



VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE CASCA DE ARROZ PELA OBTENÇÃO DE BIOCHAR MODIFICADO COMO ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA ELETRODOS DE SUPERCAPACITORES

Andrielen B. Vanzetto¹, Lídia K. Lazzari^{1*}, Marielen Longhi¹; Ana Júlia O. dos Santos¹; Matheus Poletto¹ e Ademir J. Zattera¹

1Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS – Brasil

**E-mail: lidia_lazzari@yahoo.com.br*

Palavras-Chave: resíduos agroindustriais, armazenamento de energia, energias renováveis.

Introdução

A crescente demanda global por fontes de energia limpa e renovável impulsionou o desenvolvimento de tecnologias avançadas de armazenamento, com destaque para os supercapacitores [1-3]. Esses dispositivos são fundamentais devido à sua alta densidade de potência e longa vida útil, preenchendo a lacuna entre capacitores convencionais e baterias. Contudo, a eficiência desses sistemas depende intrinsecamente das propriedades dos materiais que compõem seus eletrodos [4-7]. Tradicionalmente, o carbono ativado comercial é o material mais utilizado, porém a busca por alternativas de baixo custo e menor impacto ambiental tem direcionado o interesse científico para o biochar, um material carbonáceo versátil obtido a partir da pirólise de biomassas [8-11].

Nesse cenário, os resíduos agroindustriais surgem como precursores promissores para a produção de materiais de carbono sustentáveis. A casca de arroz, em particular, destaca-se pelo seu volume expressivo de geração e composição química favorável. A conversão desse resíduo em biochar não apenas agrega valor a um subproduto agrícola, mas também oferece uma rota econômica para a fabricação de eletrodos. Para otimizar o desempenho eletroquímico desse material, é necessário aplicar tratamentos térmicos e químicos que aprimorem sua estrutura porosa e área superficial, características determinantes para a capacitância específica em dispositivos de armazenamento [12-17].

O presente trabalho propõe a avaliação do potencial de aplicação do biochar derivado da casca de arroz como material ativo para eletrodos de supercapacitores, submetendo-o a duas rotas de processamento distintas. O estudo foca no desenvolvimento de eletrodos por meio da técnica de slurry, visando correlacionar as propriedades físico-químicas do biochar com sua resposta eletroquímica. Foram analisados parâmetros químicos e estruturais com influência na capacitância específica, buscando avaliar os efeitos do tratamento com HF e da ativação a vapor sobre as propriedades do material e seu desempenho eletroquímico.

Material e Métodos



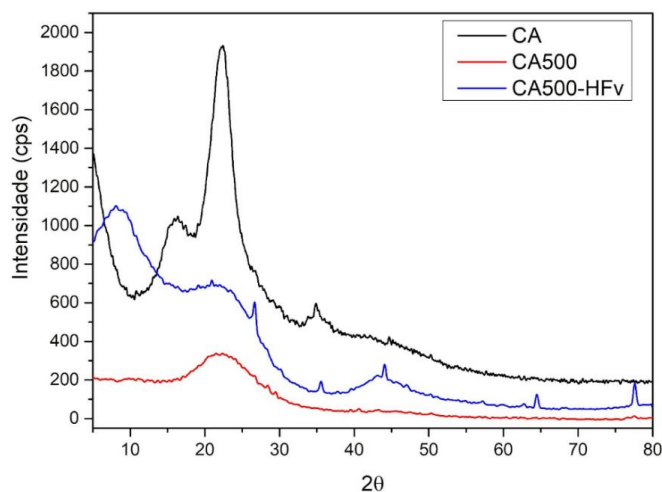
Para a obtenção do biochar foram utilizados resíduos de casca de arroz coletados na região do Rio Grande do Sul, Brasil. O tratamento químico foi realizado empregando uma solução aquosa de ácido fluorídrico (HF) a 3,5% v/v. Para a obtenção dos eletrodos utilizou-se o Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF (Sigma-Aldrich), 1-metil-2-pirrolidiona ou N-metil-2-pirrolidona (Merck), Carbon Black Printex XE2B® (Orion Carbons) e folhas de alumínio de 7 x 10 cm.

Realizou-se uma pirólise inicial a 500 °C, seguida de um tratamento químico com ácido fluorídrico (HF) para remoção de sílica e uma etapa subsequente de ativação física com vapor a 700 °C. As amostras foram comparadas antes e após o tratamento e ativação. Para compreender as transformações estruturais, químicas e morfológicas realizou-se a caracterização dos biochars por meio de Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) e análise de propriedades texturais por isoterma de sorção e dessorção de N₂ via método BET.

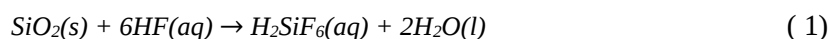
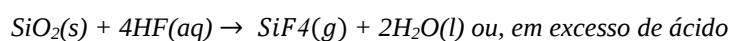
Os eletrodos foram produzidos pelo método de “slurry” usando uma proporção de 1:1:8 de material ativo, polímero e carga, respectivamente. As caracterizações eletroquímicas dos eletrodos foram feitas utilizando um potenciostato Ivium com uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). O eletrólito utilizado foi Na₂SO₄ 1M.

Resultados e Discussão

A partir da análise de DRX (Fig. 1), pode-se inferir que o tratamento com HF foi eficaz na remoção da sílica, isso é evidenciado pela mudança no perfil da banda centrada em 22° de CA500. Esta mudança somada ao surgimento de picos levemente mais agudos e definidos mostram que a matriz amorfa de sílica foi removida, deixando o esqueleto de carbono mais exposto [18,19].



O HF é um agente desilicante que reage (Eq. 1) com SiO₂ promovendo sua dissolução. O silício é convertido em tetrafluoreto de silício (um gás) ou em ácido hexafluorossilícico (solúvel em água), sendo facilmente removido da estrutura do biochar durante a lavagem [20].



O tratamento com HF e ativação a 700 °C promoveram um maior grau de ordenação estrutural em comparação à CA500. O aparecimento do pico no DRX em 26° indica essa transição para um carbono mais ordenado [18,19].

A Figura 2 e a Tabela 1 mostram os espectros Raman e os parâmetros I_d/I_g para CA500 e CA500-HFv. A partir da análise de espectroscopia Raman, identificou-se o aumento da razão I_d/I_g o que reflete a formação de novos e menores anéis aromáticos (*clusters*) a partir da degradação da lignina e celulose, aumentando a densidade de bordas e defeitos estruturais antes de uma eventual ordenação gráfica (que geralmente ocorre apenas acima de 1500 °C) [20].

Tabela 1 – Valores de intensidade das bandas D e G e relação entre elas.

Amostra	I_d	I_g	I_d/I_g
CA500	1334	1580	0,9601
CA500-HFv	1454	1198	1,2474

O biochar tratado com HF e ativado por vapor (CA500-HFv) apresenta um valor médio de I_D/I_G maior em comparação com o biochar de casca de arroz (CA500). Um aumento na razão I_D/I_G geralmente sugere um maior número de defeitos estruturais e/ou um tamanho de cristalitos de grafite menor, o que pode estar relacionado ao processo de ativação e tratamento com HF [20,21].

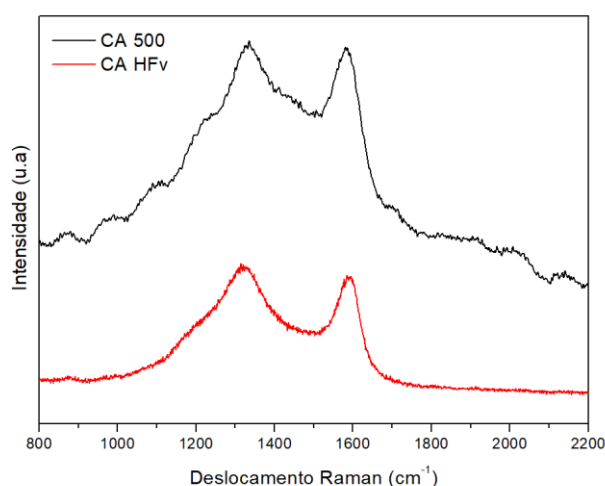
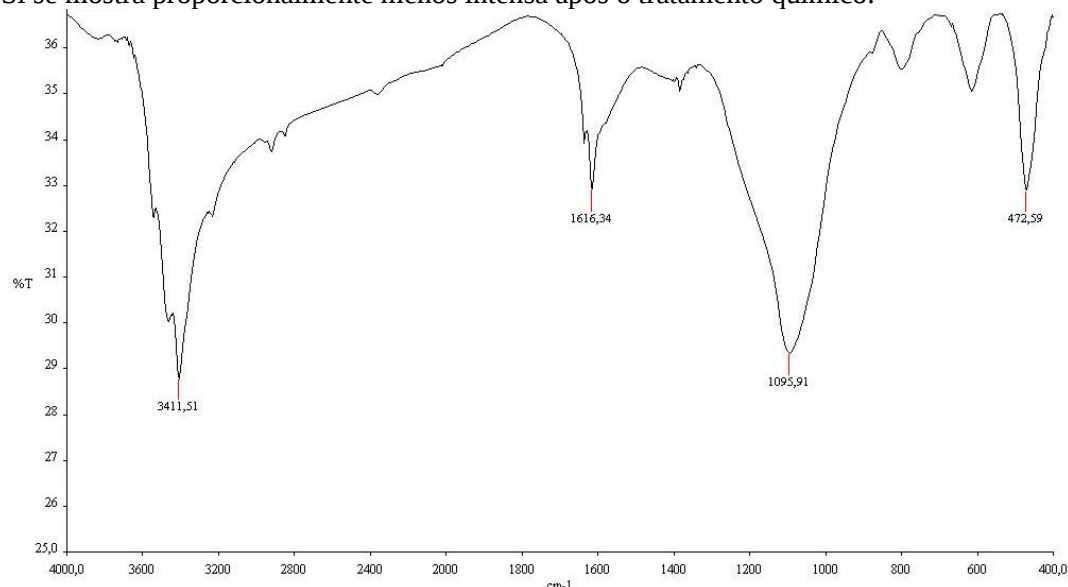


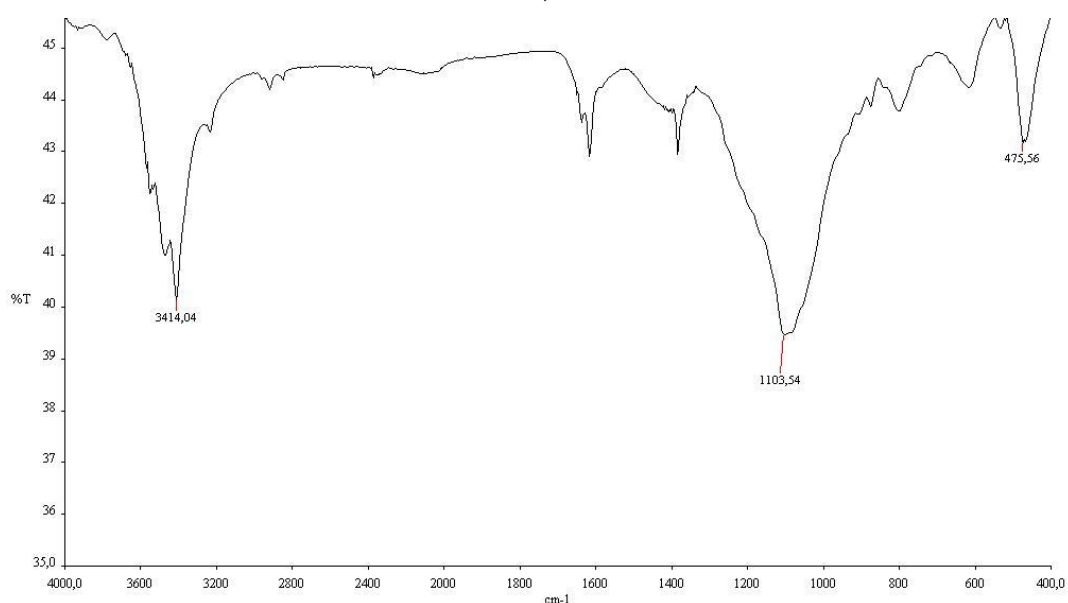
Figura 2 - Espectroscopia Raman de CA500 e CA500HFv

Os espectros de FTIR (Fig. 3) identificaram a presença dos grupamentos químicos característicos de materiais celulósicos obtidos da biomassa, com a presença da banda em 3500 cm⁻¹ referente à hidroxila. Verifica-se também a presença da ligação Si-O-Si (1100 cm⁻¹) característico da casca de arroz, que é rica em sílica. Observa-se uma variação da intensidade das bandas referentes às ligações C=C, C-H e C=O, o que pode ser indicativo de alterações na estrutura gráfica dos biochars. A banda em 1400 cm⁻¹ referente à ligação C-O é mais evidente na amostra após o tratamento ácido,

podendo ser resultado de uma oxidação do material. Identifica-se que a banda de absorção referente ao Si-O-Si se mostra proporcionalmente menos intensa após o tratamento químico.



a)



b)

Figura 3 - Espectros de FTIR (a) biochar de casca de arroz (b) biochar de casca de arroz tratada com ácido

A Tabela 2 apresenta os parâmetros texturais de CA500 e CA500-HFv. É evidente o aumento no valor da área superficial por BET, sendo quase 3 vezes maior para o biochar tratado com HF e ativado a vapor. Além disso, este processo produziu maior volume de poros, um menor diâmetro de poros e a presença de microporos.

A presença de micro e mesoporos é importante na aplicação de supercapacitores, pois como mencionado anteriormente o transporte dos íons eletrolíticos se dá por meio destas estruturas. Logo,

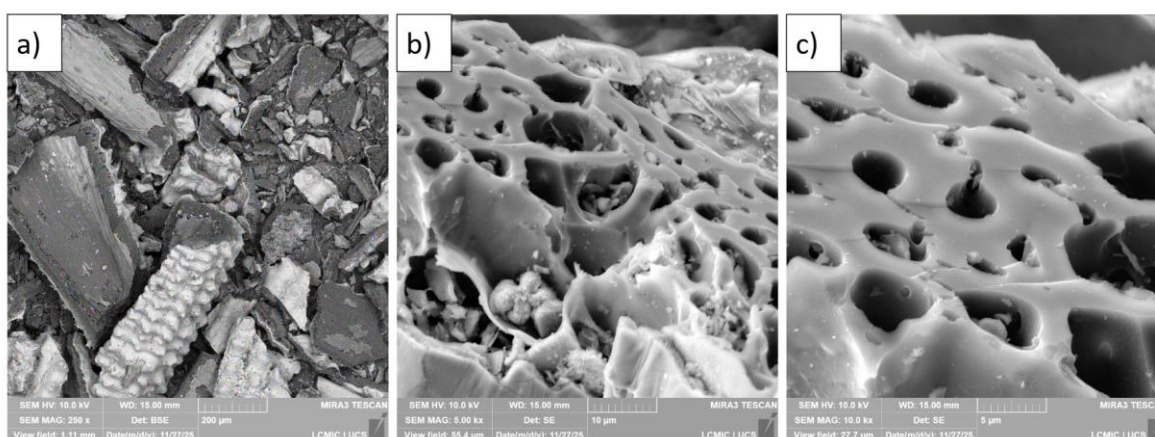
quanto maior a presença e distribuição na estrutura porosa, bem como a interconexão destes poros, é crucial para um melhor desempenho eletroquímico do eletrodo [22].

Tabela 2 - Propriedades texturais do biochar

Amostra	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de Microporos (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de Mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)
CA500	118,357	0,097	4,151	-	0,0018
CA500-HFv	313,190	0,170	3,759	0,0021	0,0214

A Figura 4 contém as micrografias de MEV-FEG para CA500 e CA500-HFv. Nas Figuras 4 (a-c) observamos a morfologia de CA500, que preserva características da estrutura macroscópica da casca de arroz, com fragmentos que lembram a organização celular do tecido vegetal (Fig 4-a). Embora existam macroporos (canais grandes), estes canais estão obstruídos por fragmentos (possivelmente inorgânicos), isso pode impactar área superficial específica (Fig. 4-b). Para CA500-HFv (Fig. 4 d-e), observa-se uma estrutura mais exposta e com menor obstrução dos canais, indicando a efetividade do tratamento com HF e posterior ativação a vapor. A limpeza dos canais é importante para a permeação dos íons eletrolíticos pela estrutura tridimensional do biochar e favorecer o contato com maior área disponível para armazenamento de cargas.

A Figura 5 contém as curvas de voltametria cíclica de CA500 e CA500-HFv em diferentes taxas de varredura. Com relação ao perfil eletroquímico, as curvas de CA500 apresentam um formato estreito e que muda sua inclinação ao passar de potenciais negativos para positivos, a inclinação está associada à resistência em série equivalente. Tak efeito é comum em biochars produzidos a temperaturas mais baixas (500 °C), onde a carbonização pode ser incompleta e a presença de cinzas (como a sílica, abundante na casca de arroz) atua como um isolante, dificultando o transporte de elétrons. Há indícios de picos redox sutis (pseudocapacitância), possivelmente devido a grupos funcionais oxigenados remanescentes na superfície do biochar que não foram totalmente eliminados a 500 °C [23].



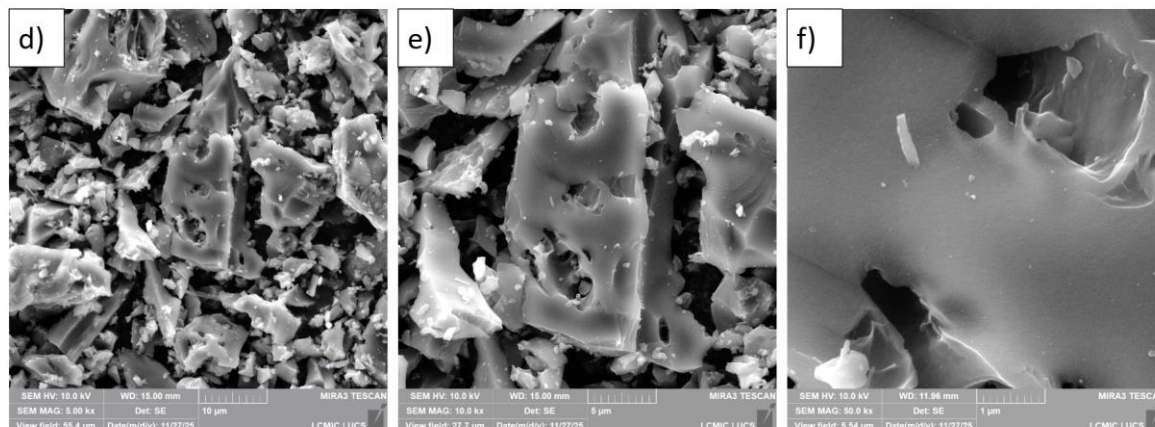


Figura 4 - Micrografias de MEV-FEG para as amostras de biochar de casca de arroz antes e após tratamento com HF. CA500 nas magnificações de a) 250x, b) 5kx e c) 10kx e CA500-HFv nas magnificações de d) 5kx, e) 10kx e f) 50kx.

Apesar da baixa corrente atingida, CA500 foi capaz de operar com estabilidade em uma maior janela de potencial (1 V), em potenciais mais positivos e atingir uma capacitância específica de aproximadamente 22 F.g-1.

Com relação a amostra CA500-HFv, observa-se uma curva de VC (Fig. 5 b) com um perfil mais próximo ao perfil capacitivo (quase-retangular) ideal. A maiores taxas de varredura (300 mV.s-1) este perfil se mantém, indicando boa cinética de transferência de massa (os íons do eletrólito conseguem entrar e sair dos poros rapidamente) [24]. A corrente de resposta também foi superior às demais amostras deste estudo (superior a 2 mA) mesmo em uma janela de potencial de 0,8 V. Indicando que somente o tratamento com HF e ativação a vapor foi capaz de promover mudanças na estrutura do biochar suficientes para atingir uma capacitância de aproximadamente 65,7 F.g-1.

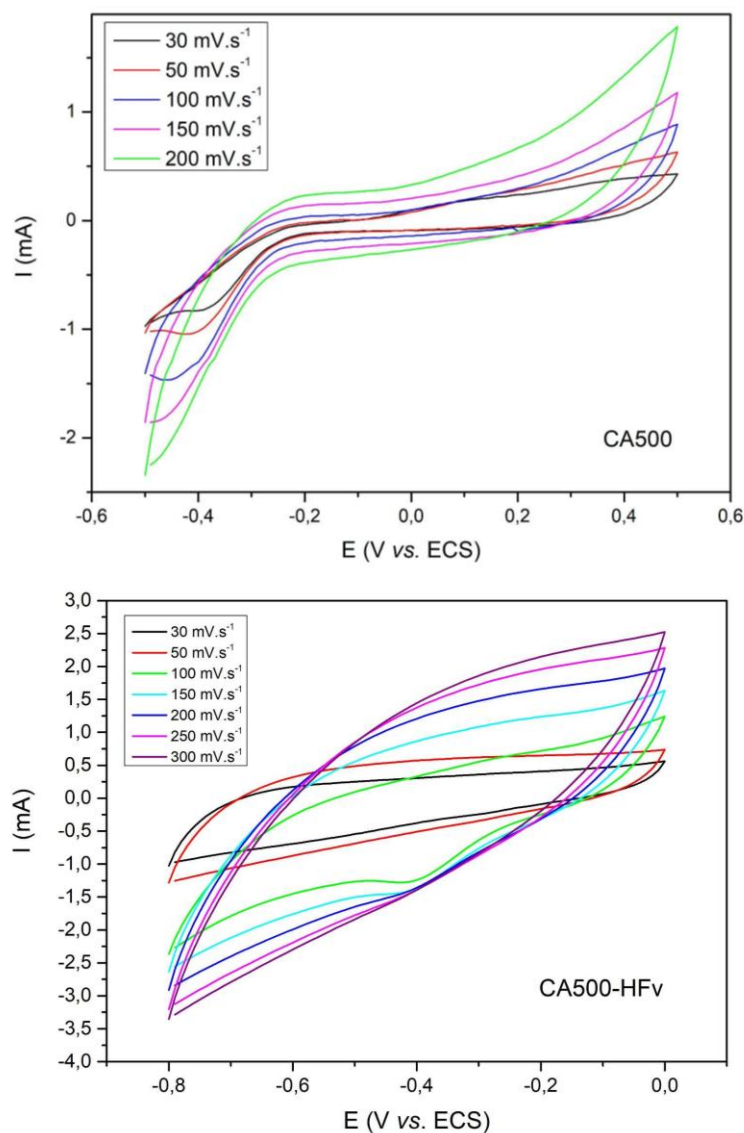


Figura 5 - Curvas de voltametria cíclica representativas dos eletrodos produzidos com biochar de casca de arroz (a) CA500 e (b) CA500-HFv em Na₂SO₄ 1M.

Conclusões

Neste trabalho demonstrou-se o uso de resíduos de casca de arroz como precursor na obtenção de biochar visando aplicação como material ativo em eletrodos de supercapacitores. Obteve-se uma área superficial aprimorada pela remoção da sílica intrínseca, o que desobstruiu a rede de mesoporos, permitindo que processos controlados pela superfície (capacitivos) contribuíssem com cerca de 50% da corrente total a 100 mV.s⁻¹.

Estes resultados demonstram que o biochar de casca de arroz tratado com HF e ativado a vapor é um candidato promissor para aplicação em supercapacitores de alta taxa de transferência de carga, pois equilibra a rápida resposta de superfície com a capacidade de armazenamento na estrutura interna. Neste trabalho, demonstrou-se a utilização de resíduos de casca de arroz como precursor para a obtenção de biochar visando sua aplicação como material ativo em eletrodos de supercapacitores. O tratamento com HF seguido de ativação a vapor promoveu alterações estruturais e texturais relevantes, incluindo aumento da área superficial, maior volume de poros e desenvolvimento de microporos e mesoporos.



Entre as condições avaliadas, o biochar tratado com HF e ativado a vapor (CA500-HFv) apresentou resposta eletroquímica superior ao CA500, com perfil próximo ao comportamento capacitivo ideal e capacitância específica de aproximadamente $65,7 \text{ F g}^{-1}$. Esses resultados evidenciam o potencial do tratamento de desilicação e da ativação a vapor para aprimorar as propriedades do biochar de casca de arroz para aplicações eletroquímicas.

Ressalta-se, entretanto, que os resultados obtidos foram avaliados entre as condições desenvolvidas neste estudo e não incluem comparação experimental direta com um material comercial de referência. Assim, os resultados permitem caracterizar o CA500-HFv como um material promissor para investigação em eletrodos de supercapacitores, sem permitir, nesta etapa, afirmar sua substituição ou equivalência de desempenho frente a materiais comerciais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Referências

- [1] Sankaranarayanan, S., Hariram, M., Vivekanandhan, S., & Navia, R. (2021). Sustainable biocarbon materials derived from *Lessonia Trabeculata* macroalgae biomass residue for supercapacitor applications. *Energy storage*, 3(2), e222. DOI: 10.1002/est2.222
- [2] Adam, Rashed Ali Mohamed; Maphiri, Vusani Muswa; Otun, Kabir Opeyemi; Fasakin, Oladepo; Rutavi, Gift; Thior, Souleymane; Manyala, Ncholu. Electropolymerization of polyaniline on coated activated carbon derived from human hair as a bilayer electrode for supercapacitor applications, *Journal of Energy Storage*, vol. 129, pp. 117356, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117356>
- [3] Mandal, Sujata; Hu, Jiyao; Shi, Sheldon Q. A comprehensive review of hybrid supercapacitor from transition metal and industrial crop based activated carbon for energy storage applications. *Materials Today Communications*, vol. 34, pp. 105207, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105207>
- [4] Zhang, Xiaohua et al. Porous and graphitic structure optimization of biomass-based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 460, p. 141607, 2023.
- [5] Hillier, Nicholas; Yong, Sheng; Beeby, Stephen. The good, the bad and the porous: A review of carbonaceous materials for flexible supercapacitor applications. *Energy Reports*, v. 6, p. 148-156, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.03.019>
- [6] Le Fevre, Lewis W. Et Al. Systematic comparison of graphene materials for supercapacitor electrodes. *Chemistry Open*, v. 8, n. 4, p. 418-428, 2019. <https://doi.org/10.1002/open.201900004>
- [7] Brandão, A. T., State, S., Costa, R., Potorac, P., Vázquez, J. A., Valcarcel, J., ... & Pereira, C. M. (2023). Renewable carbon materials as electrodes for high-performance supercapacitors: from marine biowaste to high specific surface area porous biocarbons. *ACS omega*, 8(21), 18782-18798. [doi/10.1021/acsomega.3c00816](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00816)
- [8] Malhotra, J. S., Valiollahi, R., & Wiinikka, H. (2023). From wood to supercapacitor electrode material via fast pyrolysis. *Journal of Energy Storage*, 57, 106179. DOI:10.1016/j.est.2022.106179



- [9] Xiao, S., Huang, J., Lin, C., Xie, A., Lin, B., He, L., & Sun, D. (2020). Porous carbon derived from rice husks as sustainable bioresources: Insights into the role of micro/mesoporous hierarchy in Co₃O₄/C composite for asymmetric supercapacitors. *Microporous and mesoporous materials*, 291, 109709. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109709>
- [10] Liou, T. H., Tseng, Y. K., Zhang, T. Y., Liu, Z. S., & Chen, J. Y. (2023). Rice husk char as a sustainable material for the preparation of graphene oxide-supported biocarbons with mesoporous structure: A characterization and adsorption study. *Fuel*, 344, 128042. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128042>
- [11] Borghetti, M., de Almeida Neuwald, O., Hillig, É., & Godinho, M. (2022). Evaluation of CO₂ gasification performance process using wood and wood pellets of *Pinus elliottii*. *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 15, p. 29667-29680. DOI: 10.1007/s13399-022-03487-w
- [12] Quan, C., Su, R., & Gao, N. (2020). Preparation of activated biomass carbon from pine sawdust for supercapacitor and CO₂ capture. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 4335-4351. <https://doi.org/10.1002/er.5206>
- [13] Mehdi, R., Khoja, A. H., Naqvi, S. R., Gao, N., & Amin, N. A. S. (2022). A review on production and surface modifications of biochar materials via biomass pyrolysis process for supercapacitor applications. *Catalysts*, 12(7), 798. <https://doi.org/10.3390/catal12070798>
- [14] Rawat, Shivam et al. Sustainable biochar for advanced electrochemical/energy storage applications. *Journal of Energy Storage*, v. 63, p. 107115, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107115>
- [15] Weldekidan, H., Vivekanandhan, S., Tripathi, N., Mohanty, A., & Misra, M. (2024). Highly conductive biocarbon nanostructures from burlap waste as sustainable additives for supercapacitor electrodes. *Materials Advances*, 5(3), 1240-1250. 10.1039/d3ma00491k
- [16] Zhai, Z., Zhang, L., Du, T., Ren, B., Xu, Y., Wang, S., & Liu, Z. (2022). A review of carbon materials for supercapacitors. *Materials & Design*, 221, 111017. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111017>
- [17] Olabi, A. G., Abbas, Q., Abdelkareem, M. A., Alami, A. H., Mirzaeian, M., & Sayed, E. T. (2022). Carbon-based materials for supercapacitors: recent progress, challenges and barriers. *Batteries*, 9(1), 19. <https://doi.org/10.3390/batteries9010019>
- [18] Hamidu, I., Afotey, B., Kwakye-Awuah, B., & Anang, D. A. (2025). Synthesis of silica and silicon from rice husk feedstock: A review. *Heliyon*, 11(4). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e42491>
- [19] Liu, D., Zhang, W., & Huang, W. (2019). Effect of removing silica in rice husk for the preparation of activated carbon for supercapacitor applications. *Chinese Chemical Letters*, 30(6), 1315-1319. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.02.031>
- [20] Sun, J., Yan, W., Liu, X., Hu, T., Xiong, Y., Tian, S., ... & Zhao, Z. (2024). Rice husk waste-derived super-biochar with the max surface area and Philic-CO₂ textural structure: Boosting effect and mechanism of post-desilication. *Chemical Engineering Journal*, 490, 151583.



[21] Zhang, X., Han, R., Liu, Y., Li, H., Shi, W., Yan, X., ... & Liu, B. (2023). Porous and graphitic structure optimization of biomass-based carbon materials from 0D to 3D for supercapacitors: A review. *Chemical Engineering Journal*, 460, 141607. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141607>

[22] Li, Y., Li, Q., Zhang, S., Cao, N., Qiao, Y., Niu, W., ... & Liang, P. (2026). Application-Oriented Design of Microporous Carbons for Advanced Supercapacitors: From Fundamental Mechanisms to Rational Material Engineering. *Advanced Functional Materials*, 36(18), e21004. <https://doi.org/10.1002/adfm.202521004>

[23] Zhang, W., Lin, N., Liu, D., Xu, J., Sha, J., Yin, J., ... & Lin, H. (2017). Direct carbonization of rice husk to prepare porous carbon for supercapacitor applications. *Energy*, 128, 618-625. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.065>

[24] Qu, Y., Liu, L., Li, L., Wen, S., Wei, D., Xiao, N., ... & Wang, L. (2020). Synthesis of nitrogen and phosphorus co-doped carbon with tunable hierarchical porous structure from rice husk for high performance supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science*, 15(3), 2399-2413. <https://doi.org/10.20964/2020.03.43>

VIVAS-REYES, R.; NAVARRO, D.; CORTES, L. E. Exploring Emergent Properties in Chemistry Education: A Philosophical Perspective on the Molecular Revolution. *J. Chem. Educ.* 101(10), 4173–4181, 2024.

BÖCK, F. C.; HELFER, G. A.; COSTA, A. B.; DESSUY, M. B.; FERRÃO, M. F. Rapid Determination of Ethanol in Sugarcane Spirit Using Partial Least Squares Regression Embedded in Smartphone. *Food Analytical Methods*, 11(4), 1951-1957, 2018.