L. et al. Limitações dos processos convencionais no tratamento de efluentes fenólicos. *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, p. 101586, 2020.
26. ZHANG, G. et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Environmental Science and Technology*, v. 56, n. 12, p. 7890-7902, 2022.