



**Layne Oliveira de Lucas Gontijo**

**Material de carbono condutor a partir da pirólise do bambu para aplicações elétricas, eletro-térmicas e eletroquímicas**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio

Orientador: Prof. Sidnei Paciornik

Coorientador: Prof. Omar Ginoble Pandoli

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2022



**Layne Oliveira de Lucas Gontijo**

**Material de carbono condutor a partir da pirólise do bambu para aplicações elétricas, eletro-térmicas e eletroquímicas**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Sidnei Paciornik**

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Omar Ginoble Pandoli**

Co-Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Dr. Marcos Henriques de Pinho Maurício**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

**Dr. Druval de Santos Sá**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Dr. Mathias Strauss**

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

**Dr. Murilo Santhiago**

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

Rio de Janeiro, 21 de dezembro de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

## Layne Oliveira de Lucas Gontijo

Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Concluiu o mestrado em Engenharia Química e de Materiais pela PUC-Rio em 2018. Graduou-se em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Amazonas em 2015. As áreas de maior interesse envolvem desenvolvimento sustentável, novos materiais e fontes renováveis de energia.

### Ficha Catalográfica

Gontijo, Layne Oliveira de Lucas

Material de carbono condutor a partir da pirólise do bambu para aplicações elétricas, eletrotérmicas e eletroquímicas / Layne Oliveira de Lucas Gontijo; orientador: Sidnei Paciornik; coorientador: Omar Ginoble Pandoli. – 2022.

94 f.: il. color.; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Biodispositivos. 3. Bambu pirolisado. 4. Aquecedor microfluídico. 5. Material eletrotérmico e eletrodo de carbono. I. Paciornik, Sidnei. II. Pandoli, Omar Ginoble. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho à minha amada mãe  
Gracieme Oliveira, pela dedicação e por  
acreditar que tudo é possível.

## Agradecimentos

Agradeço à minha querida mãe pelo incentivo, perseverança e apoio;

Ao meu orientador Prof. Sidnei Paciornik por me dar todo suporte e incentivar a seguir com o doutorado; ao meu coorientador Prof. Omar Pandoli por incentivar a ideia do projeto e se dedicar para que desse certo;

Ao Dr. Druval dos Santos Sá, por compartilhar o dia a dia de aprendizados e apoio em meu desenvolvimento acadêmico. Ao Mário Nogueira pela parceria nas análises de Raman e HR-TEM;

Ao Professor Bojan A. Marinkovic e Jefferson F. D. F Araujo pela disponibilidade dos equipamentos de DRX e Keithley. Ao Fredy Giovany Osorio Gutiérrez pelo auxílio na caracterização elétrica e Maurício Dupim pela assistência durante a análise ICP OES.

À Dra. Marlin J. Pedrozo-Peñafiel e ao Professor Ricardo Queiroz Aucélio pela caracterização e contribuições eletroquímicas. Ao Gerson Ribeiro por auxiliar no avanço das pesquisas em tecnologias 3D e aplicação de softwares;

A todos os amigos do laboratório, que ajudaram a tornar o trabalho mais leve e tolerável durante a pandemia;

Agradeço aos membros da banca examinadora por aceitarem o convite e colaborarem para o enriquecimento do meu trabalho;

Ao programa PROPG CAPES/FAPEAM - Edital N006/2018 pelo apoio financeiro necessário para a conclusão desta tese;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

Gontijo, Layne Oliveira de Lucas; Paciornik, Sidnei; Ginoble Pandoli, Omar. **Material de carbono condutor a partir da pirólise do bambu para aplicações elétricas, eletrotérmicas e eletroquímicas**. Rio de Janeiro, 2022. 94p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O bambu é rico em biomassa lignocelulósica, e anatomicamente é composto por um sistema de microcanais vasculares alinhados, retos e paralelos entre si. Suas micro e nanoestruturas podem ser modificadas através do tratamento térmico em altas temperaturas (carbonização/pirólise) para obtenção de propriedades elétricas sem a perda da estrutura 3D, possibilitando a aplicação em dispositivos eletroquímicos e microfluídicos eletricamente condutores. As amostras de bambu gigante *Dendrocalamus giganteous* foram tratadas sob atmosfera de nitrogênio em temperaturas variando de 200 a 1000 °C e caracterizadas por TGA, ATR-FT-IR, RAMAN, DRX, XPS, HR-TEM, ICP-EOS,  $\mu$ CT, I/V, Voltametria cíclica e análise termográfica IR. Foi possível realizar análise estrutural e química; determinação de composições, identificação da transição de fase da estrutura cristalina da celulose para carbono grafítico/turbostrático; medir as condutividades térmica e elétrica. As amostras B-200, B-400 e B-600 apresentaram-se isolantes, enquanto B-700 apresentou-se resistiva ( $\rho = 1,5 \times 10^{-1} \Omega \text{ m}$ ) e B-1000 comportamento ôhmico ( $\sigma = 8,4 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ ). O dispositivo B-700 foi utilizado como microaquecedor de solventes polares ( $\text{H}_2\text{O}$  e etilenoglicol) em regime de fluxo contínuo e chapa de aquecimento, com eficiência de conversão eletrotérmica em fluxo, estabilidade estrutural e reprodutibilidade eletrotérmica. O microaquecedor e a chapa aquecedora alcançaram temperaturas máximas de 340 °C (0,8 A 6,3V) e 490 °C (2,0 A, 5,3 V), respectivamente. Isso demonstra que os materiais de bambu pirolisado obtidos nessa pesquisa são promissores para aplicações em supercapacitores, eletrodos, entre outros.

## Palavras-Chave

Biodispositivos; bambu pirolisado, aquecedor microfluídico; material eletrotérmico e eletrodo de carbono.

## Abstract

Gontijo, Layne Oliveira de Lucas; Paciornik, Sidnei; Ginoble Pandoli, Omar. **Carbons from pyrolyzed bamboo as conductive materials for electric, electrothermal and electrochemical applications.** Rio de Janeiro, 2022. 94p. Tese de doutorado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Bamboo is rich in biomass and carbon and, anatomically, is composed of a system of vascular microchannels that are aligned, straight, and parallel to each other. The micro and nanostructures of bamboo can be modified through heat treatment at high temperatures (carbonization/pyrolysis) to obtain electrical properties without losing the 3D structure of the material, which allows the application in electrically conductive electrochemical and microfluidic devices. The present work investigated the influence of heat treatment at high temperatures on the structure and properties of samples of *Dendrocalamus giganteous* giant bamboo. The samples were subjected to heat treatment under a Nitrogen atmosphere at temperatures ranging from 200 to 1000 °C and characterized by TGA, ATR-FT-IR, RAMAN, DRX, XPS, HR-TEM, ICP-EOS,  $\mu$ CT, I/V, Cyclic Voltammetry, and IR thermographic analysis. This set of techniques provided structural and chemical information; compositions, the phase transition from cellulose crystal structure to graphitic/turbostratic carbon; thermal and electrical conductivity. Samples B-200, B-400, and B-600 showed insulating properties, while B-700 showed resistive behavior ( $\rho = 1.8 \times 10^{-1} \Omega \text{ m}$ ) and B-1000 showed ohmic behavior ( $\sigma = 8.4 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ ). The B-700 device was used as a microheater of polar solvents ( $\text{H}_2\text{O}$  and ethylene glycol) in a continuous flow regime and heating plate and showed the efficiency of electrothermal conversion in flow mode, structural stability, and electrothermal reproducibility. The microheater and hot plate reached maximum temperatures of 340 °C (0.8 A, 6.3 V) and 490 °C (2.0 A, 5.3 V), respectively. These results show that the pyrolyzed bamboo materials obtained in this research are promising for application in supercapacitors, electrodes, heaters, and catalytic microheaters in continuous flow.

## Keywords

Biodevices; pyrolyzed bamboo, microfluidic heater; electrothermal material and carbon electrode.

## Sumário

1	Introdução	16
2	Objetivos	18
2.1	Objetivo geral	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	Revisão da literatura	19
3.1	Biomassa lignocelulósica	19
3.2	O bambu	22
3.2.1	Anatomia e composição química do bambu	23
3.2.2	Exploração da matriz lignocelulósica do bambu para novos materiais	28
3.3	Técnicas de tratamento termoquímico da biomassa lignocelulósica	32
3.3.1	Pirólise para produção de carbono condutor	34
3.3.2	Parâmetros que influenciam no processo de pirólise	35
3.3.3	Estrutura do carvão vegetal condutor (biochar)	36
3.3.4	Dispositivos funcionais a partir do bambu pirolisado	39
4	Parte experimental	41
4.1	Reagentes e materiais	41
4.3	Metodologia	42
4.3.1	Coleta e obtenção de amostras	42
4.3.2	Pirólise das amostras cilíndricas	43
4.3.3	Análise termogravimétrica (TGA)	44
4.3.4	Análise da condutividade elétrica e térmica	45
4.3.5	Microtomografia de Raios-X ( $\mu$ CT): aquisição e processamento de imagens	45
4.3.6	Análise de espectroscopia de Raman	46

4.3.7 Difração de Pó de Raios-X (XRPD)	46
4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)	46
4.3.9 Espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS)	47
4.3.10 Análise ICP OES	47
4.3.11 Construção dos dispositivos eletrotérmico B-700 e eletroquímico B-1000	48
4.3.11.1 Construção dos sistemas de aquecedores microfluídicos à base de bambu	48
4.3.11.2 Construção do eletrodo de trabalho baseado em bambu (BWE)	49
5 Resultados e discussão	51
5.1 Preparação de amostra e caracterização física	51
5.2 Caracterização FT- IR- ATR	54
5.3 Espetroscopia Raman	55
5.4 Caracterização por DRX, HR-TEM, XPS e MEV	58
5.5 Microtomografia computadorizada do bambu Dendrocalamus giganteous	62
5.6 Caracterização do desempenho elétrico	67
5.7 Caracterização desempenho eletrotérmico de B-700, B-800 e B-1000	71
5.8 Caracterização do sistema de aquecimento microfluídico (B-700)	75
5.9 Caracterização eletroquímica do eletrodo de trabalho à base de bambu com B-1000	79
6 Conclusões	82
7 Perspectivas	84
8 Referências bibliográficas	85

## Lista de Abreviaturas

<b>LCC</b>	Complexo lignina-carboidrato
<b>AgNPs</b>	Nanopartículas de prata
<b>CuAAC</b>	Reação de cicloadição alcino-azida catalisada por cobre (I)
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>EDS</b>	Espectroscopia por energia dispersiva
<b>HR-TEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
<b>μCT</b>	Microtomografia de raios - X
<b>CNT</b>	Nanotubo de carbono
<b>CNF</b>	Nanofibra de carbono
<b>HTT</b>	Tratamento térmico
<b>BN</b>	Bambu natural
<b>B-700</b>	Bambu tratado termicamente a 700 °C
<b>B-1000</b>	Bambu tratado termicamente a 1000 °C
<b>AQ-2D</b>	Aquecedor plano 2D
<b>BWE</b>	Eletrodo de trabalho à base de bambu

## Lista de figuras

Figura 1. Moléculas de celulose unidas por ligação de hidrogênio (em vermelho)	20
Figura 2. Estrutura de hemicelulose (xilano) composta por xilopirranose com ramificações laterais de ácido glicurônico (1→2, em vermelho) e arabinofuranose (1→3, em verde)	20
Figura 3. Estrutura da lignina (polímero reticulado complexo de anéis aromáticos) formada a partir de ligações do tipo éter (em vermelho) entre os ácidos coniferílico, sinapílico e p-cumarílico	21
Figura 4: Seção transversal do colmo do bambu.	24
Figura 5: Variação da fração volumétrica das fibras na espessura do colmo do bambu.	25
Figura 6: Esquema representativo da organização estrutural e camadas do bambu	26
Figura 7: Estrutura hierárquica de bambu: feixes vasculares imersos no parênquima e cercado por fibras, regiões amorfas e cristalinas formadas por nanofibrilas	27
Figura 8. Tipos de estruturas aromáticas do biocarvão. A) carbono turbostrático; B) formação de grafite; C) camadas de grafeno D) carbono amorfo	37
Figura 9. Estrutura do grafite hexagonal (esquerda) e posicionamento dos átomos entre duas camadas superpostas do grafite turbostrático (direita)	37
Figura 11. Etapa de preparação das amostras de bambu. a) cortes em internós; b) cortes em barras de 1 cm x 20 cm e trefilagem em varinhas de 6 mm de diâmetro; (c-d) cortes em cilindros menores; e) forno tubular de pirólise; f) amostra natural e tratadas termicamente (200-1000 °C)	43
Figura 12. Rampas de aquecimento para as temperaturas de 200 (preto), 400 (cinza), 600 (marrom), 700 (verde), 800 (azul) e 1000 °C (vermelho)	44
Figura 13. Resumo esquemático dos dispositivos de bambu pirolisado	48
Figura 14. Esquema do aquecedor microfluídico pirolisado de bambu multicanal (d=4 mm e L=10 mm) com contato elétrico, injeção de bomba de seringa, conectores de entrada e saída e termopar para medição de temperatura da água de saída	49

Figura 15. Representação do processo de fabricação do eletrodo de trabalho à base de bambu (BWE). A superfície inferior de B-1000 é tratada com lixas de diferentes granulometrias (1, 3 e 5) para redução de rugosidade e entupimento de poros e canais vasculares. Os contatos elétricos passam pela aplicação de tinta de prata condutiva (2) e fita de cobre (4). A última etapa é o revestimento com epóxi (6)	50
Figura 16. (a) Análise de perda de massa e volume; (b) Análise de TGA com atmosfera oxidativa de ar.	53
Figura 17. Análise ATR-FT-IR de bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C	55
Figura 18. (a) Espectro Raman de bambu natural e tratado termicamente com os ajustes de curva correspondentes: B-400, B-600, B-700, B-800 e B-1000; (b) tamanho de cristalito gráfico (La) determinado pela Equação 1	57
Figura 19. (a) Análise de DRX de bambu natural e amostra pirolisada a 1000 °C (B-1000). (b) Comparação entre os espectros de pesquisa das amostras B-Natural e B-1000. A atribuição das principais linhas de fotoemissão é indicada. (cf) imagens HR-TEM do B-1000	59
Figura 20. Imagem MEV (a, c, e) e EDS (b, d e f) de uma seção longitudinal de B-1000	60
Figura 20. Imagem de segmentação da estrutura do bambu natural evidenciando os tecidos principais (parênquima e esclerênquima e vasos condutores)	62
Figura 21. Imagem 3D $\mu$ CT de B700 indicando a anatomia dos elementos do feixe vascular constituídos por: A) vasos de metaxilema, B) protoxilema, C) floema, D) fibras de esclerênquima e E) tecido de parênquima	63
Figura 22. Imagens $\mu$ CT 2D de seções transversais de espécimes de bambu sob diferentes HTT. Feixes vasculares destacados em amarelo	64
Figura 23. Análise por microtomografia ( $\mu$ CT) de metaxilema, floema e protoxilema em bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C	65
Figura 25. a) Curvas I-V e b) Curvas tensão x corrente para obtenção dos valores de resistência das amostras BN e tratadas termicamente	68
Figura 25. Curvas tensão-corrente (V-I) do comportamento resistivo de B-1000 (triplicata) antes e após extração em fluxo contínuo com HNO <sub>3</sub> (40%) a 80 °C e 0,10 mL min <sup>-1</sup> . Valores de resistências ( $\Omega$ ) para B-1000-01, B-1000-01-HNO <sub>3</sub> , B-1000-02,	

B-1000-02-HNO <sub>3</sub> , B-1000-03 e B-1000-03-HNO <sub>3</sub> foram de 0,75, 0,85, 0,64, 0,82, 0,686 e 0,74 Ω, respectivamente	70
Figura 27. Perfil eletrotérmico das amostras BN, B-200 a B-1000. a) Gráfico temperatura das medições de termografia infravermelha externa (IRT) versus corrente para bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C. b) Perfil de temperatura dependente do tempo das amostras pirolisadas com corrente fixa: B-700 (4,7 V x 0,17 A); B-800 (1,7 V x 0,8 A) e B-1000 (1,4 V x 2,0 A)	72
Figura 28. Consumo de energia para B-700, B-800 e B-1000 para atingir 100 °C	73
Figura 29. Testes de ciclo de aquecimento-resfriamento de dispositivos à base bambu: a) B-700 (0,17 A e 4,7 V), b) B-800 (0,4 A e 5,6 V) e c) B-1000 (0,7 A e 8,0 V)	74
Figura 30. a) Caracterização termoelétrica com câmera termográfica infravermelha (IRT) para amostras pirolisadas: (i) B-600, (ii) B-700 e (iii) B-1000 com corrente fixa em 0,5 A e tensão modulada. b) Condutividade elétrica para todas as amostras de bambu pirolisadas	74
Figura 31. Representação do funcionamento de B-700. Em azul entrada do fluido em temperatura ambiente. Em vermelho a saída do líquido aquecido pelo efeito Joule	75
Figura 32. Caracterização do aquecedor microfluídico B-700: (a) Temperatura da água de saída em função da vazão e diferentes correntes aplicadas; (b) Teste de estabilidade de operação a longo prazo com medição por IRT do dispositivo seco e com injeção de água a 0,25 mL min <sup>-1</sup> (corrente aplicada 0,17 A e tensão 4,7 V)	76
Figura 33. Teste de estabilidade de operação com medição IRT externa do dispositivo e medições de termopar de solventes de saída (H <sub>2</sub> O e etilenoglicol) a 0,25 mL/L (0,72 A e 7,2 V)	77
Figura 34. Aquecedor microfluídico B-700 0,83 A, 6,8 V, T (298 °C) a 0,2 mL min <sup>-1</sup>	78
Figura 35. a) AQ-2D e b) Perfil de rampa de aquecimento e resfriamento do aquecedor de placas 2D à base de bambu pirolisado (25 x 20 x 4 mm), resistência de 82 Ω. para aquecer 10 mL de etilenoglicol em batelada (corrente aplicada 1,36 A e voltagem 7,3 V)	78
Figura 36. Etapa de aquecimento de 10 mL de etilenoglicol em AQ-2D	79
Figura 37. Etapa de resfriamento de 10 mL de etilenoglicol	79

Figura 38. Voltamogramas cíclicos de  $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$  usando BWE: (a) na taxa de varredura a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e (b) em diferentes taxas de varreduras ( $10\text{--}800 \text{ mV s}^{-1}$ ); (c) Curva de razão  $i_a / i_c$  em função da taxa de varredura. (d) Pico de corrente anódica e catódica em função da raiz quadrada da taxa de varredura ( $v^{1/2}$ )

80

## Lista de tabelas

Tabela 1. Características das técnicas de tratamento termoquímico: pirólise, gaseificação e combustão	33
Tabela 2. Valores médios de massa, dimensões e volumes das amostras: B-Natural, B-200, B-400, B-600, B-700, B-800 e B-1000 antes e depois da pirólise	52
Tabela 3. Tamanho de cristalito grafítico ( $L_a$ ) para diferentes amostras pirolisadas de bambu	57
Tabela 4. Valores médios de massa de íons extraídos de B-1000 com $\text{HNO}_3$ em batelada e fluxo contínuo	61
Tabela 5. Área e volume total das amostras a partir dos dados extraídos da $\mu\text{CT}$	66
Tabela 6. Caracterização elétrica de bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C	69

# 1 Introdução

A biomassa lignocelulósica proveniente da fotossíntese de dióxido de carbono, água e luz solar é uma fonte rica em carbono, de baixo custo, abundante e renovável na natureza.<sup>1</sup> A biomassa tem sido utilizada há muito tempo como matéria-prima na produção de materiais carbonosos, porém o desenvolvimento de novas metodologias para produção desses materiais continua sendo um desafio.<sup>2</sup>

A biomassa do bambu pode ser modificada termicamente através de técnicas termoquímicas comuns como a pirólise, gaseificação, combustão e torrefação para produzir diferentes tipos de materiais de carbono com diversificadas propriedades. Dentre as técnicas citadas, a pirólise é a mais indicada para a produção de carvão vegetal (biocarvão) com propriedades elétricas desejáveis, como alta condutividade.<sup>3</sup> Nela, os componentes orgânicos que estão presentes na estrutura vegetal do bambu, como celulose, hemicelulose e lignina, se decompõem na faixa de 250-600 °C, em ambiente ausente de oxigênio favorecendo o processo de grafitação do material. Variáveis como temperatura de processo, tempo de residência, tipo de biomassa e taxa de aquecimento são os principais fatores que afetam as propriedades do material pirolisado.<sup>4</sup>

O biocarvão obtido através da pirólise apresenta grande capacidade de adsorção, podendo adsorver corantes, metais, pesticidas e outros poluentes, além de conduzir corrente elétrica quando tratado a elevadas temperaturas. Tal fator torna este material interessante para o desenvolvimento de dispositivos com diversas funcionalidades.<sup>5</sup> A literatura relata trabalhos que utilizam o processo térmico para modificar a estrutura do bambu desenvolvendo materiais elétricos com aplicações em supercapacitores e sensores eletroquímicos.<sup>6,7</sup>

Nesse contexto, o presente trabalho buscou produzir materiais de carbono com estrutura gráfica condutora a partir do processo de tratamento térmico da biomassa lignocelulósica do bambu *Dendrocalamus Giganteus* para desenvolvimento de um aquecedor microfluídico 3D e um eletrodo de trabalho.

A presente tese está estruturada em 8 capítulos. No capítulo 1 uma breve contextualização, estrutura e objetivos do trabalho são apresentados. O primeiro capítulo

consiste nesta introdução. O segundo capítulo contém os objetivos gerais da pesquisa. O terceiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica, abordando os trabalhos relacionados encontrados na literatura. O quarto explica as etapas experimentais, que incluem preparação de amostras e equipamentos utilizados. O capítulo 5 apresenta os resultados e discussão. A conclusão e perspectivas aparecem nos capítulos 6 e 7, respectivamente. E o capítulo 8 apresenta a revisão bibliográfica.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir materiais de carbono com estrutura grafitica condutora a partir da pirólise do bambu para desenvolvimento de um aquecedor microfluídico 3D e um eletrodo de trabalho para voltametria.

### 2.2 Objetivos específicos

- ✓ Produzir materiais de carbono a partir do tratamento térmico da biomassa do bambu em diferentes temperaturas para avaliar as propriedades elétricas dos memos.
- ✓ Caracterizar os materiais de carbono produzidos a partir da pirólise do bambu pelas técnicas de FT-IR, Raman, TGA, DRX, HR-TEM, XPS, MEV, EDS, ICP-OES e  $\mu$ CT;
- ✓ Quantificar os íons contidos na matriz de bambu pirolisada para verificar a influência desses íons nas propriedades elétricas do material;
- ✓ Avaliar a distribuição, dimensões e integridade dos canais internos e estrutura 3D do bambu pirolisado (xilema, protoxilema e floema) através da técnica de  $\mu$ CT para possível exploração dos canais vasculares em dispositivos microfluídicos;
- ✓ Desenvolver um aquecedor microfluídico 3D e um eletrodo de trabalho a partir do bambu pirolisado;
- ✓ Avaliar o desempenho eletroquímico e a estabilidade do material de melhor comportamento ôhmico para aplicação como eletrodo de bambu através da voltametria cíclica;
- ✓ Avaliar a influência da corrente, voltagem, taxa de fluxo e solvente nas propriedades elétricas do dispositivo mais resistivo e mais econômico energeticamente para aplicação como aquecedor microfluídico 3D.

### 3 Revisão da literatura

Este capítulo apresenta uma breve revisão da literatura sobre novos materiais, dispositivos eletrônicos e eletroquímicos que são criados a partir de materiais lignocelulósicos renováveis, como a madeira e o bambu. Nesta seção, serão apresentados os principais dispositivos.

#### 3.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é o recurso natural mais abundante e renovável do planeta, e é considerada um composto formado hierarquicamente por fibras celulósicas, constituídas por macromoléculas, que se mantêm unidas por uma matriz composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina. Esses biopolímeros estão associados entre si em uma heteromatriz em diferentes graus e composição relativa que varia de acordo com o tipo, espécie e até mesmo fonte da biomassa.<sup>8-11</sup> Geralmente, a biomassa é composta por 35-50% de celulose, 20-35% de hemicelulose, 10-25% de lignina e uma pequena quantidade de pectina, proteína, extrativos e cinzas.<sup>12,13</sup>

A celulose, Figura 1, é o principal componente estrutural das fibras vegetais. Quando existe como homopolímero não ramificado, apresenta-se como um polissacarídeo formado por uma cadeia linear de unidades monoméricas de  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucose ligadas. As cadeias de celulose se agrupam formando microfibrilas, que se unem para formar fibras de celulose. Os polímeros de celulose de cadeia longa se conectam por ligações de hidrogênio e Van der Waals que fazem com que a celulose seja empacotada em microfibrilas cristalinas.<sup>14-16</sup>

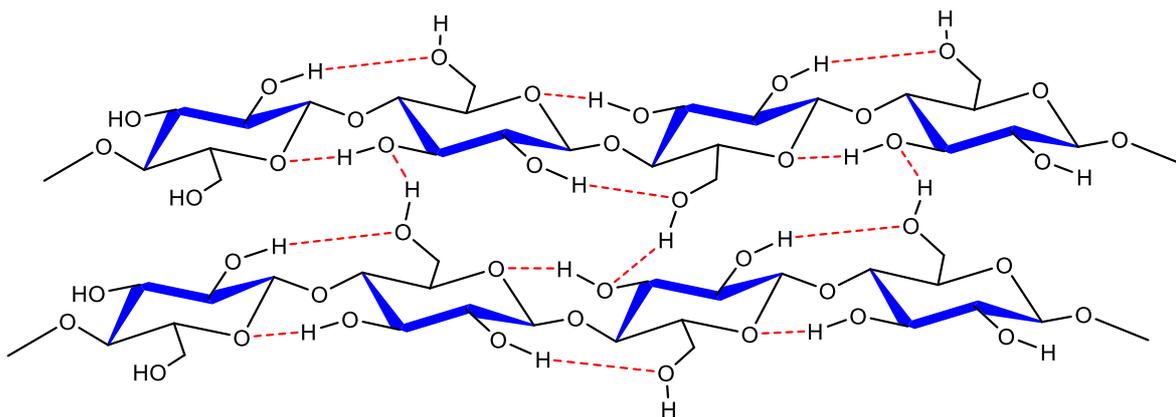


Figura 1. Moléculas de celulose unidas por ligação de hidrogênio (em vermelho). Adaptado de Benaimche e colaboradores (2019).<sup>17</sup>

A macro ou microestrutura da celulose consiste em fases amorfas e cristalinas. A fase amorfa contém torções que alteram o arranjo ordenado, o que facilita sua quebra, remoção ou modificação por meios mecânicos químicos ou enzimáticos. Por outro lado, a fase cristalina nanoestruturada é mais resistente devido à presença de ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e estrutura compacta de difícil penetração por substâncias de baixa massa molecular.<sup>18,19</sup>

A hemicelulose, Figura 2, Figura 2. Estrutura de hemicelulose (xilano) composta por xilopiranosose com ramificações laterais de ácido glicurônico (1→2, em vermelho) e arabinofuranose (1→3, em verde). Adaptado de Benaimche e colaboradores (2019).<sup>17</sup> é o segundo biopolímero mais abundante. As hemiceluloses são polímeros heterogêneos que possuem ramificações com cadeias laterais curtas facilmente hidrolisadas, compostas por diferentes tipos de monossacarídeos, incluindo pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose) e ácidos urônicos (ácidos 4-O-metilglicurônico, D-glicurônico e D-galactourônico), Figura 2.<sup>20</sup>

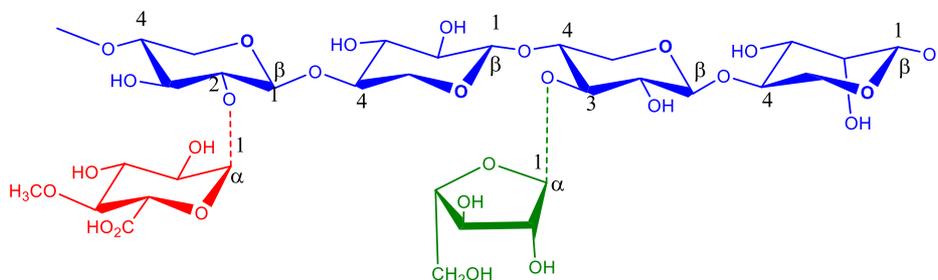


Figura 2. Estrutura de hemicelulose (xilano) composta por xilopiranosose com ramificações laterais de ácido glicurônico (1→2, em vermelho) e arabinofuranose (1→3, em verde). Adaptado de Benaimche e colaboradores (2019).<sup>17</sup>

A lignina é um heteropolímero amorfo que apresenta uma estrutura molecular complexa derivada, principalmente, da polimerização desidrogenativa mediada por enzimas dos álcoois coniferílico, sinapílico e p-cumarílico, Figura 3. A lignina é o elemento de ligação na madeira e desempenha um papel importante na proteção da planta, no transporte de água, metabólitos e nutrientes. Está presente na parede celular primária das plantas e confere uma resistência rígida e impermeável ao ataque microbiano e ao estresse oxidativo<sup>8,21</sup>

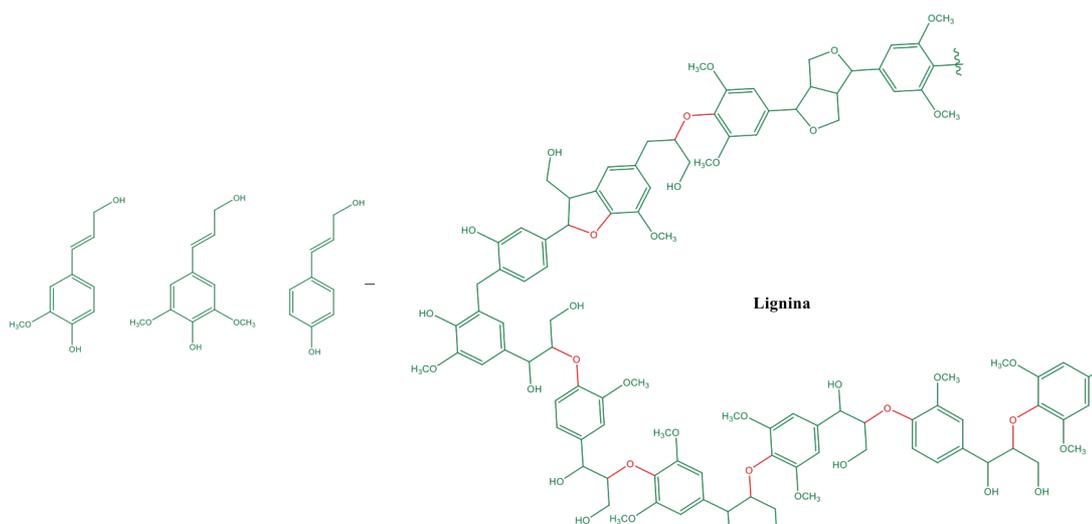


Figura 3. Estrutura da lignina (polímero reticulado complexo de anéis aromáticos) formada a partir de ligações do tipo éter (em vermelho) entre os ácidos coniferílico, sinapílico e p-cumarílico. Adaptado de Bajpai (2016).<sup>8</sup>

Os biopolímeros são os blocos de construção que a natureza utiliza para criar diferentes tipos de materiais com micro e nanoestruturas naturais complexas. Os polímeros da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) constituem os blocos de construção do reino vegetal.<sup>(14,15)</sup> As paredes das células vegetais são compostas principalmente por feixes alinhados de microfibrilas de celulose cristalina incorporadas em uma matriz hidratada formada por hemicelulose e lignina que estão menos ordenadas e acopladas covalentemente.<sup>19</sup> As microfibrilas de celulose e hemicelulose se organizam oferecendo resistência e flexibilidade, enquanto a lignina tem a função de unir as microfibrilas, formando redes que oferecem apoio estrutural à parede celular e rigidez, dureza e hidrofobicidade ao vegetal <sup>25</sup>. A associação entre moléculas de lignina e microfibrilas de celulose, que ocorre através de ligações covalentes, ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals, e é conhecida como complexo de lignina-

hidrato de carbono.<sup>22,26</sup> Esse compósito nanoestruturado é responsável pela resistência mecânica intrínseca e suporta o sistema de feixes vasculares (floema e metaxilema) para o transporte de fluidos e nutrientes. Além disso, também existem ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals entre os biopolímeros.<sup>19,27,28</sup>

Os materiais lignocelulósicos, como a madeira e o bambu, são particularmente atraentes como matéria-prima para produção de combustíveis e desenvolvimento de novos materiais por apresentarem matrizes vegetais ricas nesses biopolímeros, custo relativamente baixo, grande abundância e fornecimento sustentável.<sup>29</sup> Tanto a madeira quanto o bambu desenvolvem-se através de estruturas hierárquicas constituídas por células alongadas, com elementos de vasos e traqueídes de fibras (10 – 80 µm) que formam um conjunto de microcanais condutores de seiva<sup>30</sup>. Esses microcanais se organizam formando o sistema vascular do vegetal e estão orientados na direção de seu crescimento, sendo responsáveis pelo transporte eficiente de água, íons, sais minerais e outros nutrientes do solo até a superfície das folhas, resultando na estrutura anisotrópica da madeira<sup>31</sup>.

A madeira é um compósito natural que apresenta excelentes propriedades mecânicas provenientes da conformação estrutural dos biopolímeros que ocorre a nível celular.<sup>25,32</sup> Além disso, possui uma variedade de mesoestruturas e anisotropia estrutural, ou seja, propriedades mecânicas, elétrica, térmica, óptica, iônica e acústica variadas, que dependem exclusivamente dos planos e direções analisados, ideal para o transporte de massa unidirecional.<sup>33</sup> Essas propriedades instigaram o desenvolvimento de diferentes materiais com aplicações tecnológicas nas áreas estrutural, ambiental e de energia, bem como o desenvolvimento de dispositivos elétricos<sup>34</sup>, sensores eletroquímicos<sup>35,36</sup> e novos suportes catalíticos.<sup>37</sup>

As diversas pesquisas reportadas sobre a potencialidade de aplicações da madeira em diferentes áreas, as semelhanças com a madeira e as vantagens ecológicas de produção, motivaram o interesse de novos grupos de pesquisa em explorar as propriedades da matriz vegetal do bambu para diferentes aplicações.

### 3.2 O bambu

O bambu é uma gramínea gigante e não uma árvore, como geralmente se supõe<sup>38</sup>. Pertencente à família *Poaceae* e da subfamília *Bambusoideae*, integra cerca de 75 gêneros e mais de 1250 espécies pertencentes ao grupo das angiospermas e classe das

monocotiledôneas, sendo parente próximo do milho, trigo e cana de açúcar<sup>39</sup>. As espécies mais exóticas foram introduzidas no Brasil por imigrantes advindos do continente asiático, como é o caso do: *Bambusa tuldoides* (sul Asiático), *Dendrocalamus strictus* (Índia, China e Vietnã), *Bambusa vulgaris* (sul da China), *Dendrocalamus giganteus* (Burma) e *Phyllostachys aurea* (Ásia)<sup>40</sup>.

São plantas herbáceas e lenhosas, típicas de regiões com climas tropical e subtropical de temperatura moderada, que crescem e se reproduzem facilmente, produzindo novos brotos, sendo dispensável o replantio<sup>41</sup>. A espécie *Dendrocalamus giganteus*, também conhecido como bambu-gigante é a maior espécie de todas, apresenta crescimento muito rápido, variando com uma taxa média de 8 a 22 cm/dia atingindo sua maturidade em apenas 180 dias<sup>42</sup>.

Os bambus apresentam colmos verdes que chegam a 30 cm de diâmetro e 40 m de altura, e é a espécie que leva o menor tempo para se renovar na natureza, de modo que não existe outra espécie que consiga competir em velocidade de crescimento e aproveitamento por área, sendo um importante regenerador florestal.<sup>44</sup>

No geral, o bambu apresenta propriedades muito interessantes como resistência aproximadamente 2,77 vezes maior que a do aço<sup>45</sup>, com resistência média a tração cerca de 700 Mpa; são materiais inteligentes variando suas propriedades físicas e mecânicas para se ajustarem de maneira otimizada às solicitações impostas pelo ambiente externo<sup>40</sup>; são abundantes e altamente renováveis, seus resíduos são biodegradáveis<sup>42</sup>; são leves com baixo peso específico, o que reduz custos energéticos e facilita o transporte e manuseio<sup>39</sup>. Devido a suas características diferenciadas, necessidade de matéria prima e a escassez da madeira, o bambu tem sido bastante estudado e torna-se qualificado como um material promissor na substituição de diversos materiais sintéticos ou com baixo índice de biodegradabilidade<sup>38,41,46</sup>.

### 3.2.1 Anatomia e composição química do bambu

A estrutura anatômica do bambu é classificada em macroestrutura, mesoestrutura e microestrutura. A macroestrutura é a parte visível aos olhos, compreende dimensões próximas de 0,2 mm; a microestrutura é a parte visível ao microscópio na ordem de micrômetros e a mesoestrutura é apresenta dimensão intermediária entre as outras duas anteriores<sup>15,45,47,48</sup>.

O bambu é subdividido em parte aérea: formada pelos colmos, ramos, folhas e frutos; e uma parte subterrânea: rizomas e raízes <sup>15</sup>. São espécies entoucerantes com forma cônica que apresentam diâmetro máximo na base da planta. Ou seja, as paredes dos colmos na base são mais grossas enquanto as do topo são mais finas <sup>41</sup>. Os colmos possuem geometria em cone e são constituídos por: cavidade, nós, internós, diafragma e parede, que apresentam constituição química totalmente diferentes entre si.<sup>49</sup> Geralmente, a parte interna dos internós é oca (Figura 4) este espaço é denominado de cavidade. As cavidades estão limitadas por nós externos e formam o diafragma (destacado em vermelho), responsável pela resistência à torção exercida pelos colmos. <sup>48</sup>.

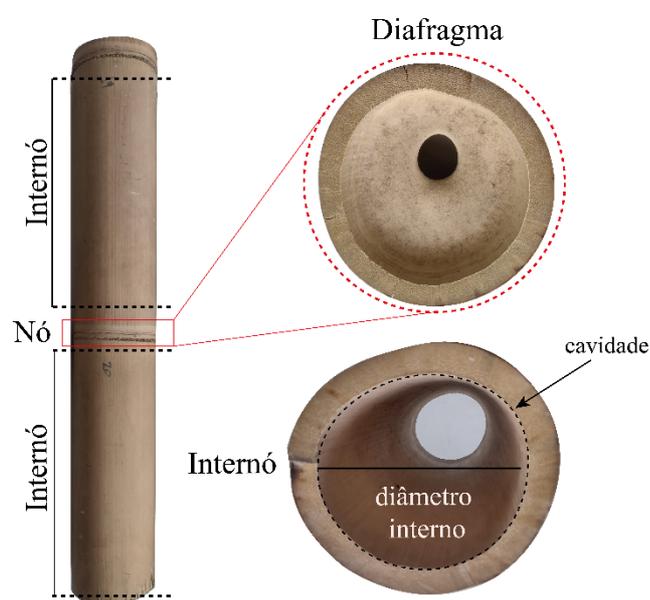


Figura 4: Seção transversal do colmo do bambu.

Os internós podem crescer até 65 cm de comprimento, como no bambu gigante, e estão dispostos longitudinalmente, separados por um diafragma disposto transversalmente aos nós. Os nós são responsáveis pelo crescimento dos entrenós, neles se localizam as células meristemáticas que são encarregadas da formação dos tecidos <sup>15</sup>.

Na mesoestrutura, observada na Figura 5, as fibras vão se concentrando à medida que se aproximam da casca, apresentando uma distribuição radial e não uniforme, dispostas do interior para o exterior do bambu. Esta é uma condição que o vegetal encontra para resistir às cargas de vento, necessidade constante imposta pela natureza <sup>50</sup>. Desse modo, são considerados materiais de natureza biológica inteligente, pois alternam propriedades físicas e mecânicas a fim de melhor se adaptarem. A alternância dessas

propriedades é caracterizada como *funcionalidade graduada do bambu* <sup>40</sup>, e é primordial para aplicar a teoria de materiais compósitos, permitindo a fabricação de novos materiais para engenharia <sup>51</sup>.

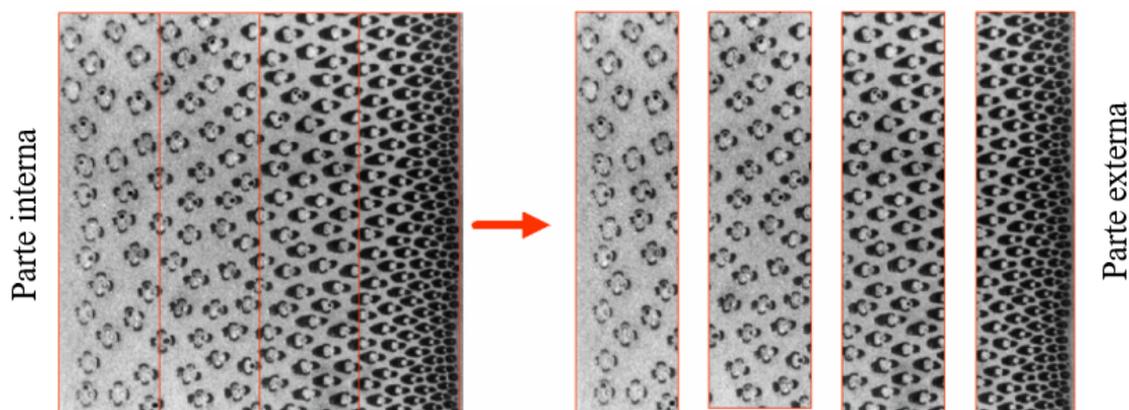


Figura 5: Variação da fração volumétrica das fibras na espessura do colmo do bambu. Fonte: Adaptado de Ghavami (2003).<sup>52</sup>

O internó é subdividido em três camadas: (i) bambu verde ou pele de bambu que é a camada mais externa com feixes vasculares de maior densidade; (ii) madeira do bambu, localizada entre a pele e a medula do vegetal, seção em que os feixes vasculares são visíveis e mais concentrados; (iii) medula ou bambu amarelo, região onde está concentrado o parênquima e poucos feixes vasculares, Figura 6, <sup>15,53</sup>. A parede externa do bambu *Dendrocalamus giganteus* é composta pelo córtex, que tem cerca de 50% do parênquima, 40% de fibras e 10% de feixes vasculares <sup>15</sup>.

O bambu é constituído de três tecidos principais: parênquima (células vegetais vivas), o esclerênquima (conjunto de fibras lignocelulósicas com um alto teor de cristalinidade), e o xilema (tecido condutor de água) <sup>49</sup>. O parênquima é o tecido poroso presente em toda a estrutura do vegetal, com células ocas que contêm amido, responsável por manter os feixes vasculares na direção longitudinal <sup>48</sup>. As fibras lignocelulósicas são alongadas e contêm alto teor de lignina, por isso são impermeáveis e responsáveis pelas propriedades mecânicas do bambu. Localizam-se nos feixes vasculares, ao redor dos elementos de vaso do xilema e floema. Os feixes vasculares são constituídos pelo floema, que conduz a seiva elaborada, e pelo xilema (protoxilema e metaxilema) que conduz a seiva bruta. Os feixes estão embutidos no tecido parenquimático e distribuídos ao longo da parede do colmo <sup>54</sup>. O esquema geral da organização estrutural e camadas do bambu é detalhado na Figura 6.

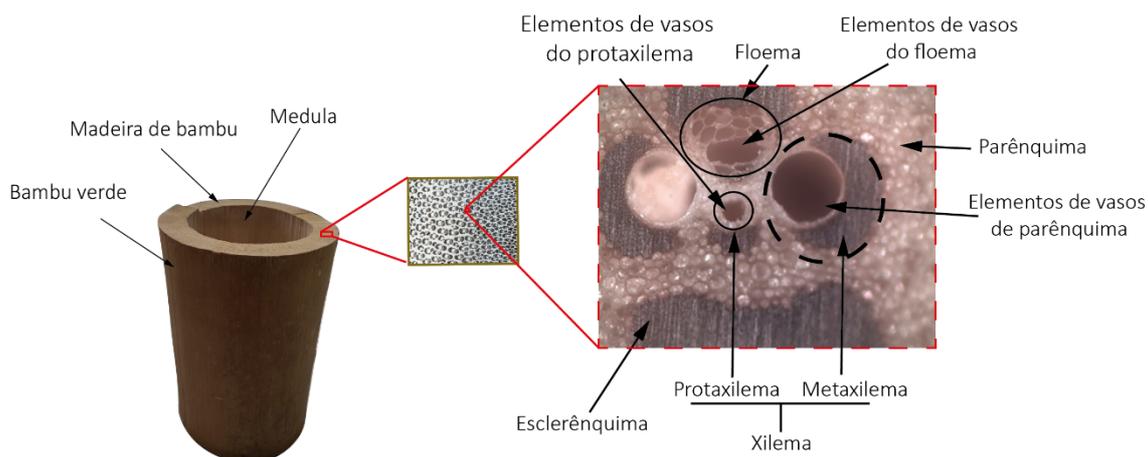


Figura 6: Esquema representativo da organização estrutural e camadas do bambu. Fonte: Adaptado de Martins (2016).<sup>15</sup>

Os colmos de bambu jovem apresentam baixo teor de umidade (<10g/100g), alta concentração de carboidratos (89 – 97g/ 100g), constituindo um total de: 64-90% de fibras, 10-16% de amido e 0,9-13% de açúcar total. Enquanto o bambu seco é constituído de cerca de 70% de holocelulose (combinação entre celulose e hemicelulose); 28% de lignina e pectinas; 2,4% de proteína, 2,6% de lipídeos e 1,4% de cinzas.<sup>55,56</sup> As fibras lignocelulósicas, quando comparadas às sintéticas, apresentam inúmeras vantagens, como leveza, baixo custo (3,45\$/kg), baixa densidade (1,15–1,5 g/cm<sup>3</sup>), alta tenacidade e alta resistência específica<sup>15</sup>. De acordo com Youssefian (2015), a resistência mecânica singular das fibras de bambu e o suporte dos feixes vasculares (floema e metaxilema) ocorrem devido à formação do complexo nanoestruturado de lignina.

Hierarquicamente, o bambu apresenta feixes vasculares imersos na matriz do parênquima e cercados por fibras de suporte, que são a fonte de propriedades mecânicas superiores. As microfibrilas de celulose reforçam a matriz hemicelulose-lignina que estão entrelaçadas. As cadeias lineares de glicose com ligações de hidrogênio ordenadas, formam as regiões cristalinas das microfibrilas, enquanto ligações irregulares de hidrogênio criam as regiões amorfas. A seção transversal dessas microfibrilas é retangular ou hexagonal.<sup>57</sup> A Figura 7 exemplifica a estrutura hierárquica do bambu.

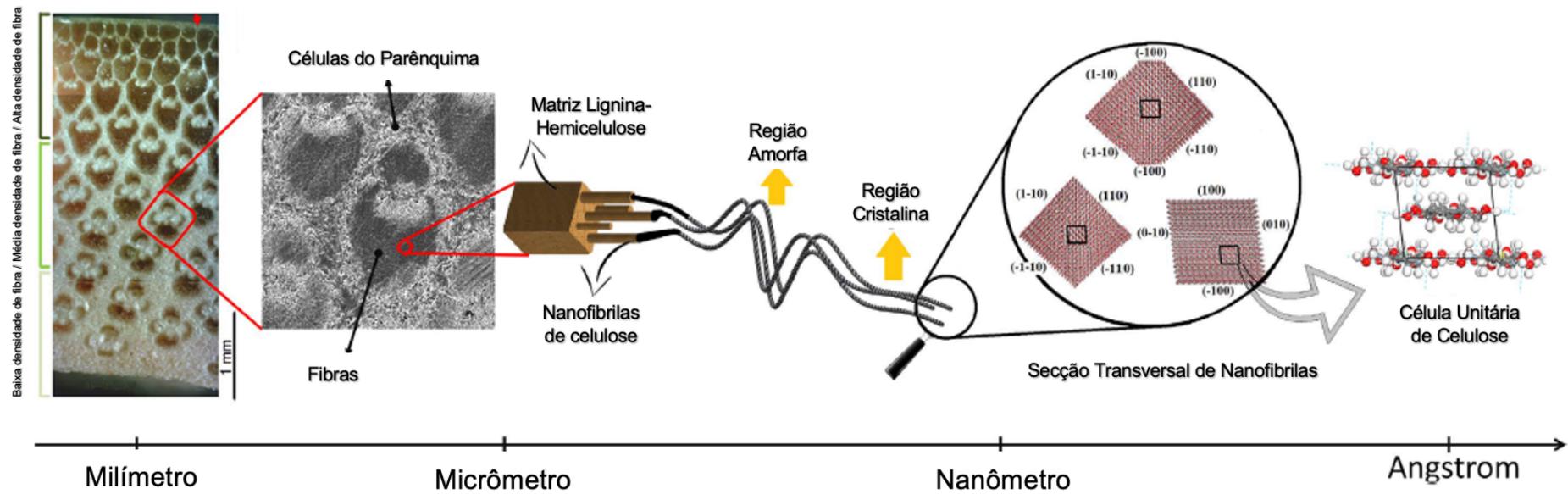


Figura 7: Estrutura hierárquica de bambu: feixes vasculares imersos no parênquima e cercado por fibras, regiões amorfas e cristalinas formadas por nanofibrilas. Adaptado de Youssefian e Rahbar (2015).<sup>57</sup>

### 3.2.2 Exploração da matriz lignocelulósica do bambu para novos materiais

A biomassa lignocelulósica do bambu é renovável, porosa, resistente mecanicamente e rica em biopolímeros que podem ser modificados física e quimicamente. Embora seja uma matriz com potencial exploração de suas propriedades, apresenta como principais desvantagens baixa bioestabilidade que diminui sua durabilidade ao longo do tempo, e a suscetibilidade ao ataque de microrganismos (fungos, bolores e bactérias) devido à alta concentração de amido. Durante a degradação de materiais lignocelulósicos, esses microrganismos produzem uma ampla gama de enzimas hidrolíticas, incluindo celulase, xilanases, proteases, lipases, fosfatases e lactase, que levam à degradação da parede celular vegetal, e conseqüentemente, perda de resistência mecânica.<sup>24,58</sup>

Por muito tempo essas limitações impediram a exploração do bambu como fonte de matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais com aplicações comerciais. Entretanto, a necessidade de utilização de matérias-primas renováveis e a escassez de madeira, levou ao aumento significativo no número de grupos de pesquisa interessados em desenvolver novos tipos de materiais à base de bambu e substituir diversos materiais sintéticos ou com baixo índice de biodegradabilidade por biomassa lignocelulósica de bambu.<sup>59,60</sup>

Na literatura são reportados diferentes trabalhos que utilizaram diferentes materiais nanoestruturados para revestimento da superfície da madeira do bambu para o desenvolvimento de novas propriedades com potenciais aplicações: super-hidrofobicidade, superoleofobicidade, e resistência a líquidos corrosivos (ZnO), propriedades magnéticas (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),<sup>61</sup> efeito retardador de chamas (TiO<sub>2</sub>) efeitos antifúngicos e antibacterianos (ZnO e AgNPs)<sup>62</sup> e alta condutividade ( $> 10^5 \text{ S m}^{-1}$ ).<sup>63</sup>

Yu *et al.* (2012) mostraram que o bambu podia ser funcionalizado com ZnO nanoestruturado, visando obter fotoestabilidade, desempenho antifúngico e antibacteriano.<sup>64</sup> Jin e colaboradores (2014), a partir de um método hidrotérmico de deposição, revestiram a superfície do bambu com nanoflores de ZnO. A superfície resultante apresentou super hidrofobicidade, super oleofobicidade, e resistência a líquidos corrosivos.<sup>65,66</sup> No ano seguinte, Li *et al.* (2015), utilizando TiO<sub>2</sub> na forma cristalina anatase, obtiveram a mesma propriedade, acrescida de um efeito retardador de chamas.<sup>63</sup> Jin *et al.* (2015) depositaram nanopartículas de prata (AgNPs) na superfície do bambu e produziram uma superfície super hidrofóbica durável

com alta condutividade.<sup>67</sup> Li *et al.*, usaram várias nanopartículas em um revestimento externo de madeira de bambu para adicionar novas propriedades funcionais: super hidrofobicidade e autolimpeza.<sup>68</sup> Jin *et al.*, (2015) trataram amostras de bambu com nanopartículas magnéticas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e obtiveram materiais super hidrofóbicos e com propriedades de absorção de microondas.<sup>61</sup>

Em 2016, Pandoli *et al.*, (2016) estudaram a matriz vegetal lignocelulósica do bambu e desenvolveram uma metodologia de tratamento de colmos de bambu com solução coloidal de nanopartículas de prata (AgNPs) para melhorar a resistência do material lignocelulósico aos ataques de fungos. O estudo mostrou agrupamentos de prata distribuídos no tecido parenquimático e estabilidade após cinco meses, com os colmos livres de colônias de fungos.<sup>69</sup> Li *et al.*, (2017), aplicaram nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com Fe na superfície do bambu para produzir um bambu antifúngico mediado por luz solar.<sup>70</sup>

Em 2019, Li e colaboradores revestiram amostras de bambu com AgNPs sintetizadas *in situ* em filmes mesoporosos de TiO<sub>2</sub>. Os filmes compósitos de Ag-TiO<sub>2</sub> conferiram ao bambu uma excelente atividade antifúngica com inibição de *T. viride* e *P. citrinum*.<sup>62</sup> No mesmo ano, Pandoli *et al.*, estudaram o processo de deposição de nanopartículas de prata capeadas com citrato de sódio (AgNPs-citrato) e quitosana (AgNPs-quitosana) na matriz polimérica do bambu. A caracterização do compósito por microtomografia computadorizada de raios-X ( $\mu$ CT) revelou que as AgNPs-Cit se depositavam preferencialmente no tecido parenquimático, enquanto, as AgNPs-quitosana revestiam preferencialmente as paredes internas dos feixes vasculares.<sup>71</sup>

No ano seguinte, Palma e colaboradores (2020) utilizaram o pó do bambu como suporte enzimático (IB), estudando o processo catalítico de síntese de palmitato de etila, hidrólise de azeite e resolução cinética de racêmico-1-feniletanol com as enzimas *Candida Antarctica* (CalB) e *Rhizomucor miehei* (RM) sob fluxo contínuo. Tanto o bambu imobilizado com CalB (IB-CalB) quanto o bambu imobilizado com RM (IB-RM), absorvidos fisicamente na superfície do pó de bambu, apresentaram considerável eficiência de reciclagem, até 10 ciclos consecutivos, em modo descontínuo para a síntese de palmitato de etila com conversão em torno de 50 e 80 %, respectivamente.<sup>72</sup>

Recentemente, Wang e colaboradores (2022), revestiram a superfície do bambu com TiO<sub>2</sub> e agente de acoplamento de silano e modificaram as propriedades de superfície do material. Os compósitos apresentaram resistência mecânica melhorada e hidrofobicidade de superfície aprimorada, resistência ao envelhecimento, desempenho de autolimpeza e resistência ao mofo.<sup>73</sup> De Sá e colaboradores (2022), utilizaram taliscas de bambu como

suporte lignocelulósico para nanopartículas de cobre capeadas com carboximetilcelulose (CuNPs-CMC). A superfície do suporte catalítico foi modificada com reagente 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO) e funcionalizada com CuNPs. O suporte foi utilizado na síntese de 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos com diferentes condições de solvente, temperatura e carga catalítica de CuNPs na superfície do suporte de bambu, e apresentou excelentes condições de reprodutibilidade e reciclabilidade.<sup>74</sup>

A exploração dos sistemas vasculares de bambu como canais micrométricos para fluxo de líquidos por capilaridade ou bombeamento foi iniciada por Kuan, York e Cheng (2015). Os autores desenvolveram um dispositivo analítico de bambu e madeira (*lignocellulose-based analytical devices* - LADs) que utiliza os vasos do xilema no processo de detecção colorimétrica rápida de bactérias em água, e ensaios de nitrito, urobilinogênio, pH e glicose. Os resultados encontrados indicaram que o transporte passivo com ação capilar e a resistência a solventes orgânicos possibilitaram o uso de lignocelulose, especialmente o bambu, como potenciais materiais de engenharia para avançar o desenvolvimento da microfluídica.<sup>75</sup>

Em 2019, De Sá *et al.*, desenvolveram microrreatores lignocelulósicos de bambu (L $\mu$ R) capazes de suportar vazões de 0,1-2,0 mL/min e pressão de 0,5 Psi a 2,0 mL/min. A parede interna dos canais, formada por celulose, foi modificada com reagente TEMPO e funcionalizada com íons Cu<sup>2+</sup>. O dispositivo foi utilizado para sintetizar compostos 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos via reação de cicloadição 1,3-dipolar (CuAAC) na presença de ascorbato de sódio. Cu-L $\mu$ R sintetizou uma série de 1,2,3-triazóis 1,4-dissubstituídos em regime de fluxo com solvente aquoso-metanol com boa eficiência (60-96%), e apresentou reprodutibilidade, reciclabilidade e mínima lixiviação de cobre (5 ppm).<sup>76</sup>

No mesmo ano, Pandoli e colaboradores (2020), avançaram mais no controle da tecnologia de microrreatores de bambu ao revestir os canais internos do bambu com uma tinta de prata condutora para obtenção de dispositivos elétricos e eletroquímicos inéditos. A condutividade obtida dos canais ociosos, de  $9,3 (\pm 4,0) \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ , foi o valor mais alto relatado para materiais a base de celulose. A partir da aplicação de potencial e corrente, o dispositivo apresentou temperatura interna por efeito joule de 60 °C. O trabalho ampliou as possibilidades para incorporar condutores, semicondutores e materiais isolantes para a próxima geração de biodispositivos elétricos e eletroquímicos, denominada de bambutrônica.<sup>77</sup>

Sheng *et al.* (2020), utilizaram o bambu como substrato para desenvolver um dispositivo de geração solar de vapor, denominado de bambu plasmônico. Neste estudo,

nanopartículas de metal plasmônico (Pd e Ag) foram depositadas na superfície dos canais orientados do bambu, formando uma estrutura de conversão fototérmica. Metais plasmônicos são aplicados no campo de energia solar pois seus espectros visível e infravermelho se sobrepõem ao espectro solar, facilitando a absorção de luz e aumentando a capacidade de conversão fototérmica. O bambu plasmônico demonstrou alta eficiência de 87% de absorção de luz devido ao efeito plasma, além de estabilidade em diferentes condições ambientais, caracterizando-se como um material promissor na confecção de dispositivos de energia <sup>78</sup>.

O microrreator de bambu mais recente foi desenvolvido por Li *et al.*, (2022), que utilizaram o sistema vascular (xilema, metaxilema e protoxilema) do bambu Moso para produzir um microrreator capilar funcionalizado com nanopartículas de prata (AgNPs) com aplicação catalítica.<sup>79</sup> O dispositivo catalítico atingiu um fluxo contínuo eficaz, manteve a alta reatividade do catalisador de prata na redução de quatro nitroaromáticos e apresentou boa estabilidade a longo prazo, com desempenho catalítico de 90% em 11 h de cinco ciclos.<sup>79</sup>

De Sá e colaboradores tentaram funcionalizar o microrreatores lignocelulósicos de bambu (LμR) com CuNPs e realizar a reação de cicloadição alcino-azida catalisada por cobre(I) (CuAAC) sob condições de aquecimento do meio reacional em fluxo contínuo, entretanto, a propriedade de isolante térmico do bambu natural inviabilizou o aquecimento dos canais internos por fonte externa de calor.<sup>74</sup>

Embora os dispositivos microfluídicos de biomassa lignocelulósica já contenham canais previamente fabricados pela natureza, os mesmos precisam ser aquecidos por uma fonte de calor externa. Entretanto, a principal limitação desse tipo de dispositivo é a inviabilidade de aquecimento mesmo a elevadas temperaturas, pois apresentam características isolantes. Nesse contexto, a utilização de técnicas de tratamento termoquímico da biomassa lignocelulósica surge como método alternativo para modificação das propriedades elétricas da matriz vegetal do bambu natural. Com isso, é possível desenvolver dispositivo com sistema de aquecimento resultante das propriedades elétricas do material pirolisado, sem a necessidade de utilização de materiais condutores para revestimento interno ou externo. Isso representa um avanço significativo em relação aos 2 dispositivos lignocelulósicos relatados na literatura.<sup>76,79</sup>

### 3.3 Técnicas de tratamento termoquímico da biomassa lignocelulósica

As tecnologias de tratamento termoquímico da biomassa lignocelulósica têm sido extensivamente estudadas usando a madeira como precursora. Entretanto, atualmente, o tratamento térmico da madeira de bambu tem sido uma alternativa mais sustentável para o desenvolvimento de materiais com propriedades elétricas<sup>5,78,80,81</sup>. Geralmente, o material lignocelulósico seco, como a madeira, o bambu e resíduos agrícolas, é composto por carbono (50%), oxigênio (44%) e hidrogênio (6%), organizados na forma de celulose, hemicelulose e lignina. Quando essas estruturas orgânicas são submetidas a altas temperaturas (200–1500 °C) sofrem decomposição, convertendo a matéria orgânica em três produtos principais: gases, óleos e biocarvão.<sup>82</sup>

A decomposição termoquímica é um tratamento controlado (pressão, temperatura, atmosfera) para ativar e sustentar a decomposição e/ou oxidação da biomassa, preservando o carbono existente na estrutura.<sup>83</sup> Entre as várias tecnologias de conversão termoquímica, a pirólise e a carbonização hidrotérmica são os métodos mais indicados para obter produtos com alto rendimento de carbono. A pirólise e carbonização compartilham o mesmo princípio fundamental sendo considerada o ponto de partida de todas as rotas termoquímicas pois envolve todas as reações químicas que formam os produtos finais com concentração zero de oxigênio.<sup>84</sup>

As principais categorias de rotas termoquímicas incluem a pirólise, gaseificação, liquefação, carbonização e combustão, sendo a torrefação classificada como um tipo de pirólise.<sup>2,85</sup>

A combustão é a técnica mais simples e ocorre na presença de ar. Este processo consiste em reações exotérmicas onde a biomassa sofre uma oxidação total (750 °C – 1500 °C) obtendo-se CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e liberando grande quantidade de calor. A combustão depende diretamente do tamanho de partícula, da temperatura e das propriedades da matéria lignocelulósica, gerando energia, altas emissões de gases e material particulado.<sup>84,86</sup>

A gaseificação é uma oxidação parcial que converte o material orgânico em gás combustível, denominado gás de síntese. O processo ocorre em altas temperaturas (700–1300 °C) sendo classificado de acordo com o agente gaseificador (ar, oxigênio, vapor subcrítico ou uma mistura destes) que reage com o carbono presente na estrutura, gerando CO, CO<sub>2</sub> e liberando H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.<sup>87</sup>

Por ser uma decomposição térmica, a gaseificação utiliza quantidade limitada de oxigênio, podendo-se defini-la como uma combinação dos processos de pirólise e combustão.<sup>88</sup> Após algum tempo de degradação do material em atmosfera inerte, o oxigênio pode ser injetado no sistema de maneira controlada, produzindo gases de síntese ricos em H<sub>2</sub> e CO. É extremamente raro a biomassa ser diretamente conduzida à gaseificação sem antes ser submetida a uma pirólise.<sup>87,89</sup>

A liquefação também é conhecida como liquefação hidrotérmica, pois a água desempenha papel importante transformando a biomassa em combustível líquido. A biomassa é colocada em contato com água em temperaturas (300-350 °C) com altas pressões em autoclaves (10-20 Mpa), de modo que a água se comporta como reagente e catalisador, fazendo com que o material se desintegre e depois polimerize pela adição de íons de hidrogênio. A principal vantagem da liquefação sobre a pirólise e a gaseificação, é que a liquefação não requer que a biomassa seja seca pois este processo requer grande consumo de energia <sup>84,86</sup>. Na Tabela 1, são descritas as condições típicas de processo e produtos da reação para pirólise, gaseificação e combustão.

Tabela 1. Características das técnicas de tratamento termoquímico: pirólise, gaseificação e combustão.

	<b>Pirólise</b>	<b>Gaseificação</b>	<b>Combustão</b>
<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	250-700	700-1300	> 750 - < 1500
<b>Pressão (bar)</b>	1	1-45	1
<b>Atmosfera</b>	Inerte, N <sub>2</sub>	Agente de gaseificação: ar, oxigênio, vapor, CO <sub>2</sub> ou mistura de todos eles	Ar
<b>Razão estequiométrica</b>	0 (sem ar)	< 1 (ar)	> 1 (excesso de ar)
<b>Produtos</b>			

<b>gasosos</b>	H <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> e hidrocarbonetos	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e hidrocarbonetos	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>
<b>Líquidos</b>	Óleo de pirólise e H <sub>2</sub> O	Alcatrão e H <sub>2</sub> O	-
<b>Sólidos</b>	Cinzas, carvão e coque	Cinzas e carvão	Cinzas e escória

Fonte: Adaptada de Ansa (2017).<sup>90</sup>

A principal diferença entre os tipos de decomposição térmica está na fração de oxigênio que é utilizada. Enquanto na combustão ocorre a oxidação completa do carbono a CO<sub>2</sub> com proporções de O<sub>2</sub> iguais à atmosférica, na gaseificação outros compostos além de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O são formados; e no caso da pirólise e carbonização, a atmosfera é inerte.<sup>86</sup>

### 3.3.1 Pirólise para produção de carbono condutor

A pirólise é o processo de decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio para produzir bio-óleo, carvão e produtos gasosos.<sup>91</sup> É considerada uma abordagem promissora para a valorização da biomassa em um curto período de tempo. Essa técnica envolve o aquecimento da biomassa numa sequência sucessiva de reações químicas em atmosfera controlada (geralmente Nitrogênio ou Argônio) em temperaturas que variam entre 250-700 °C ou ligeiramente mais altas. O produto sólido, comumente conhecido como carvão (ou derivados do carvão, biocarvão, biochar) é caracterizado por apresentar alto teor de carbono (85%) e baixo teor de cinzas (<5%).<sup>1</sup>

A torrefação é um processo brando de pirólise, onde a biomassa é aquecida em nitrogênio ou atmosfera inerte na faixa de temperatura de 200 a 300 °C.<sup>92</sup>

Do ponto de vista térmico, a decomposição da biomassa durante o processo de pirólise ocorre em quatro estágios sucessivos<sup>90,93,94</sup>

1. Secagem (~100 °C): Inicialmente ocorre a evaporação da água e liberação de calor;

2. Desidratação (100-300 °C): O aumento da temperatura favorece a desidratação intra e intermolecular dos componentes da biomassa e remoção de água fortemente ligada, e liberação de gases de baixa massa molecular como CO e CO<sub>2</sub>.

3. Pirólise primária (>200 °C): Nesta etapa inicia a principal degradação pirolítica com as cisões de cadeia ou despolimerização, a quebra das ligações C-O e C-C dentro das unidades de anéis aromáticos, acompanhadas pela perda de mais água. O carvão (também conhecido como carvão primário) é produzido nesta fase juntamente com gases condensáveis (vapor e precursores de óleo de pirólise) e não condensáveis (mais gases de baixo peso molecular, como CH<sub>4</sub>).

4. Pirólise secundária (300-900 °C): Aromatização ou formação de estruturas grafiticas. Na conversão de celulose em carbono, a polimerização dos produtos residuais da pirólise de baixa temperatura em camadas semelhantes ao grafite começa em aproximadamente 300 °C. A microestrutura básica do carbono é provavelmente formada antes que a temperatura alcance 500 °C.<sup>93</sup> O estágio final envolve a quebra de voláteis em carvão adicional (ou carvão secundário) e mais gases não condensáveis.<sup>94</sup>

O processo de pirólise pode abranger uma variedade de parâmetros operacionais: temperatura de pico, taxa de aquecimento, tempo de residência, gás carreador e tempo de residência do vapor. Cada um desses parâmetros pode influenciar na estrutura final do biocarvão e no rendimento do produto.<sup>85</sup>

Dependendo das condições de operação, a pirólise pode ser categorizada em três subtipos: pirólise rápida, intermediária e lenta; que resultam em diferentes rendimentos de produto e estruturas do biocarvão. O processo de pirólise rápida pode ser alcançado em alta temperatura, na qual a biomassa é rapidamente aquecida na ausência de oxigênio pela introdução de um gás inerte na reação e em alta temperatura de 400-600 °C.<sup>95</sup> A pirólise intermediária pode ser conduzida a temperaturas entre 500 e 650 °C em um reator de pirólise de leito fixo. A pirólise lenta produz algum gás e carvão sólido (produto alvo) e usa uma baixa taxa de aquecimento, com um longo tempo de residência do vapor e normalmente uma temperatura mais baixa que a pirólise rápida.<sup>96</sup>

### 3.3.2 Parâmetros que influenciam no processo de pirólise

Com base no tipo de biomassa lignocelulósica e nas propriedades desejadas do biocarvão, a pirólise pode ser lenta ou rápida. A taxa de aquecimento, a temperatura e o tempo de espera afetam a quantidade e o tipo de biocarvão produzido. Na pirólise lenta, taxas de aquecimento lentas (< 1 °C/min) e tempo de residência entre 5 e 30 min, produzem biocarvão livre de rachaduras e alto teor de carvão. As microestruturas de

carbono no biocarvão podem variar de cristalitos grafiticos a anéis de hidrocarbonetos poliaromáticos com base no tipo de pirólise.<sup>97</sup>

Na pirólise rápida, taxas de aquecimento intermediárias (10 – 200 °C/s) com tempo de residência menor que 2 s, visam a produção de líquidos em temperaturas em torno de 600 °C, e temperaturas mais elevadas 1000 °C favorece a formação de gases.<sup>8398</sup>

A temperatura de pirólise (temperatura de pico ou final) é a temperatura máxima atingida e mantida por um período de tempo até a conclusão do processo. A temperatura afeta tanto a composição quanto a quantidade relativa de rendimentos do produto. Por exemplo, a produção de carvão é favorecida por baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento.<sup>98</sup>

### 3.3.3 Estrutura do carvão vegetal condutor (biochar)

A alotropia é a propriedade que alguns elementos químicos apresentam de existir em duas ou mais arranjos atômicos. Alótropos apresentam diferentes configurações estruturais do mesmo elemento, por isso apresentam propriedades físico-químicas distintas. O exemplo mais comum de alotropia é o elemento carbono.<sup>99</sup>

O carbono tem vários alótropos que são cristalinos e amorfos. O grafite é um alótropo de carbono cristalino com excelentes propriedades elétricas devido à sua estrutura grafitica formada por ligações do tipo  $\pi$ , que permite a deslocalização dos elétrons.<sup>99</sup>

Entre os alótropos do carbono com hibridização  $sp^2$  estão os fulerenos, onde os átomos de carbono estão ligados entre si numa configuração esférica, tubular ou elíptica; o grafite, onde os átomos de carbono estão ligados em infinitas folhas de rede hexagonal; o carbono turbostrático, onde as folhas de átomos de carbono são dobradas aleatoriamente; e o grafeno, composto por uma única folha de grafite. As propriedades elétricas desses materiais, incluindo os carbonos antracitos, nanotubos de carbono e os materiais derivados do grafeno são de grande interesse em diversas áreas tecnológicas.<sup>99</sup>. Na Figura 9 é mostrado o empilhamento dos planos e a falha no empilhamento turbostrático.<sup>100</sup>

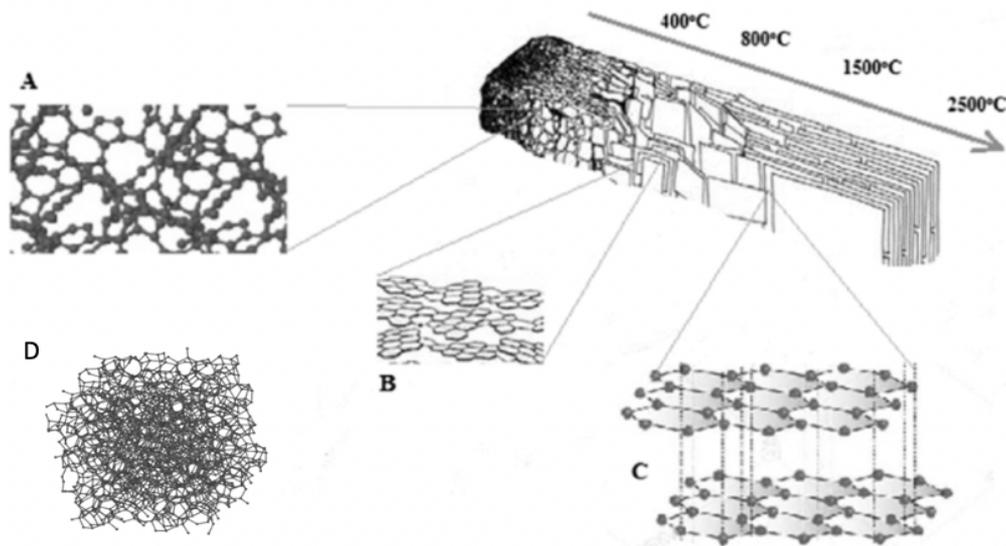


Figura 8. Tipos de estruturas aromáticas do biocarvão. A) carbono turbostrático; B) formação de grafite; C) camadas de grafeno D) carbono amorfo. Adaptado de Villanueva (2017).<sup>100</sup>

As características peculiares do carvão vegetal (biochar) são dependentes da sua estrutura e podem ser manipuladas de acordo com o tratamento térmico. Quimicamente, o biocarvão apresenta maior proporção de carbono aromático e estruturas aromáticas condensadas quando comparados com outras estruturas aromáticas orgânicas, como a lignina. As estruturas aromáticas do biocarvão podem apresentar diferentes formas, que variam de carbono amorfo, carbono turbostrático e carbono grafite (Figura 8 C).<sup>101</sup>

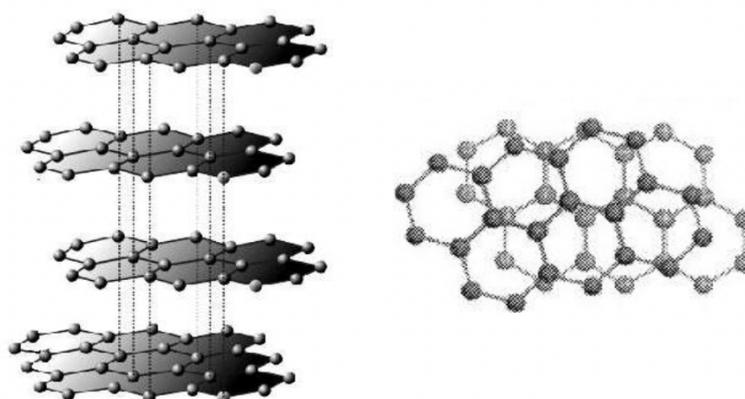


Figura 9. Estrutura do grafite hexagonal (esquerda) e posicionamento dos átomos entre duas camadas superpostas do grafite turbostrático (direita). Adaptado de Villanueva (2017).<sup>100</sup>

A condutividade elétrica presente nos grafites e nos carvões é atribuída à mobilidade dos elétrons no orbital  $\pi$ . As várias camadas unidas por forças de Van der

Waals, deslizam umas sobre as outras indicando um material com propriedades elétricas anisotrópicas.<sup>100</sup>

A grafitação do carbono tem um impacto significativo em suas propriedades eletrônicas, magnéticas e térmicas. O biocarvão é um material interessante pois combina propriedades mecânicas e baixa densidade ( $0,11 - 0,97 \text{ g/cm}^3$ ) com as propriedades do grafite, como alto grau de ordenação, baixo coeficiente de expansão térmica e condutividades elétrica e térmica.<sup>102</sup>

A estrutura grafitica do carvão pode ser caracterizada pela presença de folhas de grafeno bem empilhadas e altamente ordenadas. A biomassa grafitizável tem a tendência de gerar uma estrutura altamente organizada a uma temperatura de tratamento muito alta ( $>2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (grafitação). A estrutura do biochar é composta por regiões cristalinas turbostraticamente ordenadas e regiões amorfas desordenadas, obtidas a partir da estrutura da biomassa que é basicamente composta por celulose. A presença das regiões ordenadas turbostraticamente contribui para a condutividade elétrica do carvão.<sup>103</sup>

A grafitação do biochar pode ser aumentada aplicando temperaturas superiores a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ou através do recozimento térmico com temperatura superior a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . É um processo eficaz para transformar materiais de carbono amorfo e turbostrático em materiais de carbono grafiticos tridimensionais como nanotubos (CNTs) e nanofibras (CNFs) de carbono.<sup>1</sup>

O uso de temperatura de até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  leva a um aumento dramático na condutividade elétrica devido à formação e à reorganização através do rearranjo turbostrático dos domínios grafiticos. O biocarvão altamente condutivo obtido após o tratamento de grafitação é bastante atrativo para a realização de uma grande quantidade de compósitos eletricamente condutivos. Sua alta dispersibilidade, juntamente com as propriedades aprimoradas, aumentaram a faixa de aplicação muito além daquelas que meramente exploram o aprimoramento mecânico.<sup>104</sup>

As fibras de bambu e da madeira formam materiais de grafite em camadas quando tratadas em altas temperaturas e suas características de grafite aumentam com a temperatura e o tempo de residência (tempo de tratamento da amostra na temperatura máxima escolhida). A estrutura grafitica em camadas resulta do aumento do número de camadas de grafeno nos resíduos lignocelulósicos carbonizados.<sup>105</sup>

O processo de grafitação da biomassa é uma etapa crítica para se obter alta condutividade, porosidade e boa resistência mecânica. O objetivo é melhorar o processo de grafitação com domínios cristalinos altamente ordenados de carbonos  $sp^2$ .

Normalmente, materiais carbonosos são preparados a partir de diferentes tipos de bambu pulverizado e precursores de madeira com temperatura de carbonização e/ou grafitação variando de 1000 °C a 2100 °C revelando uma correlação entre a transformação estrutural durante o tratamento térmico (TT) e suas propriedades eletroquímicas.<sup>106</sup>

Em geral, a condutividade é uma medida da taxa de transferência de carga através do dispositivo. Materiais de carbono puro como o grafeno, possuem alta condutividade elétrica, alta área superficial e alta resistência mecânica. Embora existam alguns dados de condutividade do biochar de bambu na literatura, eles são limitados a biochars porosos em pó.<sup>2</sup> Neste contexto, ainda há muitas lacunas a serem preenchidas quanto às propriedades, anisotropia, estrutura 3D e exploração da estrutura anisotrópica desse material.

Uma revisão de estudos anteriores mostra alta variabilidade na condutividade elétrica do biocarvão. Biochars produzidos a 900 °C têm condutividades elétricas variando de  $1,91 \times 10^{-5}$  S/cm a 62,96 S/cm.<sup>107,108</sup>

A otimização do processo de pirólise lenta (600-1000 °C) tanto de madeira dura quanto macia foi investigada para obter biocarvão monolítico com elevada condutividade de 1055 e 365 S/m, respectivamente.<sup>82</sup> No entanto, aplicações não foram demonstradas para este tipo de carbono sp<sup>2</sup> cristalino embutido em uma matriz de carbono amorfo.

Diferentes matérias-primas de madeira (*Pinus resinosa*, *Quercus rubra*, *Pinus palustris*, *Acer saccharum* e *Betula papyrifera*) foram pirolisadas a 800 °C para obter um material rico em carbono com propriedades condutivas até 600 S/m, com uma aplicação de proteção contra interferência eletromagnética.<sup>91</sup> Um processo de lignificação para carbono de madeira permite atingir uma condutividade elétrica de cerca de 560 S/m, útil para sensores de deformação extensíveis.<sup>109</sup>

O presente trabalho concentrou-se especificamente na condutividade elétrica do biocarvão de bambu com estrutura 3D preservada – um tópico que não tem sido sistematicamente explorado. O novo conhecimento adquirido com este estudo orientará o projeto e a fabricação de biocarvão poroso altamente condutivo para aplicações energéticas e ambientais.<sup>97</sup>

### 3.3.4 Dispositivos funcionais a partir do bambu pirolisado

As propriedades distintas do bambu têm sido exploradas para confecção e desenvolvimento de vários tipos de dispositivos funcionais. A facilidade de manuseio e

elaboração desses dispositivos está relacionada aos simples processos de fabricação, pois não demandam mais do que técnicas mecânicas como cortes e perfurações e independem de processos de fabricação química <sup>53</sup>.

Bian *et al.* (2017), através do processo de carbonização/pirólise, modificaram a estrutura hierárquica do bambu utilizando-o como *biotemplate* para desenvolver um dispositivo solar 3D de geração de vapor. O evaporador a base de bambu pirolisado manteve suas propriedades mecânicas e apresentou alto desempenho e eficiência energética, procedentes de suas micro e nanoestruturas. Além da hidrofobicidade intrínseca do material, este exibiu alta absorção de luz, redução da perda de calor por radiação térmica, capacidade de autolimpeza e baixo custo, podendo ser aplicado em processos de dessalinização bem como na redução de águas residuais domésticas ou advindas da indústria <sup>5</sup>.

Zhang *et al.* (2018) desenvolveram um método simples para converter varas de bambu utilizadas para churrasco, transformando-as em fibras de carbono condutor, aplicados em baterias. As fibras do bambu passaram por um tratamento hidrotérmico em solução alcalina para remoção da lignina, sendo calcinadas e posteriormente carbonizadas. Os álcalis ( $K_2CO_3$  e KOH) agiram como agentes formadores de poros no material, reagindo com o carbono para obter uma estrutura mais porosa ainda. Nanopartículas de metal foram depositadas no interior das fibras e, devido à capilaridade natural das fibras de carbono e das nanopartículas condutoras incorporadas ao biocompósito, o eletrodo PGCF/Ni/S projetado apresentou excelente desempenho eletroquímico, com aumento na vida útil <sup>80</sup>.

## 4 Parte experimental

Este capítulo descreve de forma detalhada os principais métodos experimentais utilizados nesta pesquisa para tornar o bambu um material de carbono condutor (biocarvão) através da modificação térmica de pirólise. O preparo de amostras e a modificação térmica do material foi realizado pela técnica de carbonização e/ou pirólise em diferentes temperaturas. A preservação da microestrutura altamente anisotrópica do biocarvão permitiu adicionar propriedades elétricas e térmicas específicas, permitindo a elaboração de dois dispositivos: i) um aquecedor microfluídico 3D; ii) um eletrodo de trabalho à base de bambu. As caracterizações química e física completas das amostras antes e após o tratamento térmico foram realizadas pelas técnicas de RAMAN, FTIR, TGA,  $\mu$ CT, DRX, HR-TEM e XPS, MEV, EDS e ICP OES.

### 4.1 Reagentes e materiais

A água ultrapura (resistividade inferior a  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) utilizada em todos os processos de limpeza e nos testes de aquecimento do microaquecedor foi obtida de um purificador de água Milli-Q (Millipore, EUA). Todos os reagentes químicos foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação adicional: sulfato de potássio (99%, Sigma-Aldrich), ferrocianeto de potássio (99%, Sigma-Aldrich), ácido nítrico (65%), etilenoglicol (Sigma-Aldrich), dimetilsulfóxido (99,0%, Sigma-Aldrich).

Os materiais utilizados na preparação de amostras e fabricação de eletrodos e microaquecedor foram: disco de metal com borda de diamante (76,20 x 0,15 x 12,70 mm) COMMAL (Brasil), lâminas de aço do tipo Single Edge, Blue Carbon Steel, PAL® Blades, Ted Pella Inc., (EUA), béqueres, espátulas, pinças de aço, suportes universais, resina epóxi: 5 Minuter Epoxy, ITW Devcon (EUA), fios de cobre, tinta de prata condutora (especificações), lixas de diferentes granulometrias (100-5000), tubos de ensaio e DMSO (PharMed®BPT). As micropipetas reguláveis de 50 a 200  $\mu\text{L}$  e 200 a 1000  $\mu\text{L}$  utilizadas foram da Kasvi.

## 4.3 Metodologia

### 4.3.1 Coleta e obtenção de amostras

As amostras de bambu foram obtidas a partir da coleta de um colmo de bambu gigante da espécie *Dendrocalamus giganteus* diretamente do bambuzal do campus da PUC-Rio (Figura 10), localizado numa altitude aproximada de 10 metros ao nível do mar e com umidade média em torno de 80%. Os internós, com idades aproximadas de 4 a 6 anos, foram extraídos com auxílio de ferramentas de corte por uma equipe de manutenção da Universidade, sendo identificados e subdivididos de acordo com o sentido de crescimento. Em seguida, os internós foram: (i) cortados em barras de 1 cm de espessura e 20 cm de comprimento; (ii) trefilados em varinhas de 6 mm de diâmetro; (iii) cortados em cilindros menores e lavados com água quente, secos em estufa a 60 °C durante 24 horas para retirar o excesso de umidade e armazenados, e (iv) tratados termicamente em forno tubular de pirólise.

Para estudar o processo de tratamento térmico da biomassa lignocelulósica do bambu, as varinhas foram cortadas na direção transversal por uma máquina de corte de precisão micrométrica (*minitom*) com um disco de metal com borda diamantada em cilindros menores com dimensões de 6 x 20 mm e peso em torno de 0,5 gramas.

Para o desenvolvimento do eletrodo de bambu e do microaquecedor, as varinhas foram cortadas em cilindros 6 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento e peso em torno de 0,6 gramas.

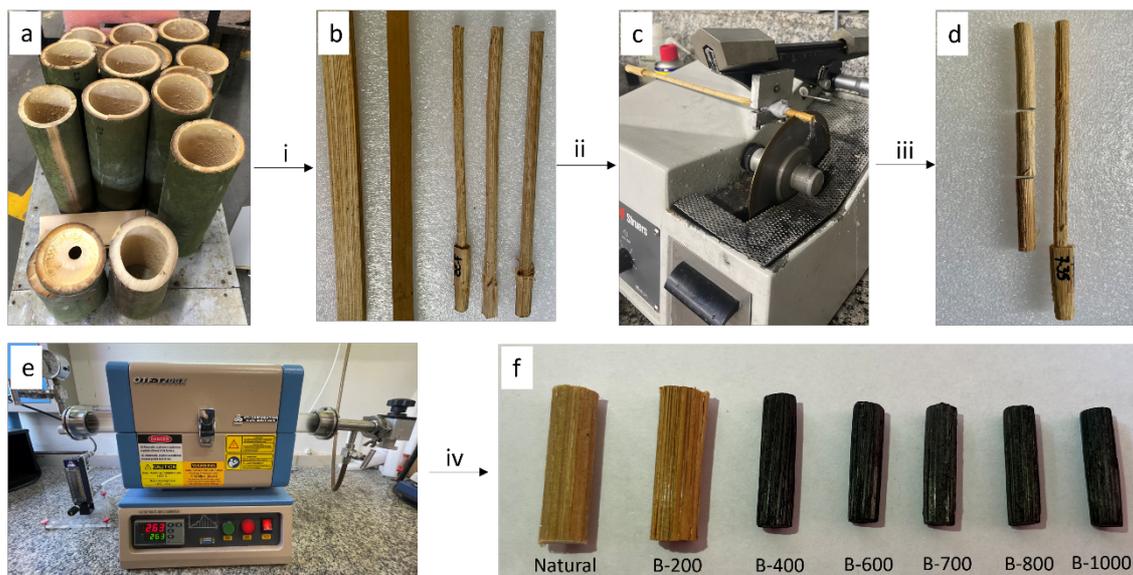


Figura 10. Etapa de preparação das amostras de bambu. a) cortes em internós; b) cortes em barras de 1 cm x 20 cm e trefilagem em varinhas de 6 mm de diâmetro; (c-d) cortes em cilindros menores; e) forno tubular de pirólise; f) amostra natural e tratadas termicamente (200-1000 °C).

### 4.3.2 Pirólise das amostras cilíndricas

A pirólise das amostras de bambu foi realizada na faixa de temperatura entre 200 °C e 1000 °C em um forno tubular série OTF 1200X (MTI) com tubo de quartzo. Duas tampas de vedação localizadas nas extremidades são responsáveis por permitir o isolamento da câmara do tubo e evitam a dissipação de calor (sistema fechado) de modo que a atmosfera é controlada pela passagem de  $N_2$ . Blocos de isolamento térmico dentro das extremidades do tubo também isolam e evitam a dissipação de calor do forno.

Durante a pirólise do material, o fluxo de gás foi controlado e mantido em 100  $cm^3/min$  e a pressão interna máxima permitida foi de 0,02 MPa. Sete amostras cilíndricas de bambu natural (BN) foram pirolisadas, respectivamente, a 200 °C (B-200), 400 °C (B-400), 600 °C (B-600), 700 °C (B-700), 800 °C (B-800) e 1000 °C (B-1000). O processo de pirólise seguiu uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 200 °C; Para o tratamento a 200 °C, após atingir a temperatura de 200 °C, a amostra permaneceu nesta temperatura por 60 min, sendo posteriormente submetida ao processo de resfriamento. Para temperaturas maiores 1 °C/min foi aplicado de 200 °C a 400 °C. Esta etapa é considerada crítica e necessária pois é nessa faixa que ocorre a degradação da celulose. Logo, foi estabelecido uma taxa de 10 °C/min de 400 °C até 1000 °C, e uma vez que, a temperatura final foi atingida, o material foi mantido por mais 1 hora. Em

seguida, a rampa de resfriamento foi iniciada a uma taxa máxima de resfriamento de 5 °C/min para todas as amostras. Na Figura 11 são apresentadas as rampas de aquecimento para as seguintes temperaturas:

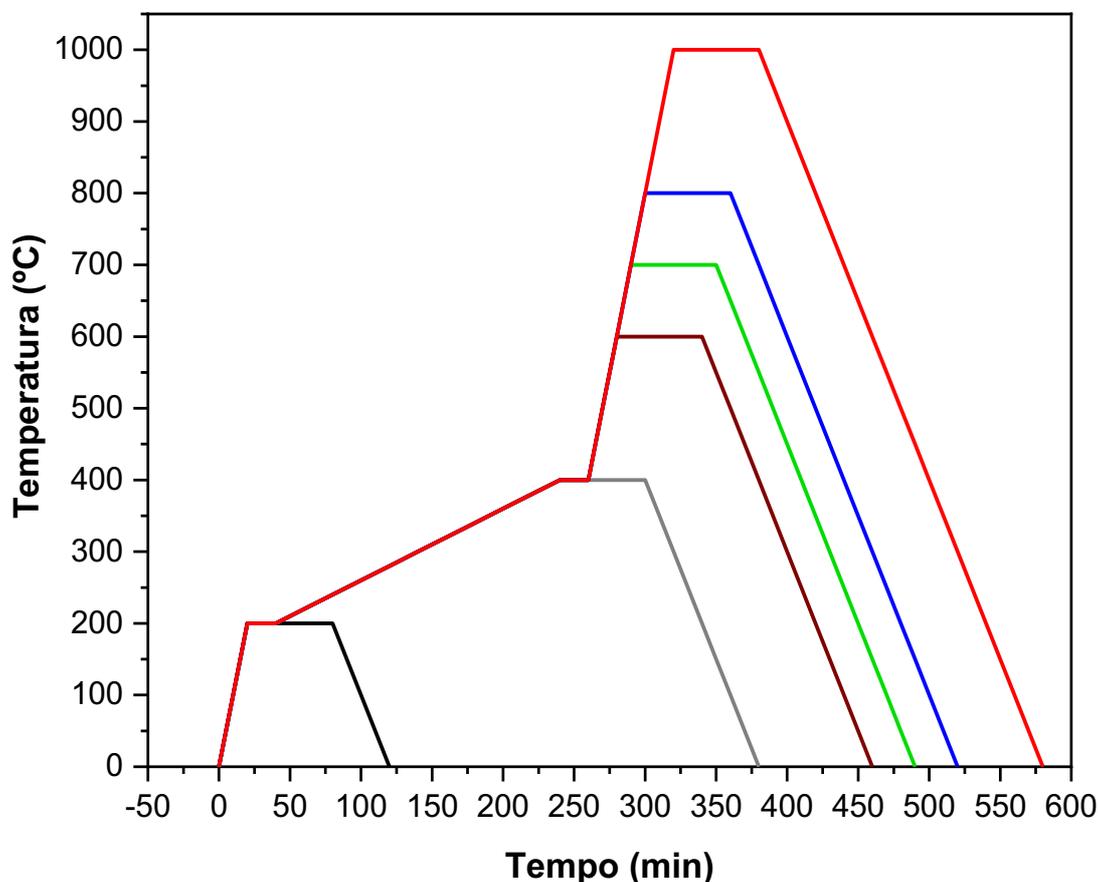


Figura 11. Rampas de aquecimento para as temperaturas de 200 (preto), 400 (cinza), 600 (marrom), 700 (verde), 800 (azul) e 1000 °C (vermelho).

As temperaturas de pirólise de 700 °C e 1000 °C foram escolhidas para estudar o impacto do grau de grafitação na condutividade térmica e elétrica. Os carbonos à base de bambu resultantes foram usados sem nenhum tratamento químico. Os materiais transformados em pó, foram utilizados para as análises ICP OES, HR-TEM; FT-IR-ATR e XPS.

#### 4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com auxílio de um instrumento Perkin Elmer utilizando um suporte de amostra de platina, contendo um pedaço da amostra com cerca de 10 mg. As amostras foram aquecidas nas temperaturas de 30 °C até 1000 °C a 10 °C/min sob atmosfera de ar.

#### 4.3.4 Análise da condutividade elétrica e térmica

O comportamento elétrico da amostra B-natural, B-200, B-400, B-600, B-700, B-800 e B-1000, foi avaliado a partir das curvas de tensão atual (I-V) obtidas com o equipamento Keithley 2401. As medições foram realizadas na faixa de -0,6 V a +0,6 V com limite de 1,0 A com os jacarés de ponta redonda conectados nas extremidades das amostras. As propriedades eletrotérmicas de bambu pirolisado, alimentadas por uma fonte de alimentação (PS-4000, ICEL), incluindo resposta à temperatura, temperatura máxima de equilíbrio e estabilidade do ciclo eletrotérmico, foram avaliadas com uma câmera infravermelha térmica (TiS75+, Fluke). A medição da termografia infravermelha (IRT) das variações de temperatura da superfície externa dos dispositivos de bambu foi adquirida e processada com o software SmartView 4.3. A resistência elétrica dos dispositivos à base de bambu foi medida por um multímetro digital (TY720 YOKOGAWA).

#### 4.3.5 Microtomografia de Raios-X ( $\mu$ CT): aquisição e processamento de imagens

A caracterização anatômica das amostras de bambu pirolisadas foi realizada avaliando o diâmetro, as áreas e os volumes dos elementos dos feixes vasculares. As amostras cilíndricas pirolisadas a diferentes temperaturas (B-Natural, B-200, B-400, B-600, B-700, B-800 e B-1000 °C) foram analisadas com equipamento Zeiss-Xradia 510 Versa. As condições de varredura foram de 50 kV de tensão, 10 W de potência, lente objetiva de 0,4x (lente macro), binning 2 e 1601 projeções de imagens em 1 segundo de tempo de exposição, com um tempo total de aquisição em torno de 1 hora, gerando imagens 3D com um tamanho de pixel de 11  $\mu$ m. A reconstrução foi realizada com o XRM reconstrutor- Cone Beam da Zeiss. As imagens 3D foram então processadas e analisadas usando os softwares *Dragonfly Pro* (Object Research Systems, Montreal) e software 3D slicer. O software *FIJI/ImageJ* foi usado nas etapas de pré e pós-processamento. O filtro de Média Não- Local (Non Local Means) foi aplicado para reduzir o ruído das imagens. Todas as imagens foram cortadas para excluir as bordas externas e as áreas mais escuras, causadas pelo efeito do cone de raios-X. Os componentes dos feixes vasculares (metaxilema, protoxilema e floema) foram selecionados como as

regiões de interesse (ROI) através da segmentação manual, seguido pela segmentação de limiar de cinza.

#### **4.3.6 Análise de espectroscopia de Raman**

A análise por espectroscopia Raman das amostras cilíndricas de bambu tratadas foi realizada com microscópio Raman confocal (HORIBA Jobin-Yvon, modelo XploRA) em comprimento de onda 532 nm. O feixe de excitação a laser foi focado nas amostras através de uma lente objetiva de longa distância de 100x, com uma densidade de potência de 1,0 W/mm<sup>2</sup>. As análises foram realizadas com tempo fixo de 20 s com 5 acumulações variando de 200 a 2200 cm<sup>-1</sup>, com uma resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>. A luz foi dispersada usando grade holográfica com 1200 linhas/mm e coletada através de detector CCD resfriado com nitrogênio líquido.

#### **4.3.7 Difração de Pó de Raios-X (XRPD)**

As medições de difração de pó de raios-X (XRPD) foram realizadas utilizando-se o pó de bambu natural. Os padrões de difração foram registrados em temperaturas diferentes. O pó foi mantido em temperatura de espera por 30 minutos antes de cada análise (de RT a 900 °C), na faixa de 2θ de 10 a 60° (resolução 0,02°, contando tempo de 5 s por etapa). Fatias de bambu natural e B-1000 foram analisadas pela XRD para observar as mudanças estruturais da fase cristalina da celulose para fases gráficas e turbostrática. As análises foram realizadas em equipamento Bruker D8 Discover equipado com um tubo de cobre operando a 40 mA e 40 kV, filtro Ni e detector Lynxeye. A varredura de 2θ variou de 5° a 90°, 2s por etapa e um tamanho de passo de 0,02°. Os padrões de difração foram analisados utilizando-se o Topas 5.0. Foram considerados a contribuição do instrumento e os parâmetros fundamentais para ajustar cada pico.

#### **4.3.8 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM)**

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) foi realizada em um instrumento JEOL 2100F operado a uma tensão acelerada de 200kV. As imagens foram adquiridas usando uma câmera de 16 megapixels (GATAN) e analisadas no software Digital Micrograph (Gatan). O pó da amostra B-1000 foi dispersado em

etanol e dispersado com uma máquina de lote ultrassônico por 5 min. A solução coloidal de 10  $\mu\text{L}$  foi dispersa em uma grade de cobre Pelco TEM com filme de carbono ultrafino como suporte.

#### 4.3.9 Espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS)

A composição química do bambu em pó puro e do bambu pirolisado condutivo (B-1000) foram investigadas por espectroscopia de fotomissão de raios-X (XPS) utilizando um modelo analisador hemisférico 10-360 e um modelo de fonte de raios-X monocromático 10-610 da Physical Electronics. O instrumento apresenta uma câmara de vácuo (UHV) com pressão base superior a  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. Os espectros XPS foram adquiridos utilizando fótons  $\text{AlK}_{\alpha}$  monocromatizados de energia  $h\nu = 1486,6$  eV. Elétrons fotoemitidos foram coletados de uma mancha de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

#### 4.3.10 Análise ICP OES

A quantificação dos íons contidos na matriz de bambu pirolisada e a verificação de sua influência sobre as propriedades elétricas de B-1000 foi realizada a partir do processo de dissolução a quente com  $\text{HNO}_3$  e analisada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ). A extração foi realizada de duas formas, a primeira em batelada, a partir do pó B-1000, e a segunda em modo de fluxo contínuo. Em seguida, o pó B-1000 foi separado por 270 peneiras MESH (abertura de 53  $\mu\text{m}$ ). Posteriormente, 100 mg de B-1000 foram dissolvidos em 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e levados para um banho de água por 1h a 80 °C. Após a dissolução ácida, a mistura foi filtrada, e o filtrado foi transferido para um frasco de 10 mL e preenchido com água. Os canais B-1000 foram desobstruídos com uma lâmina de aço para realizar a extração de fluxo, e a amostra foi conectada a tubos resistentes a ácido (PharMed®BPT). A extração de vazão foi realizada por bombeamento de 6 mL de  $\text{HNO}_3$  (40%) aquecido a 80 °C, a  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  por 1h, seguido pela lavagem com 4 mL de água a 80 °C, a  $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ . Após a extração de fluxo, o B-1000 foi submetido ao processo de moagem para posterior extração em batelada com  $\text{HNO}_3$  concentrado. Após a digestão, a mistura foi filtrada, e o filtrado foi transferido para um frasco e avolumado até 10 mL. As análises de quantificação de íons foram realizadas a partir da injeção de 10  $\mu\text{L}$  das soluções, obtidas

no processo de extração em batelada e em fluxo no ICP OES (Perkin-Elmer, Optima 7300 DV).

#### 4.3.11 Construção dos dispositivos eletrotérmico B-700 e eletroquímico B-1000

A partir dos resultados de condutividade e consumo de energia. As amostras B-700, com características resistivas, e B-1000, com características mais condutivas (ôhmicas), foram escolhidas para a construção do aquecedor microfluídico e eletrodo de trabalho para voltametria, respectivamente (Figura 12).

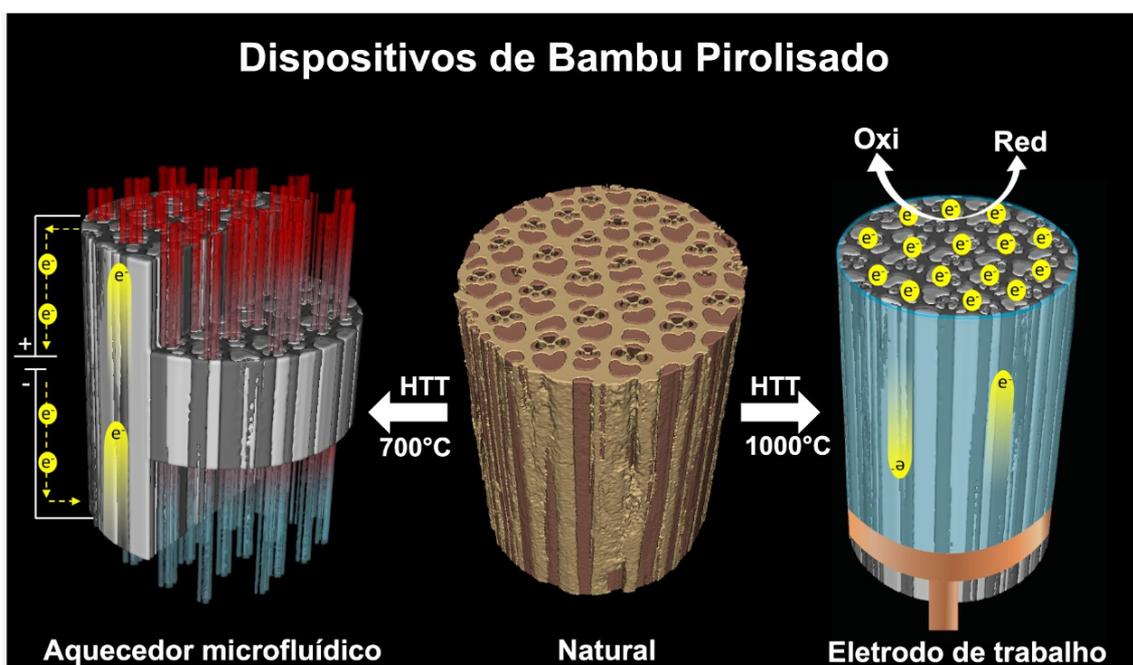


Figura 12. Resumo esquemático dos dispositivos de bambu pirolisado.

##### 4.3.11.1 Construção dos sistemas de aquecedores microfluídicos à base de bambu

A amostra B-700 foi conectada a uma fonte de energia AC OS-4000, uma bomba de seringa foi usada para forçar a água deionizada e o etilenoglicol a fluir através dos microcanais de bambu pirolisados. Em seguida, um termopar tipo K foi conectado a um termômetro digital e foi localizado a 1 cm da amostra de bambu para medições de temperatura dos fluidos. Para os experimentos de aquecimento em fluxo, B-700 (25 x 20 x 4 mm) foi preparado conforme a Figura 13.

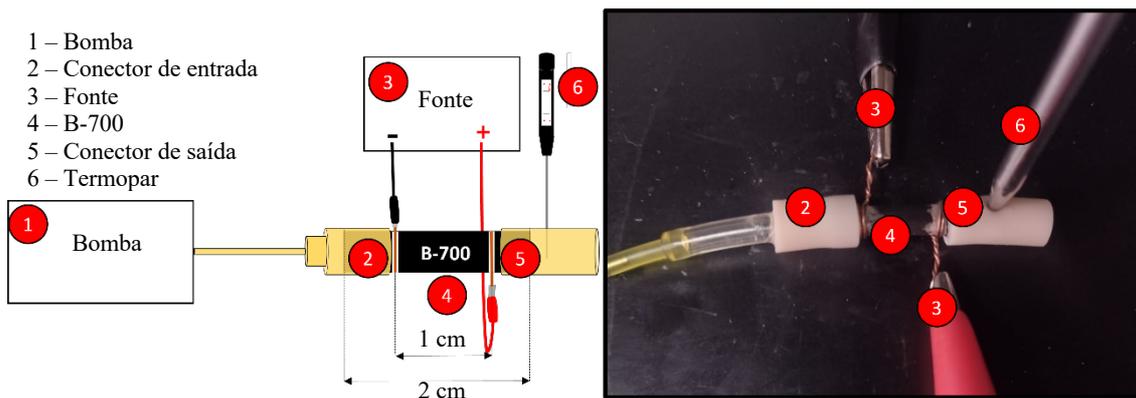


Figura 13. Esquema do aquecedor microfluídico pirolisado de bambu multicanal ( $d=4$  mm e  $L=10$  mm) com contato elétrico, injeção de bomba de seringa, conectores de entrada e saída e termopar para medição de temperatura da água de saída.

#### 4.3.11.2 Construção do eletrodo de trabalho baseado em bambu (BWE)

Para a construção do eletrodo de trabalho, um dos lados de B-1000 foi revertido por uma tinta de prata condutiva. Em seguida, uma fita de cobre foi fixada sobre a camada de tinta de prata para construção do contato elétrico. O outro lado do cilindro foi polido com lixas de diferentes granulometrias para obter uma superfície esclerenquimática lisa e brilhante, ao mesmo tempo em que os feixes vasculares foram entupidos com o pó de carbono gerado durante o atrito. A última etapa consistiu no revestimento lateral do eletrodo com uma resina epóxi, como ilustrado na Figura 14, deixando a superfície inferior livre para estudos eletroquímicos como um eletrodo de trabalho baseado em bambu (BWE). O BWE foi utilizado sem qualquer tratamento químico para limpeza da superfície ou para posterior ativação do processo.

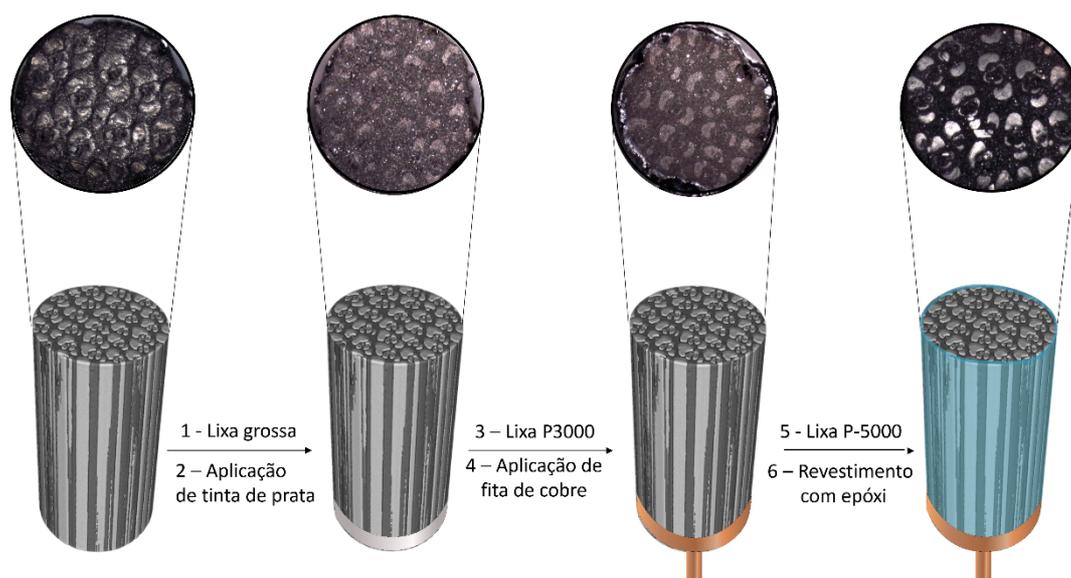


Figura 14. Representação do processo de fabricação do eletrodo de trabalho à base de bambu (BWE). A superfície inferior de B-1000 é tratada com lixas de diferentes granulometrias (1, 3 e 5) para redução de rugosidade e entupimento de poros e canais vasculares. Os contatos elétricos passam pela aplicação de tinta de prata condutiva (2) e fita de cobre (4). A última etapa é o revestimento com epóxi (6).

Os estudos eletroquímicos foram realizados em parceria com a Dr<sup>a</sup> Marlin J. Pedrozo-Peñañiel do Laboratório de Espectroanalítica e Eletroanalítica Aplicada da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (LEEA-PUC-Rio) sob a coordenação do professor Ricardo Queiroz Aucélio. Utilizou-se um potencial de  $\mu$ -AUTOLAB Tipo III (Metrohm, Holanda). A célula de trabalho, feita de vidro Pyrex (15 mL), foi adaptada para uma tampa de Teflon com furos na parte superior para permitir uma colocação conveniente de eletrodos. Foi utilizado um sistema de três eletrodos (um fio Pt como o eletrodo auxiliar, o Ag| AgCl (KCl<sub>(sat)</sub>) como o eletrodo de referência, e o BWE. A voltametria cíclica foi realizada com taxas de digitalização variando de 10 a 800 mV s<sup>-1</sup> dentro da faixa potencial de -0,4 V a +1,0 V em K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

## 5 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões referentes às características morfológicas e estruturais dos materiais de carbono grafitico obtidos através da pirólise/carbonização do bambu gigante *Dendrocalamus giganteous* através das técnicas de caracterização descritas no capítulo anterior. Também serão abordados, os resultados das aplicações dos dispositivos eletrotérmicos e eletroquímicos para microaquecedor 3D e voltametria, respectivamente.

### 5.1 Preparação de amostra e caracterização física

O colmo de bambu *Dendrocalamus giganteous* foi cortado em pequenos cilindros (1,5 cm x 0,6 cm) e submetido ao tratamento térmico sob atmosfera controlada de gás Nitrogênio a diferentes temperaturas (200-1000 °C), passando inicialmente pelo processo térmico de torrefação (até 400 °C), seguido de carbonização (até 600 °C) e grafitização (700-1000 °C).

Após o tratamento térmico, as amostras tratadas a 200 °C (B-200), 400 °C (B-400), 600 °C (B-600), 700 °C (B-700), 800 °C (B-800) e 1000 °C (B-1000), foram pesadas e medidas suas dimensões para avaliar a percentagem de perda de massa e volume. Os valores médios de massa, dimensões e volumes das amostras antes e depois da pirólise estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Valores médios de massa, dimensões e volumes das amostras: B-Natural, B-200, B-400, B-600, B-700, B-800 e B-1000 antes e depois da pirólise.

	Massa (g)	Massa perdida (%)	h (mm)	d (mm)	Volume (mm <sup>3</sup> )	Volume perdido (%)	Resistência (Ω)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
<b>B-Natural</b>	0,3580 ± 0,0262	-	12,680 ± 0,353	6,000 ± 0,127	353,16 ± 47,73	-	9,67 × 10 <sup>9</sup>	1,014
<b>B -200</b>	0,3126 ± 0,0272	11,80 ± 7,66	12,735 ± 0,318	5,905 ± 0,007	348,77 ± 9,55	2,36 ± 2,67	9,67 × 10 <sup>9</sup>	0,896
<b>B-400</b>	0,1108 ± 0,0006	68,74 ± 0,16	11,602 ± 0,191	4,595 ± 0,007	192,44 ± 2,57	48,17 ± 0,69	6,46 × 10 <sup>9</sup>	0,575
<b>B-600</b>	0,0990 ± 0,0020	72,07 ± 0,56	10,620 ± 0,028	4,425 ± 0,035	163,33 ± 3,04	53,91 ± 0,86	9,56 × 10 <sup>5</sup>	0,606
<b>B-700</b>	0,0956 ± 0,0016	70,6 ± 0,30	10,317 ± 0,099	4,225 ± 0,002	165,16 ± 3,04	58,59 ± 0,76	1,11 × 10 <sup>2</sup>	0,578
<b>B-800</b>	0,0948 ± 0,0039	73,3 ± 1,10	10,210 ± 0,098	4,170 ± 0,014	139,4 ± 0,41	59,70 ± 0,18	3,50 × 10 <sup>0</sup>	0,680
<b>B-1000</b>	0,0948 ± 0,0001	73,3 ± 0,30	9,970 ± 0,028	4,135 ± 0,0071	133,9 ± 2,01	62,94 ± 0,56	8,85 × 10 <sup>-1</sup>	0,707

As amostras B-200 e B-400 produzidas no processo de torrefação apresentaram perdas de massas de 11% e 68%, e volume de 2,4% e 48%, respectivamente. A pequena perda de massa e volume de B-200 se deve à perda de água, e está de acordo com a literatura. A faixa de 200 a 400 °C é considerada crítica no tratamento térmico da biomassa do bambu, uma vez que, a degradação completa da celulose e hemicelulose ocorre na faixa de 250 a 350 °C. Nesta etapa ocorre a maior perda de massa e volume, 56,94% e 45,81%, respectivamente. Por esse motivo, as rampas de temperaturas para os tratamentos térmicos de 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C foram configurados com tempo de aquecimento de 200 min a 1 °C/min na faixa de 200-400 °C.

A análise de perda de massa e volume (%) também revelou uma contração significativa de cerca de 50% do volume do material quando tratado a 600 °C, e então, até atingir 1000 °C, a variação do volume foi inferior a 10%, apresentando perda total de massa de 73% (Figura 15a). De maneira geral, a perda de massa por análise termogravimétrica (TGA) foi registrada para cada amostra de bambu de acordo com a temperatura com fluxo de ar oxidativo. Os perfis das curvas de TGA indicaram maior estabilidade de B-700 em relação a B-1000. Embora a análise tenha sido realizada em duplicata, esse efeito se repetiu e pode estar relacionado ao preparo da amostra em pedaços em vez do pó pirolisado (Figura 15b).

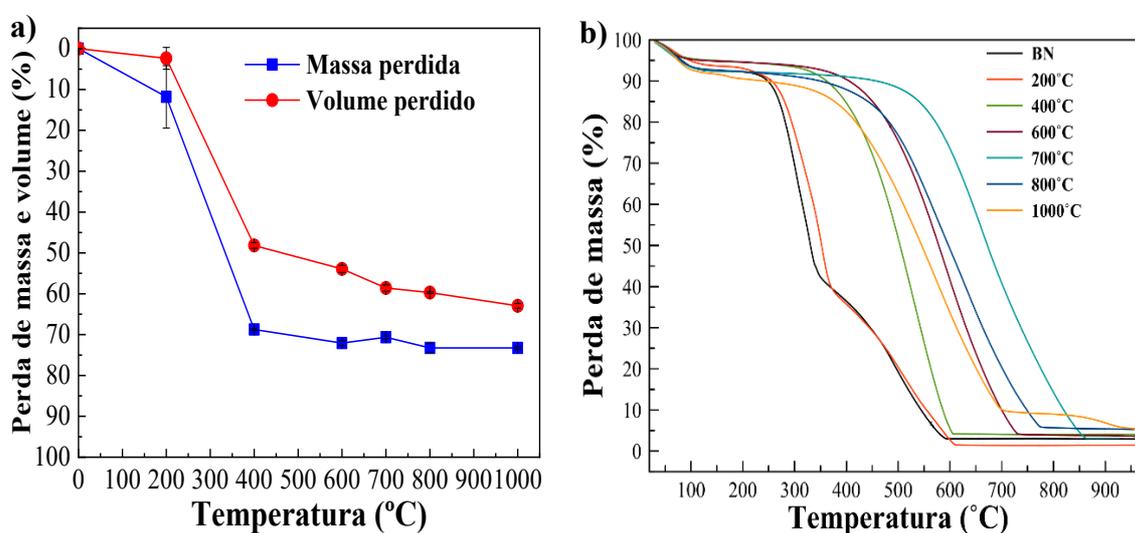


Figura 15. (a) Análise de perda de massa e volume; (b) Análise de TGA com atmosfera oxidativa de ar.

De acordo com Lu e Gu (2022), a lignina amorfa é transformada em material carbonáceo na faixa de 350 a 600 °C. O último tratamento térmico é útil para a decomposição de materiais orgânicos e inorgânicos em cinzas e óxidos metálicos. Ao mesmo tempo, o material de carbono sofre um importante rearranjo ao ordenar os

carbonos  $sp^2$  de uma estrutura turbostrática para um grafite pirolítico altamente orientado (do inglês, *highly oriented pyrolytic grafite*, HOPG).

## 5.2 Caracterização FT- IR- ATR

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para comprovar a modificação dos biopolímeros de celulose, hemicelulose e lignina presentes na estrutura química do material. Ao se comparar o perfil dos espectros é possível verificar que realmente houve alterações na composição química da matriz do bambu com o aumento da temperatura de tratamento térmico (do inglês, *heat thermal treatment*, HTT) acima de 400 °C.

No espectro infravermelho da amostra de bambu natural (B-natural), Figura 16, observa-se a presença de fortes sinais na região ( $3300$  e  $2895\text{ cm}^{-1}$ ) que representam as vibrações de alongamento de OH e CH alifático. A absorção na região ( $1738\text{ cm}^{-1}$ ) indica uma vibração (C=O) não conjugada, referente ao grupo acetil da hemicelulose. Enquanto as bandas de absorção em ( $875$  e  $783\text{ cm}^{-1}$ ) representam estiramento C-O-C de celulose e estiramento CH do anel aromático.

Observa-se que a banda em  $1738\text{ cm}^{-1}$  está relacionado à vibração C=O não conjugada do grupo acetil presente na hemicelulose, enquanto os sinais em  $1600$ ,  $1505$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações dos grupos aromáticos. Verificou-se que a intensidade dessas bandas diminui com o aumento da temperatura a partir de 200 °C e desaparece em 400 °C indicando supostamente a remoção dos grupos acetila, que ocorre na faixa de temperatura (220 – 315 °C). Esse comportamento também foi observado para as vibrações aromáticas referentes à lignina ( $1600$ ,  $1505$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$ ), esses sinais foram diminuindo significativamente até atingir a temperatura de 600 °C e desapareceram completamente em 800 °C. A banda C-O-C característica da celulose em ( $1024\text{ cm}^{-1}$ ) desaparece em 400 °C, confirmando os dados obtidos pela análise de TGA.

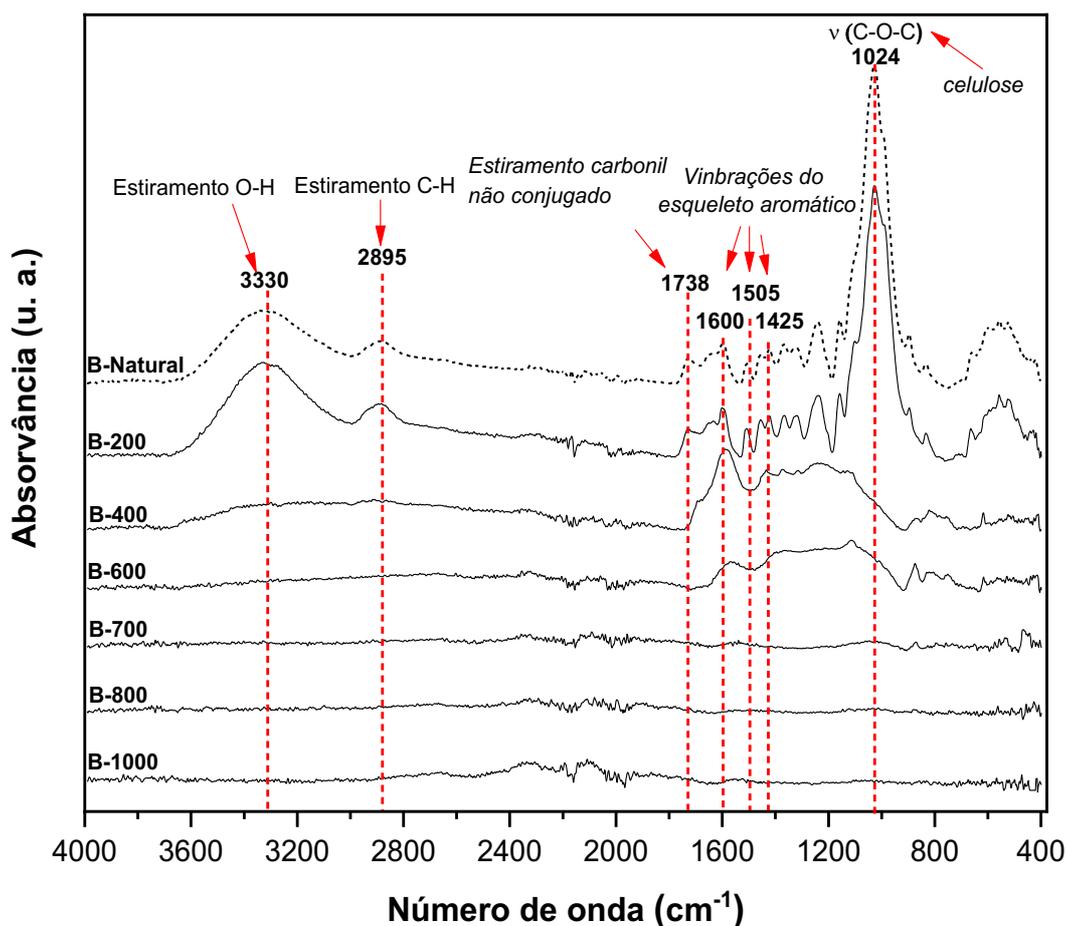


Figura 16. Análise ATR-FT-IR de bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C.

Como previsto, o aumento do HTT promoveu a redução dos picos relacionados aos grupos químicos presentes na estrutura da hemicelulose, celulose e lignina, indicando a remoção dessas fases na constituição do material. Os resultados obtidos através da análise FTIR corroboram com tais alterações estruturais.

### 5.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica bastante utilizada para investigar o processo de grafitação e caracterização de materiais carbonosos quando submetidos a tratamentos em diferentes temperaturas. Os sinais Raman associados aos cristais de grafite resultam de vibrações da rede e são sensíveis em relação ao grau de desordem estrutural do material, fornecendo informações referentes à hibridização do carbono  $\text{sp}^2$  e o grau de desordem da rede cristalina,<sup>110,111</sup> tensão mecânica,<sup>112,113</sup> doping,<sup>114,115</sup> e estados eletrônicos.<sup>116</sup> A banda D reflete os defeitos e desordem nas amostras, enquanto a banda G representa o plano de carbono  $\text{sp}^2$  ordenado<sup>117</sup>.

O processo de grafitação das amostras de bambu em função do aumento da temperatura foi avaliado por espectroscopia Raman. A Figura 17a apresenta os espectros Raman das amostras tratadas de 400 a 1000 °C. Observa-se que todos os espectros apresentam a banda G centrada em 1583 cm<sup>-1</sup>, que está relacionada à vibração de estiramento no plano C=C da ligação sp<sup>2</sup> de simetria E<sub>2g</sub> no centro da zona de Brillouin. O sinal centrado em 1332 cm<sup>-1</sup> é referente à banda D induzida por desordem, com simetria A<sub>1g</sub>.<sup>116</sup>

Na literatura, a razão intensidade/área I<sub>D</sub> /I<sub>G</sub> dessas duas bandas tem sido amplamente utilizada para determinar o nível de desordem de materiais de carbono.<sup>118</sup> Como as bordas do cristal quebram a simetria de uma rede sp<sup>2</sup> perfeita e infinita, induzindo o processo relacionado à banda D, a razão I<sub>D</sub> /I<sub>G</sub> ou razão de área A<sub>D</sub> /A<sub>G</sub> é normalmente usada para determinar o tamanho do cristalito grafítico (L<sub>a</sub>) em amostras policristalinas.<sup>119</sup>

Esses modelos apresentam limitações importantes, pois afirmam que a razão intensidade/área é simplesmente inversamente proporcional ao tamanho do cristalito L<sub>a</sub>. Entretanto, sabe-se que essas razões não são lineares com o inverso de L<sub>a</sub> e têm um valor máximo em torno de 6 nm. Sabendo-se das limitações desses modelos quando aplicados a um material heterogêneo como o bambu tratado termicamente, seguiu-se os cálculos utilizados por Ribeiro-Soares et al., (2015) tendo como base a Equação 1. Nesse cálculo usa-se a metade máxima da largura total (FWHM) da banda G e as bandas secundárias (G<sub>S</sub> e D<sub>S</sub>) para obter o tamanho de materiais grafíticos com L<sub>a</sub> abaixo de 30 nm.<sup>120</sup>

$$L_a = \left(\frac{l_c}{2}\right) \ln [C/(\Gamma_G(L_a) - \Gamma_G(\infty))] \quad \text{Equação 1}$$

onde l<sub>c</sub> = 32 nm é o comprimento de coerência do fônon, C = 95 cm<sup>-1</sup>, Γ<sub>G</sub>(L<sub>a</sub>) é o FWHM da banda G<sub>A</sub> relacionada aos domínios cristalinos, e Γ<sub>G</sub>(∞) = 15 cm<sup>-1</sup> é o FWHM da banda G de grafite infinito.<sup>121</sup>

Observa-se que os tamanhos dos cristalitos são inferiores a 30 nm, com maior valor para a amostra B-700 e menor valor para B-400, 14,2 e 8,0 nm, respectivamente (Tabela 3). O decaimento relativo da intensidade da banda D com amostras altamente desordenadas também é evidente em nas medições de Raman, Figura 17a. Observa-se que à medida que as temperaturas de tratamento térmico aumentam, levando a uma ordem gráfica mais alta, a relação de intensidade relativa da banda D aumenta (segunda coluna,

Tabela 3). Este aumento é mais evidente quando se comparam os espectros das amostras B-400 e B-600. De fato, é entre essas temperaturas que ocorrem as maiores mudanças no volume e na densidade da amostra, bem como no desempenho elétrico.

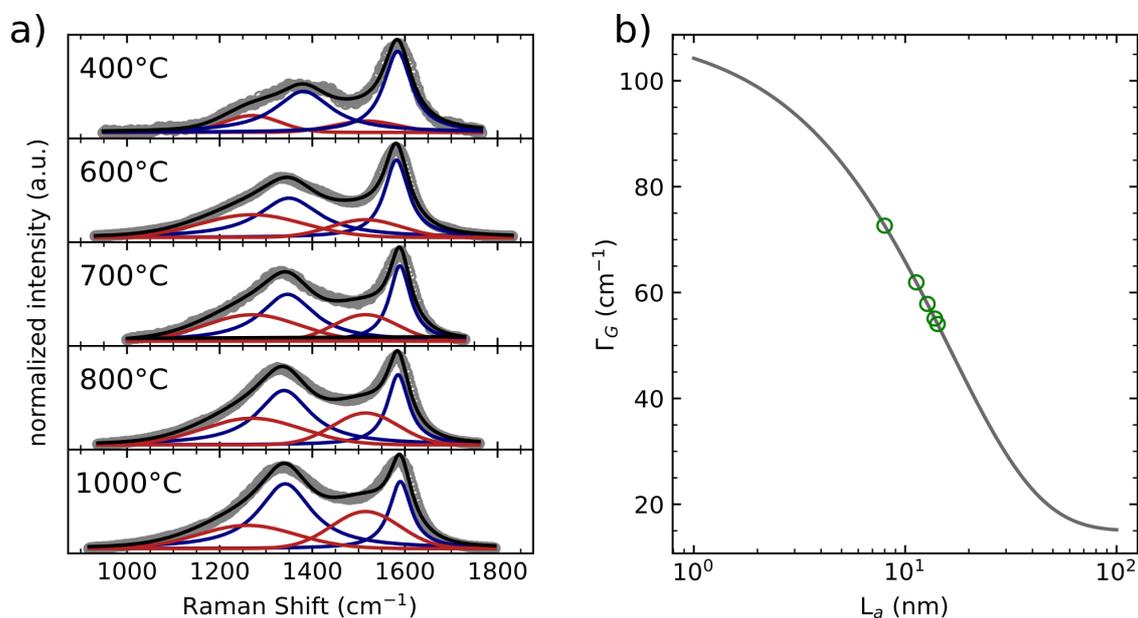


Figura 17. (a) Espectro Raman de bambu natural e tratado termicamente com os ajustes de curva correspondentes: B-400, B-600, B-700, B-800 e B-1000; (b) tamanho de cristalito gráfico ( $L_a$ ) determinado pela Equação 1.

Tabela 3. Tamanho de cristalito gráfico ( $L_a$ ) para diferentes amostras pirolisadas de bambu.

Amostra	$I_D / I_G$	$\Gamma_G (L_a)$ FWHM de $G_A (cm^{-1})$	$L_a (nm)$
B-400	0,66	72,6	8,0
B-600	0,72	61,9	11,3
B-700	0,80	54,1	14,2
B-800	0,87	55,1	13,8
B-1000	0,88	57,9	12,7

Esses valores aproximados mostram que o tamanho dos domínios gráficos aumenta com o aumento da temperatura, e o valor médio de B-1000 está de acordo com as observações de HR-TEM, mostradas na Figura 18, onde os domínios longitudinais

cristalinos são maiores que 10 nm. Além disso, observa-se um tamanho máximo de cristalito a 700 °C. Essas diferenças em  $L_a$  podem estar relacionadas a erros experimentais e às limitações do modelo. A redução do tamanho cristalino de B-1000 pode estar relacionada ao aumento da densidade de até  $0,71 \text{ g cm}^{-3}$  durante o encolhimento do volume conforme mostrado Tabela 2 e Figura 15 e corroborado pela análise de microtomografia ( $\mu\text{CT}$ ).

#### 5.4 Caracterização por DRX, HR-TEM, XPS e MEV

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman de B-1000 foram confirmados por DRX, XPS e HR-TEM (Figura 18a-f). A Figura 18a apresenta a difração de raios-X (XRPD) do pó de bambu natural. *In situ*, sob  $\text{N}_2$ , a amostra em pó foi aquecida da temperatura ambiente até 900 °C para recriar o tratamento de pirólise. Duas bandas de difração de estruturas cristalinas de celulose em  $2\theta$  16° (110) e 22° (200) desapareceram após 300 °C como confirmado por TGA. A partir de 400 °C surgiram duas bandas de difração correspondentes à reflexão do carbono grafítico (100),  $2\theta$  24,3°, e carbono turbostrático (002),  $2\theta$  43,0°.

A equação da Lei de Bragg foi aplicada ao resultado de DRX para calcular o espaçamento do plano (100),  $2\theta$  24,3°, onde foi encontrado o valor de 0,366 nm. Embora os tamanhos médios dos cristalitos não possam ser determinados com precisão devido ao limite da técnica, é possível observar que os picos de difração do B-1000 são mais amplos que os do bambu natural e deslocados em correspondência com o pico do carbono grafítico, indicando a formação de um material grafítico após tratamento a 1000 °C.

Amostras de bambu em pó natural e B-1000 foram analisados por XPS para avaliar a variação do teor de oxigênio e carbono antes e após a pirólise. Os resultados de XPS, Figura 18b, evidenciaram alteração química significativa após o tratamento térmico. A razão C/O, calculada a partir das áreas de pico, mudou drasticamente de  $2,8 \pm 0,3$  do bambu natural para  $7,5 \pm 0,7$  após a pirólise a 1000 °C, indicando uma perda de oxigênio (lignina, celulose e hemicelulose) na matriz do bambu. Além disso, o pico de N 1s em torno de 400 eV desapareceu após a pirólise e os picos de potássio (K) e Cálcio (Ca) foram detectados em pequenas quantidades, o que corroboram com as análises de ICP OES e EDS.

A análise de HR-TEM revelou uma camada de espaçamento de 0,3607 nm semelhante ao da estrutura de carbono grafítico (100).[50] Conforme revelado pela imagem HR-TEM (Figura 18c-f), o tamanho do aglomerado de carbono  $\text{sp}^2$  cristalino é

comparável ao calculado por Raman ( $L_a = 13$  nm). Além disso, esses aglomerados de grafeno ordenado altamente condutores são incorporados em domínios não cristalinos de carbonos amorfos  $sp^3$  e  $sp^2$ .

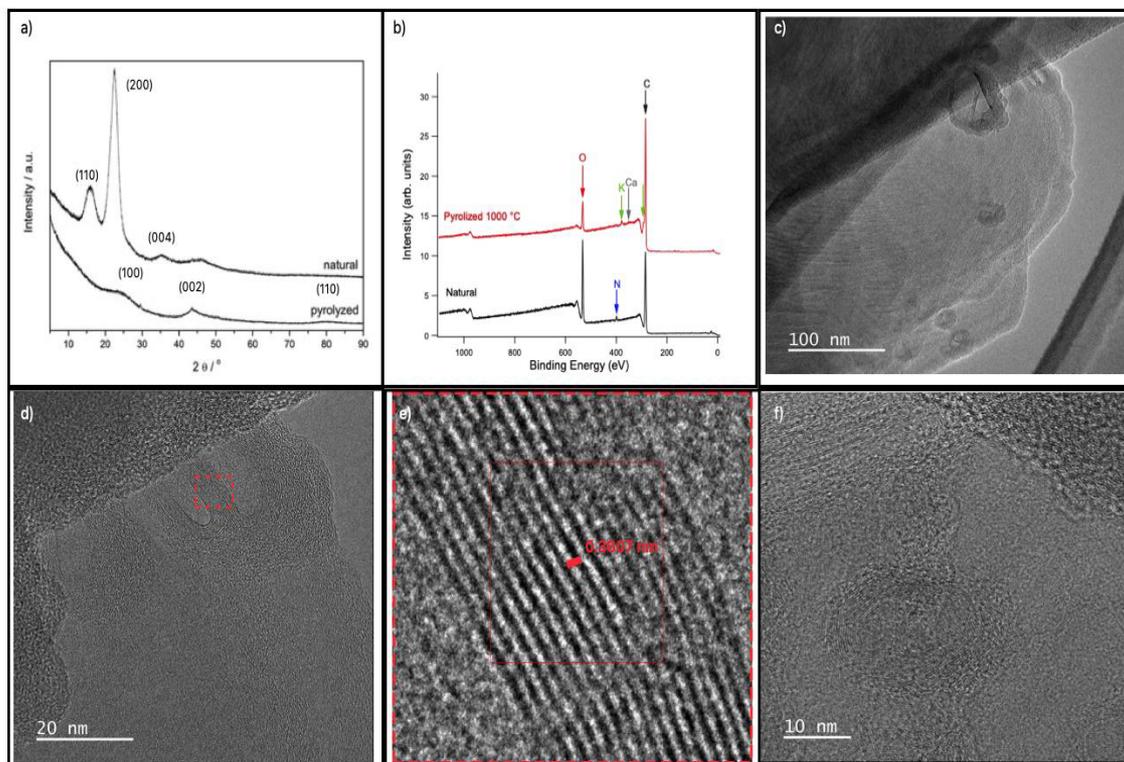


Figura 18. (a) Análise de DRX de bambu natural e amostra pirolisada a 1000 °C (B-1000). (b) Comparação entre os espectros de pesquisa das amostras B-Natural e B-1000. A atribuição das principais linhas de fotoemissão é indicada. (cf) imagens HR-TEM do B-1000.

A morfologia e a identificação qualitativa de cálcio, potássio e demais espécies (P, S, Cl) na matriz do bambu pirolisado foram analisadas por MEV e EDS, respectivamente. A Figura 19, apresenta a imagens MEV (Figura 19 a,c e d) e espectro EDS (Figura 19 b, d e f) de uma seção longitudinal de B-1000. Observa-se que ao longo da superfície do bambu existem aglomerados (brancos) com altas concentrações de K e Ca. Nas áreas mais escuras, Figura 19a, destacada em verde, contém alta concentração de carbono e baixas concentrações de K, Ca e O.

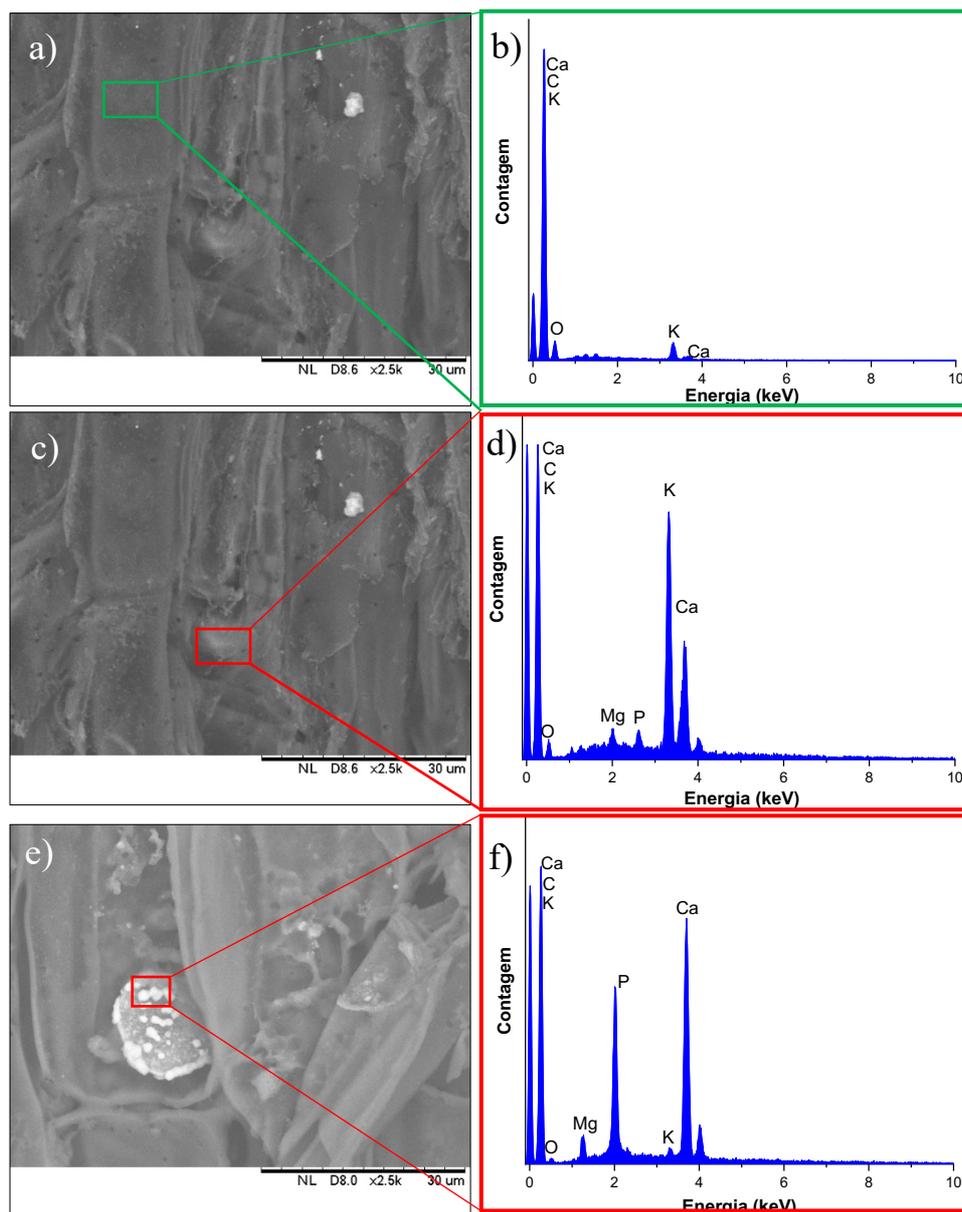


Figura 19. Imagem MEV (a, c, e) e EDS (b, d e f) de uma seção longitudinal de B-1000.

As análises de ICP OES foram realizadas com o objetivo de identificar os diferentes elementos contidos na matriz pirrolisada e a influência dos mesmos no comportamento elétrico das amostras. Além disso, permitiram identificar os principais elementos identificados por MEV e XPS.

As análises de ICP OES mostraram a detecção de 11 elementos na matriz vegetal do bambu com concentração máxima de K (17240 mg/kg) e mínima de Ba (2,2 mg/kg). Como observado na Tabela 4, os elementos com teor de base seca superior a 10 mg/kg foram listados na seguinte ordem decrescente de teor, conforme obtido por Ye *et al.*, (2016) por digestão por micro-ondas e ICP-MS, obtendo ordem decrescente de teor:  $K > Ca > Mg > Mn > P > Al > Fe > Zn > Na$ .

Tabela 4. Valores médios de massa de íons extraídos de B-1000 com HNO<sub>3</sub> em batelada e fluxo contínuo.

<b>Elemento</b>	<b>Extração</b>		
	<b>batelada do bambu pirolisado (pó, mg)</b>	<b>Em fluxo (mg)</b>	<b>Batelada após a extração (pó, mg)</b>
<b>K</b>	1,72	$6,00 \times 10^{-1} \pm 1,51 \times 10^{-1}$	$5,56 \times 10^{-1} \pm 8,14 \times 10^{-2}$
<b>Ca</b>	$1,71 \times 10^{-1}$	$6,43 \times 10^{-2} \pm 7,04 \times 10^{-3}$	$9,55 \times 10^{-2} \pm 1,18 \times 10^{-2}$
<b>P</b>	$9,87 \times 10^{-2}$	$1,87 \times 10^{-2} \pm 9,82 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-2} \pm 5,40 \times 10^{-3}$
<b>Mg</b>	$4,06 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-2} \pm 1,06 \times 10^{-3}$	$2,37 \times 10^{-2} \pm 3,34 \times 10^{-3}$
<b>Na</b>	$2,89 \times 10^{-2}$	$3,10 \times 10^{-2} \pm 1,64 \times 10^{-2}$	$2,45 \times 10^{-2} \pm 8,94 \times 10^{-3}$
<b>S</b>	$9,40 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^{-2} \pm 8,58 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-1} \pm 1,74 \times 10^{-1}$
<b>Fe</b>	$4,00 \times 10^{-3}$	$4,09 \times 10^{-2} \pm 2,51 \times 10^{-2}$	$4,57 \times 10^{-2} \pm 3,01 \times 10^{-3}$
<b>Al</b>	$2,50 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-2} \pm 1,14 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-2} \pm 7,66 \times 10^{-3}$
<b>Cr</b>	$2,10 \times 10^{-3}$	$6,52 \times 10^{-3} \pm 6,04 \times 10^{-3}$	$9,43 \times 10^{-3} \pm 4,79 \times 10^{-3}$
<b>Cu</b>	$6,20 \times 10^{-4}$	$3,89 \times 10^{-3} \pm 3,15 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3} \pm 6,17 \times 10^{-4}$
<b>Zn</b>	$5,50 \times 10^{-4}$	$3,84 \times 10^{-2} \pm 6,99 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3} \pm 7,51 \times 10^{-4}$
<b>Mn</b>	$5,30 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4} \pm 1,38 \times 10^{-4}$	$9,14 \times 10^{-4} \pm 3,14 \times 10^{-4}$
<b>Sr</b>	$3,10 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-4} \pm 7,91 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-4} \pm 4,90 \times 10^{-5}$
<b>Ba</b>	$2,20 \times 10^{-4}$	$6,03 \times 10^{-4} \pm 4,18 \times 10^{-4}$	$3,32 \times 10^{-4} \pm 1,46 \times 10^{-4}$
<b>Massa total (mg)</b>	2,08	$8,33 \times 10^{-1} \pm 2,48 \times 10^{-1}$	$9,44 \times 10^{-1} \pm 3,02 \times 10^{-1}$
<b>Amostra (mg)</b>	100	$89,77 \pm 8,84$	$88,50 \pm 8,23$
<b>% extração</b>	2,20	$0,93 \pm 0,28$	$1,07 \pm 0,34$

## 5.5 Microtomografia computadorizada do bambu *Dendrocalamus giganteus*

Uma distribuição uniforme dos canais, a visualização dos diferentes tipos de tecidos e a integridade da estrutura 3D do bambu após a pirólise são fatores importantes para as aplicações das amostras em aquecedor microfluídico e eletrodo de trabalho, pretendidos nesta tese. A técnica de microtomografia de raios-X ( $\mu$ CT) foi utilizada porque permite a reconstrução tridimensional (3D) do bambu a partir da interação dos raios-X com os tecidos (parênquima e esclerênquima) de diferentes densidades.<sup>123</sup> Dependendo do Software de processamento dos dados, as diferentes densidades podem ser contrastadas pela variação de tons de cinza (*FIJI/ImageJ*) ou por diferentes cores (3D slicer).

Inicialmente, uma amostra cilíndrica de bambu no estado natural foi analisada por  $\mu$ CT e segmentada no software 3D slicer. Na Figura 20 é mostrada a segmentação da estrutura do bambu natural. Observa-se que foi possível segmentar os vasos condutores (cinza escuro), as fibras lignocelulósicas que fazem parte do esclerênquima (marrom escuro) e o tecido parenquimático (marrom claro) que, juntos compõem este biocompósito natural.

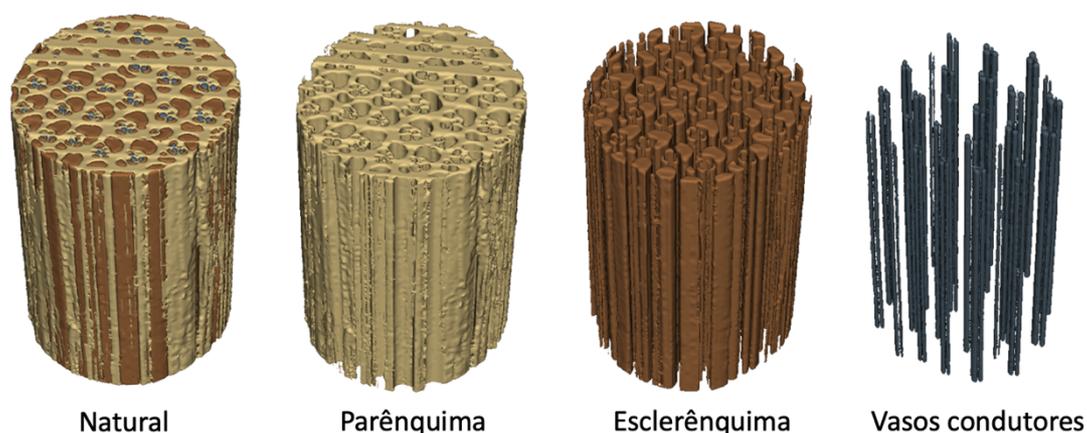


Figura 20. Imagem de segmentação da estrutura do bambu natural evidenciando os tecidos principais (parênquima e esclerênquima e vasos condutores).

Nas imagens tridimensionais, descritas na Figura 22 (a direita), são identificados os feixes vasculares que compõem o esclerênquima, circundados pelo parênquima. Os feixes vasculares são compostos pelo xilema, que é formado pelo protoxilema e metaxilema; e o tubo cravado do floema; cuja função principal é a condução de água no

interior do bambu. Como se pode verificar, essas estruturas apresentam zonas escuras, confirmando assim, que se trata de compartimentos que estão vazios (ocos).

Os feixes de fibras lignocelulósicas alinhadas e dispostas ao redor dos vasos (protoxilema, metaxilema e floema) foram identificadas em tons de cinza claro, representando áreas onde ocorreu maior atenuação da radiação incidida, indicando maior densidade desse tecido, provavelmente devido à presença de grande quantidade de lignina. Também foi possível identificar o parênquima, em tons de cinza escuro, como o tecido mais poroso e de maior extensão com localização ao redor dos feixes vasculares e por entre os vasos condutores. Isto indica que a composição química do parênquima resulta em uma densidade menor que a encontrada nas fibras do esclerênquima (em cinza claro).

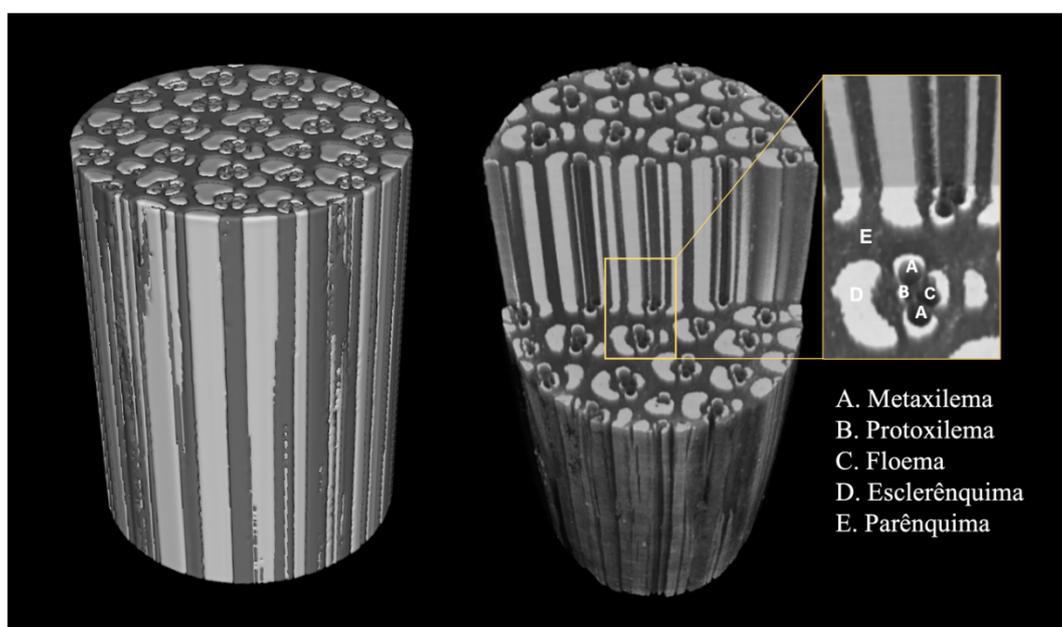


Figura 21. Imagem 3D  $\mu$ CT de B700 indicando a anatomia dos elementos do feixe vascular constituídos por: A) vasos de metaxilema, B) protoxilema, C) floema, D) fibras de esclerênquima e E) tecido de parênquima.

A variação de densidades dos tecidos em escala de tons de cinza permitiu analisar a variação das dimensões 2D dos feixes vasculares em todas as amostras (Figura 22). A redução dos tamanhos do metaxilema, protoxilema e floema foi revelada a partir do diâmetro, comprimento, área e volume dos feixes vasculares que podem ser descritos na Figura 23 e Tabela 5.

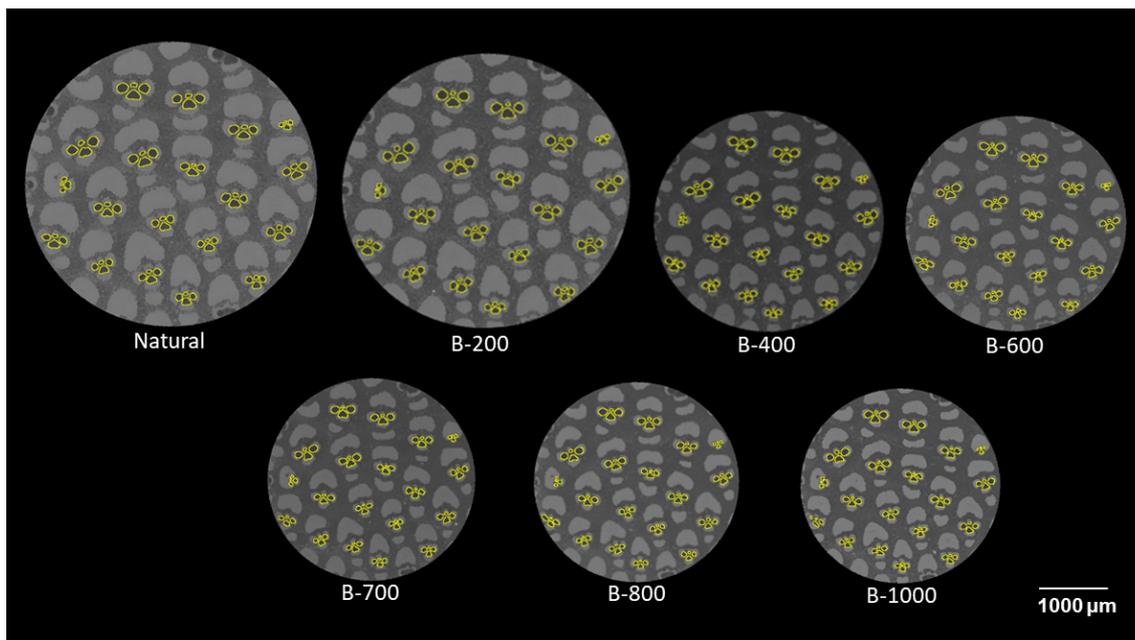
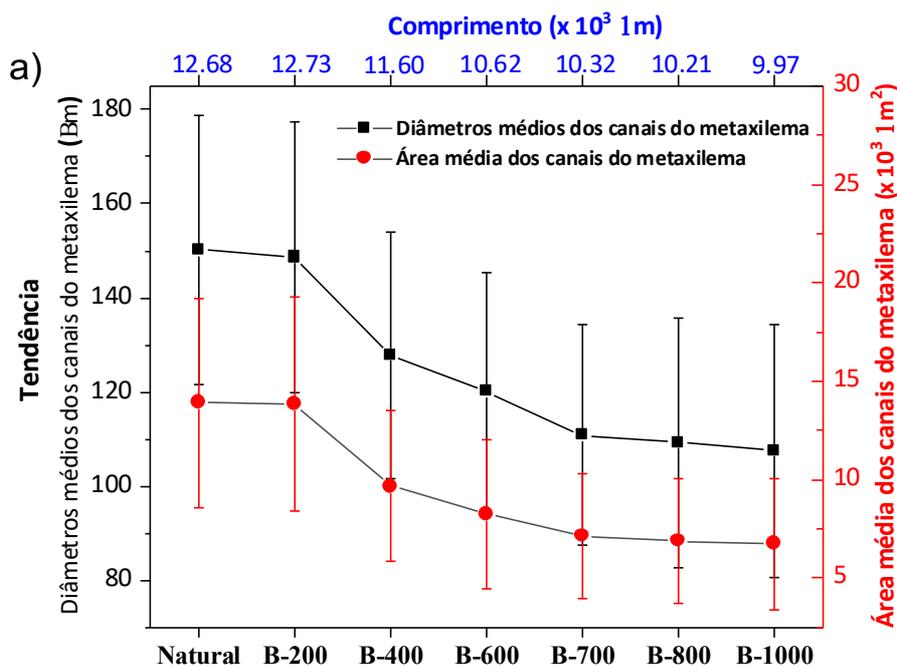


Figura 22. Imagens  $\mu$ CT 2D de seções transversais de espécimes de bambu sob diferentes HTT. Feixes vasculares destacados em amarelo.

Os valores referentes às áreas e diâmetros médios do metaxilema podem ser observados na Figura 23a. A redução tanto da área média quanto do diâmetro da amostra é mais acentuada na faixa de 200 a 400 °C, que corresponde à faixa de maior perda de massa e volume (%). Essa diferença pode ser melhor observada na Figura 23b. Após 700 °C os valores se mantiveram quase que constantes.



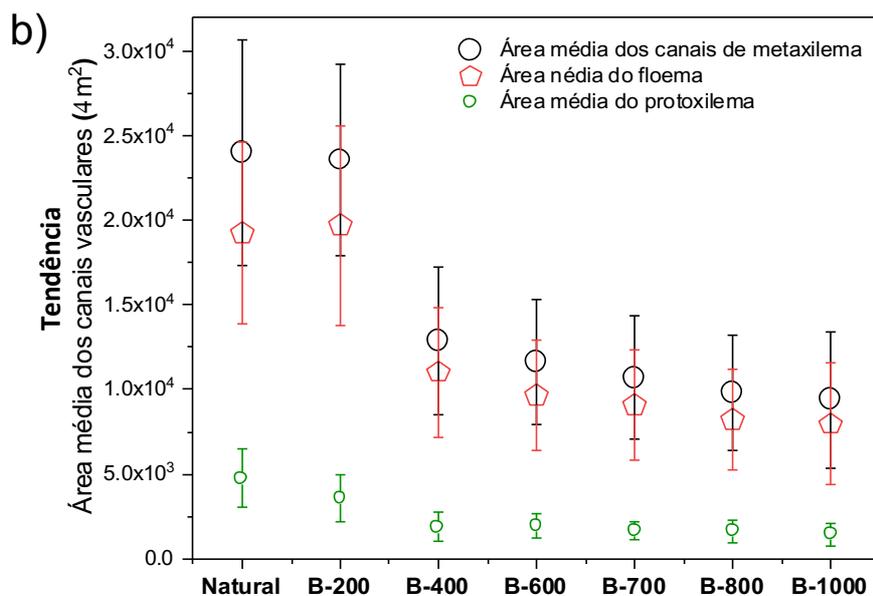


Figura 23. Análise por microtomografia ( $\mu$ CT) de metaxilema, floema e protoxilema em bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C.

A partir dos dados obtidos no processo de segmentação foi possível calcular o volume geométrico dos canais do bambu natural e pirolisado e compará-los. Pode-se observar na Tabela 5, que o volume dos canais internos dos dispositivos diminui proporcionalmente com o aumento da temperatura de tratamento. O volume calculado para os feixes vasculares da amostra de B-700 de 10,62 mm de comprimento foi 7,1  $\mu$ L/10,62 mm de comprimento, enquanto para B-1000 foi de 4,4  $\mu$ L/ 9,97 mm de comprimento. Neste caso, o volume dos feixes vasculares de B-700 é importante para definir as condições de fluxo. Segundo a classificação de Machado e colaboradores (2014), os volumes estão na faixa dos nanorreatores (15 nL a 10  $\mu$ L) ou aquecedores nanofluídicos<sup>124</sup>. A Tabela 5, mostra a área e o volume total das amostras a partir dos dados extraídos da  $\mu$ CT. Portanto, a utilização da  $\mu$ CT permitiu determinar parâmetros importantes para a viabilidade tanto do aquecedor microfluídico (canais retos e uniformes) quando do eletrodo de trabalho (tecidos condutores de corrente), visto que, comprovou que o processo de tratamento térmico realizado mantém íntegra a estrutura 3D dos dispositivos.

Tabela 5. Área e volume total das amostras a partir dos dados extraídos da  $\mu$ CT

<b>Feixes vasculares</b>	<b>Natural</b>	<b>B-200</b>	<b>B-400</b>	<b>B-600</b>	<b>B-700</b>	<b>B-800</b>	<b>B-1000</b>
$\emptyset$ metaxilema ( $\mu\text{m}$ )	150,16 $\pm$ 28,63	148,66 $\pm$ 28,67	127,79 $\pm$ 26,08	120,13 $\pm$ 25,28	110,87 $\pm$ 23,47	109,21 $\pm$ 26,41	107,47 $\pm$ 26,84
Área metaxilema ( $\times 10^3 \mu\text{m}^2$ )	13,9 $\pm$ 5,30	13,9 $\pm$ 5,43	9,67 $\pm$ 3,82	8,24 $\pm$ 3,38	7,12 $\pm$ 3,18	6,89 $\pm$ 3,19	6,73 $\pm$ 3,32
Área protoxilema ( $\times 10^3 \mu\text{m}^2$ )	4,74 $\pm$ 1,74	3,60 $\pm$ 1,37	1,88 $\pm$ 0,86	1,96 $\pm$ 0,72	1,62 $\pm$ 0,51	1,61 $\pm$ 0,68	1,43 $\pm$ 0,66
Área de floema ( $\times 10^3 \mu\text{m}^2$ )	19,2 $\pm$ 5,37	19,9 $\pm$ 5,52	11,0 $\pm$ 3,86	9,63 $\pm$ 3,25	9,06 $\pm$ 3,28	8,19 $\pm$ 2,98	7,95 $\pm$ 3,60
Área total ( $\times 10^3 \mu\text{m}^2$ )	984 $\pm$ 7,00	969 $\pm$ 7,58	621 $\pm$ 4,91	533 $\pm$ 4,15	473 $\pm$ 3,93	448 $\pm$ 3,71	442 $\pm$ 3,79
Volume total ( $\times 10^{-3} \text{cm}^3$ )	12,42 $\pm$ 0,02	12,22 $\pm$ 0,02	7,10 $\pm$ 0,01	5,67 $\pm$ 0,01	4,89 $\pm$ 0,01	4,58 $\pm$ 0,01	4,41 $\pm$ 0,01

## 5.6 Caracterização do desempenho elétrico das amostras

As curvas características de corrente-voltagem (I-V) representam a relação entre a tensão aplicada e a corrente que flui através do material à base de bambu. Através do perfil das curvas das amostras é possível avaliar o comportamento elétrico de cada uma delas. Materiais condutores ôhmicos seguem a lei de Ohm (Equação 2), ou seja, apresentam resistência constante quando a corrente aplicada é aumentada ou quando há variação da tensão. Logo, maiores valores da razão I/V, que corresponde à inclinação da reta, indicam melhor comportamento ôhmico.<sup>125</sup>

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Equação 2}$$

onde: V representa a tensão (voltagem), i a corrente e R a resistência.

Na Figura 24 a, são apresentadas as curvas características I-V das amostras natural e tratadas a diferentes temperaturas. Observa-se que quanto maior a temperatura de tratamento térmico maior a inclinação da reta, e conseqüentemente maior a condutividade. As amostras B-natural, B-200, B-400 e B-600 (linha preta) não apresentaram condutividade elétrica, enquanto, B-700, B-800 e B-1000 mostraram comportamento ôhmico com curvas semelhantes. A inclinação da reta aumenta à medida que a temperatura de pirólise aumenta de 700 °C (verde) para 800 °C (azul) ou 1000 °C (vermelho). Como consequência, o material adquire comportamento menos resistivo e mais condutivo. Logo, B-1000 apresenta menor resistência (0.89 Ω) que B-800 (3.5 Ω) e B-700 (111 Ω). Essas características possibilitam a utilização desses materiais em diferentes aplicações, tais como, eletrodos e sensores (menor resistência e maior condutividade) ou aquecedor (mais resistivos e menor condutividade).

A Figura 24 b, apresenta as curvas voltagem-corrente (V-I). O ajuste linear dessas curvas fornece valores de inclinação iguais a resistência (R=A). Logo, para BN, B-200, B-400 e B-600 os valores de resistência  $> 1 \times 10^5 \Omega$ , enquanto, B-700, B-800 e B-1000 apresentaram 110,92 Ω, 3,50 Ω e 0,89 Ω, respectivamente.

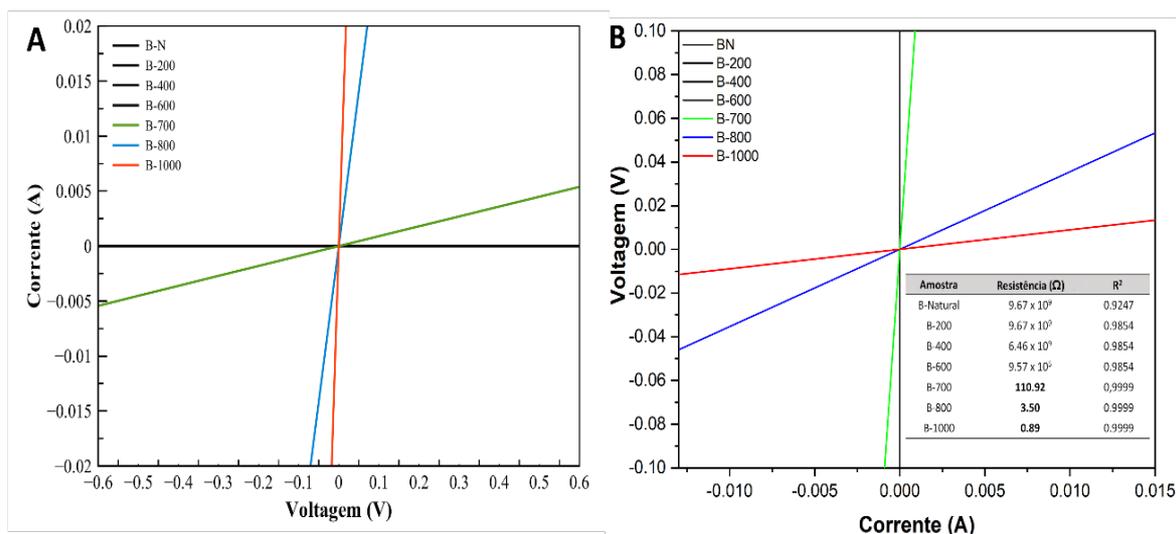


Figura 24. a) Curvas I-V e b) Curvas tensão x corrente para obtenção dos valores de resistência das amostras BN e tratadas termicamente.

A partir dos valores de resistência foi possível calcular a resistividade e condutividade das amostras tratadas através das Equações 3 e 4, respectivamente.<sup>126</sup>

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad \text{Equação 3}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Equação 4}$$

onde,  $\rho$  é a resistividade,  $R$  é a resistência,  $A$  é a área e  $l$  é o comprimento e  $\sigma$  é a condutividade.

Na Tabela 6, são descritos os valores da resistência, resistividade, condutividade e a classificação elétrica de cada amostra. Observa-se que os valores de condutividade das amostras BN, B-200, B-400 e B-600 ( $4,64 \times 10^{-8}$  -  $4,64 \times 10^{-8}$  S m<sup>-1</sup>) estão dentro da faixa de condutividade de materiais isolantes ( $> 10^{-6}$  S m<sup>-1</sup>), reportados na literatura.<sup>127</sup> B-700 apresenta resistividade de  $1,51 \times 10^{-1}$  Ω m e condutividade de  $6,63$  S m<sup>-1</sup>, enquanto B-800 e B-1000 apresentam condutividade de  $2,14 \times 10^2$  S m<sup>-1</sup> e  $8,39 \times 10^2$  S m<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores indicam que as amostras B-700, B-800 e B-1000 são materiais condutores.

Tabela 6. Caracterização elétrica de bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C

Amostra	Resistência ( $\Omega$ ) <sup>a</sup>	Comprimento (m)	Área ( $m^2$ ) <sup>b</sup>	Resistividade $\rho$ ( $\Omega m$ ) <sup>c</sup>	Condutividade $\sigma$ ( $S m^{-1}$ )	Classificação
<b>BN</b>	$9,67 \times 10^9$	$1,26 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-5}$	$2,16 \times 10^7$	$4,64 \times 10^{-8}$	Isolante
<b>B-200</b>	$9,67 \times 10^9$	$1,27 \times 10^{-2}$	$2,74 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^7$	$4,81 \times 10^{-8}$	Isolante
<b>B-400</b>	$6,46 \times 10^9$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-5}$	$9,23 \times 10^6$	$1,08 \times 10^{-7}$	Isolante
<b>B-600</b>	$9,56 \times 10^5$	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,54 \times 10^{-5}$	$1,38 \times 10^3$	$7,22 \times 10^{-4}$	Isolante
<b>B-700</b>	$1,11 \times 10^2$	$1,03 \times 10^{-2}$	$1,40 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-1}$	$6,63 \times 10^0$	Condutor
<b>B-800</b>	$3,50 \times 10^0$	$1,02 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^2$	Condutor
<b>B-1000</b>	$8,85 \times 10^{-1}$	$9,97 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-5}$	$1,19 \times 10^{-3}$	$8,39 \times 10^2$	Condutor
<b>B-1000</b>	$2,28 \times 10^4$	$1,30 \times 10^{-2}$	$2,83 \times 10^{-7}$	$4,95 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^0$	Pó
<b>B-700   </b>	$82 \times 10^0$	$2,5 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$2,62 \times 10^{-1}$	$3,81 \times 10^0$	AQ-2D
<b>B-700 <math>\perp</math></b>	$1,30 \times 10^4$	$2,5 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-5}$	$4,16 \times 10^1$	$2,40 \times 10^{-2}$	AQ-2D

<sup>a</sup> Obtido a partir da inclinação da curva tensão versus corrente. <sup>b</sup> Área da sessão transversal da amostra do cilindro de bambu. <sup>c</sup>  $\rho = R \times \text{Área} / \text{Comprimento} = (\Omega m)$ .

Para demonstrar a importância primordial da estrutura anisotrópica 3D na condutividade elétrica de B-1000, a amostra foi moída e prensada. A pastilha resultante apresentou significativa redução na condutividade elétrica ( $\sigma$ ,  $2,02 S m^{-1}$ ) de duas ordens de grandeza em relação a B-100 3D, Tabela X. Nesse contexto, a organização da estrutura grafitica após o processo de pirólise com manutenção da estrutura 3D contribui significativamente para as propriedades elétricas ôhmicas de B-1000.

Por ser um material anisotrópico, a posição de inserção dos conectores para aplicação de corrente/voltagem pode influenciar na condutividade final do dispositivo. Por este motivo, a condutividade elétrica anisotrópica foi demonstrada com um aquecedor plano 2D (25 x 20 x 2 mm) obtido a 700 °C. Como pode ser observado na Tabela 2, os valores da resistência longitudinal (||) e transversal ( $\perp$ ) do aquecedor plano 2D (AQ-2D)

apresentaram diferenças de 2 ordens de grandezas ( $8,20 \times 10^2$  e  $1,30 \times 10^4$ ). Por conseguinte, a resistividade e a condutividade também dependem da orientação das fibras esclerenquimáticas, o que resulta em diferentes valores ( $\rho_{\parallel} = 2,62 \times 10^{-1} \Omega \text{ m}$  e  $\rho^{\perp} = 4,16 \times 10^1 \Omega \text{ m}$ ), ( $\sigma_{\parallel} = 3,81 \text{ S m}^{-1}$  e  $\sigma^{\perp} = 2,40 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ ). Na seção transversal, os feixes vasculares embutidos no parênquima se tornam barreiras que resultam no aumento da resistência. Na seção longitudinal, as fibras alinhadas e grafítizadas facilitam a condutividade elétrica.

O tratamento ácido foi realizado para verificar a influência dos íons metálicos contidos na matriz no comportamento elétrico das amostras. Três amostras de B-1000 foram submetidas a tratamento ácido a partir do bombeamento de ácido nítrico 40% a 80 °C a 0,10 mL min<sup>-1</sup> através dos canais vasculares da amostra. Observa-se na Figura 25, que as curvas tensão-corrente mostraram uma leve mudança no comportamento resistivo das amostras após o tratamento com ácido (linhas pontilhadas). A variação média na resistência do material foi de 0,15  $\Omega$ . Isto indica que o comportamento elétrico da amostra é majoritariamente resultante do processo de grafitação pelo tratamento térmico com pequena contribuição dos íons metálicos da amostra biológica.

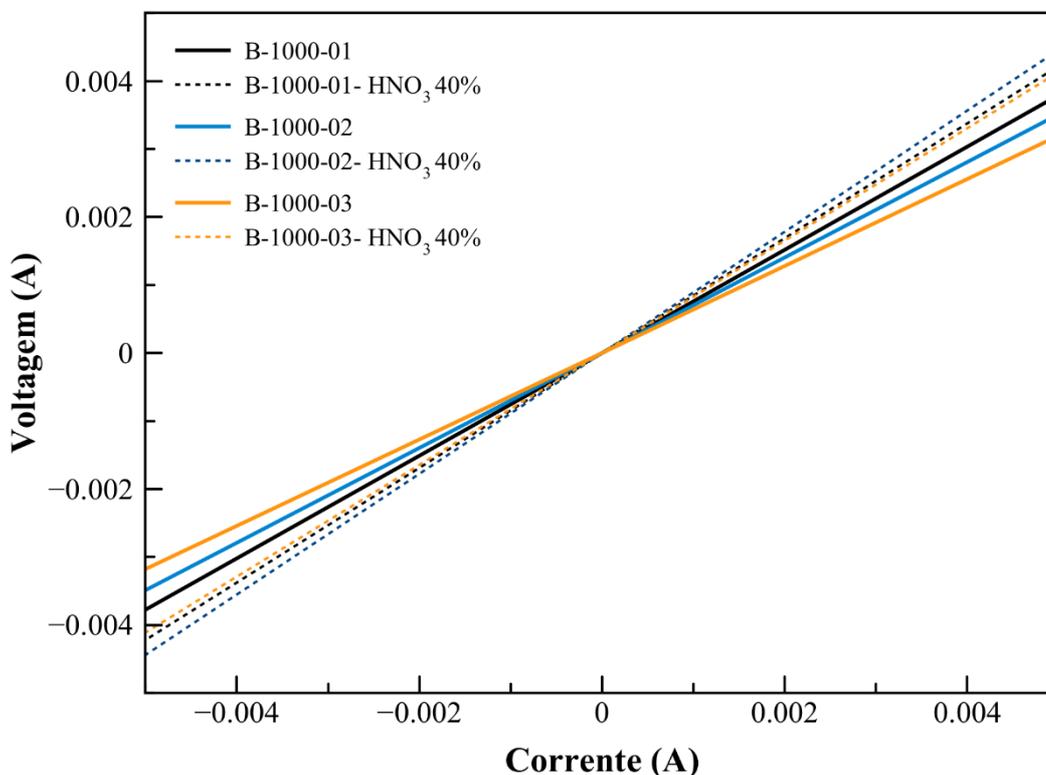


Figura 25. Curvas tensão-corrente (V-I) do comportamento resistivo de B-1000 (triplicata) antes e após extração em fluxo contínuo com HNO<sub>3</sub> (40%) a 80 °C e 0,10 mL

$\text{min}^{-1}$ . Valores de resistências ( $\Omega$ ) para B-1000-01, B-1000-01- $\text{HNO}_3$ , B-1000-02, B-1000-02- $\text{HNO}_3$ , B-1000-03 e B-1000-03- $\text{HNO}_3$  foram de 0,75, 0,85, 0,64, 0,82, 0,686 e 0,74  $\Omega$ , respectivamente.

## 5.7 Caracterização desempenho eletrotérmico de B-700, B-800 e B-1000

As propriedades elétricas obtidas no tratamento térmico a 700, 800 e 1000 °C e a manutenção da estrutura 3D com a integridade dos microcanais vasculares do bambu são características largamente exploradas em aplicações eletroquímicas, eletrotérmicas e microfluídicas. Nesse sentido, buscou-se avaliar as potenciais aplicações eletrotérmicas de B-700 e eletroquímicas de B-1000.

Primeiramente, foram feitos testes de desempenho eletrotérmico das amostras B-700, B-800 e B-1000 a partir da aplicação de diferentes correntes com uma fonte de alimentação CC. As temperaturas da superfície externa de cada amostra foram registradas por uma câmera termográfica infravermelho (IRT).

A Figura 26a, apresenta o gráfico das temperaturas da superfície externa dos dispositivos em função da corrente aplicada (A). Observa-se que as amostras BN, B-200 e B-600 de características isolantes, como esperado, não apresentaram nenhuma resposta termoelétrica. Quando aplicadas correntes de 0,05 A, 0,1 A e 0,4 A, a amostra B-700 de característica resistiva ( $R = 111 \Omega$  e  $\sigma: 6,63 \text{ S m}^{-1}$ ), alcançou as temperaturas de 42 °C, 67 °C e 220 °C, respectivamente. As amostras mais com maiores valores de condutividade B-800 ( $\sigma: 2,14 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ ) e B-1000 ( $\sigma: 8,39 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ ), atingiram temperaturas superiores a 69 °C somente após aplicação de 0,5 A e 1,5 A, respectivamente.

O comportamento eletrotérmico e o consumo de energia de B-700, B-800 e B-1000 também foram avaliados para possível aplicação como aquecedor microfluídico. Para a avaliação do comportamento eletrotérmico, escolheu-se 100 °C (Ponto de ebulição da água) como temperatura máxima de aquecimento e 32 °C como mínima de resfriamento. Posteriormente, foram aplicadas as correntes mínimas necessárias para que cada amostra atingisse a temperatura máxima, 0,17 A, 0,8 A e 2,0 A, respectivamente. A partir das curvas de aquecimento e resfriamento de cada amostra, Figura 26b, foi possível identificar as características termelétricas do dispositivo. Observa-se que para atingir 100 °C, B-700, B-800 e B-1000 levaram 50 s, 35 s e 20 s, respectivamente. Embora o

dispositivo B-1000 tenha apresentado menor tempo de aquecimento, o seu desempenho foi favorecido pela aplicação de 2,0 A. O dispositivo B-700 apresentou maior tempo de aquecimento, mas utilizou uma corrente 11 vezes menor que B-1000. Quanto à taxa de resfriamento à temperatura ambiente, as amostras apresentaram o mesmo perfil.

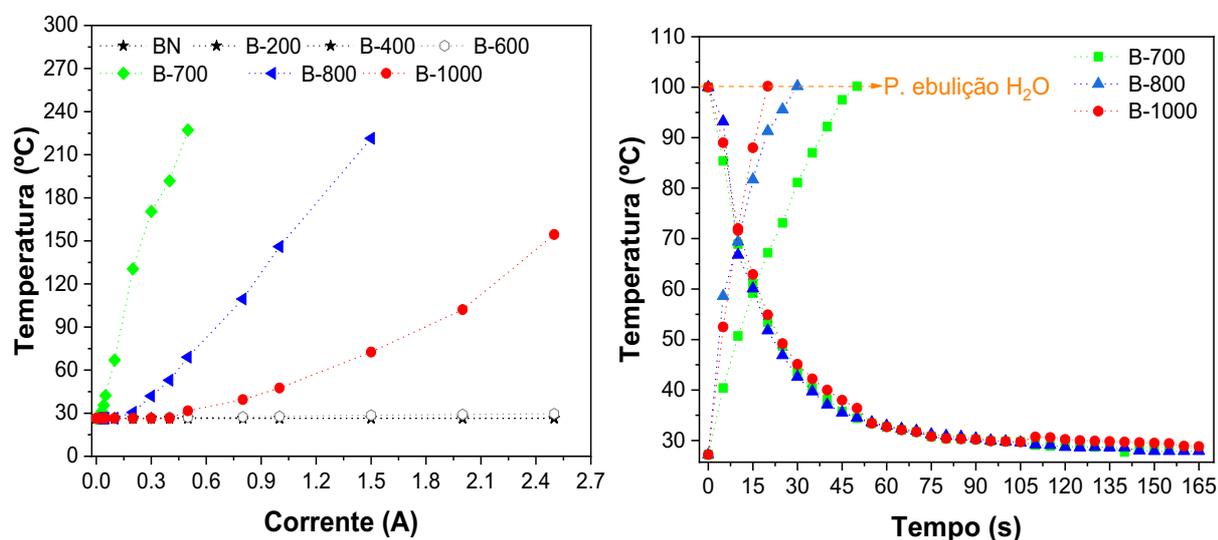


Figura 26. Perfil eletrotérmico das amostras BN, B-200 a B-1000. a) Gráfico temperatura das medições de termografia infravermelha externa (IRT) versus corrente para bambu natural e amostras pirolisadas a 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 1000 °C. b) Perfil de temperatura dependente do tempo das amostras pirolisadas com corrente fixa: B-700 (4,7 V x 0,17 A); B-800 (1,7 V x 0,8 A) e B-1000 (1,4 V x 2,0 A).

Para verificar o consumo de energia de cada dispositivo, utilizou-se os dados da Figura 26b e a equação:  $CE = \text{potência} \times \text{tempo}$ . Na Figura 27 é apresentada o gráfico de consumo de energia para B-700, B-800 e B-1000. Verificou-se que B-700 apresentou consumo de 40 J, valor este 20 % menor que B-800 (48 J) e 40% (56 J) menor que B-1000. Isso significa o dispositivo mais resistivo B-700 precisa de menores valores de corrente para atingir a temperatura requerida, enquanto B-800 e B-1000 precisam de maiores quantidades de energia para serem dissipadas na forma de calor.

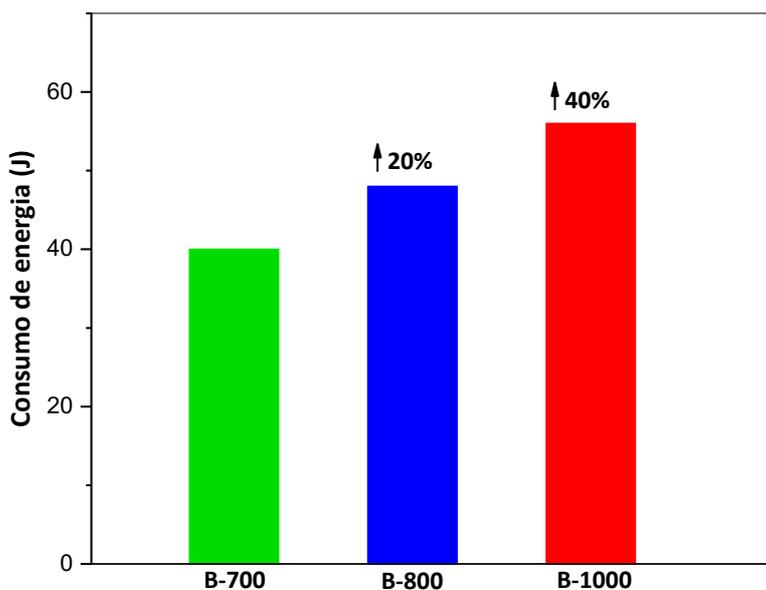
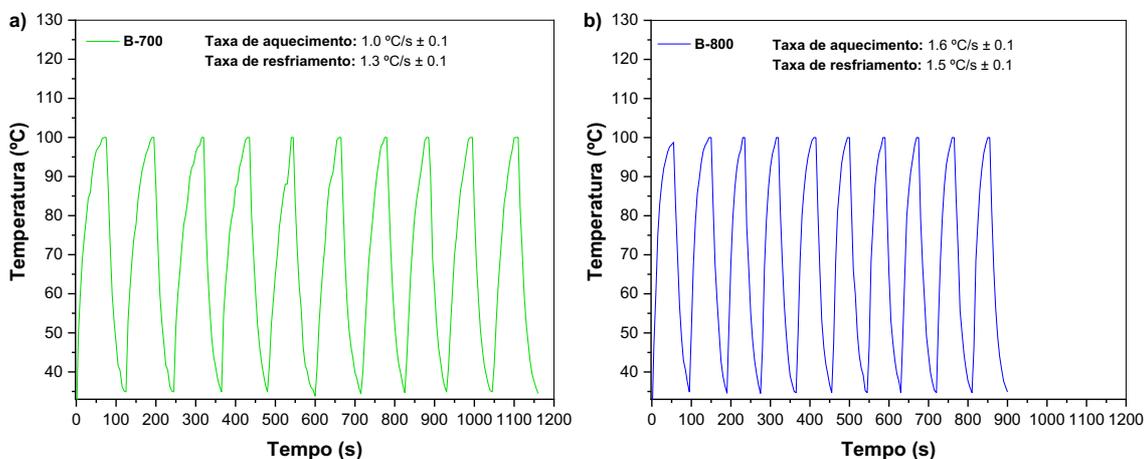


Figura 27. Consumo de energia para B-700, B-800 e B-1000 para atingir 100 °C.

Para evidenciar a estabilidade térmica operacional a longo prazo dos melhores dispositivos eletrotérmicos, foram realizados novos testes de aquecimento/resfriamento de B-700, B-800 e B-1000 de até 10 ciclos, conforme apresentado na Figura 28. A alimentação de energia foi ligada até atingir a temperatura de 100 °C e depois foi desligada até atingir 30 °C. Após 10 ciclos, todos os dispositivos à base de bambu apresentaram estabilidade térmica semelhante aos nanomateriais carbonáceos condutores.<sup>128</sup> Essa estabilidade operacional no desempenho do aquecimento/resfriamento das amostras de bambu pirolisadas pode estar associada à estabilidade térmica da rede condutora e à distribuição homogênea das estruturas gráficas responsáveis pela condutividade das amostras, mais presentes em B-800 e B-1000.<sup>128</sup>



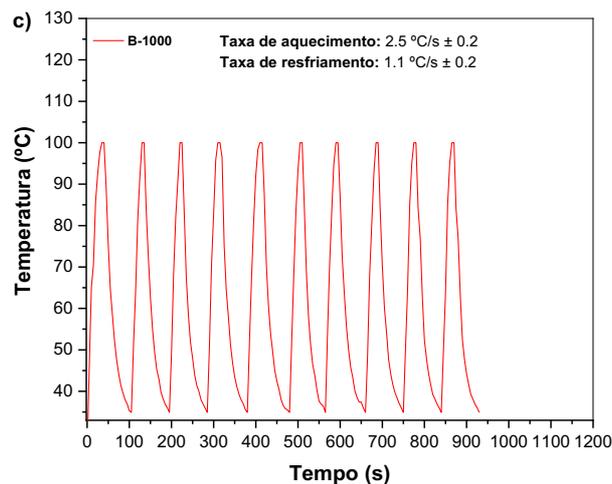


Figura 28. Testes de ciclo de aquecimento-resfriamento de dispositivos à base bambu: a) B-700 (0,17 A e 4,7 V), b) B-800 (0,4 A e 5,6 V) e c) B-1000 (0,7 A e 8,0 V).

A amostra B-700 apresentou taxa de aquecimento relativamente lenta de  $1,0\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  a  $0,17\text{ A}$  (Figura 28a), quando comparada com B-800 e B-1000, que apresentaram média de  $1,6\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  a  $0,8\text{ A}$  e  $2,5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$  a  $2,0\text{ A}$  (Figura 28b-c), respectivamente. Apesar de B-700 apresentar uma taxa de aquecimento mais lenta, seu desempenho eletrotérmico mostrou o efeito Joule mais alto atingindo  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  quando aplicada corrente de  $0,5\text{ A}$  (Figura 29a). Este comportamento está diretamente relacionado à sua menor condutividade  $6,63\text{ S m}^{-1}$  (Figura 29b). Assim, supõe-se que a desordem química da estrutura à base de carbono, devido às bandas secundárias observadas através do Raman e a menor densidade das mesmas, não permite uma passagem mais eficiente dos elétrons.

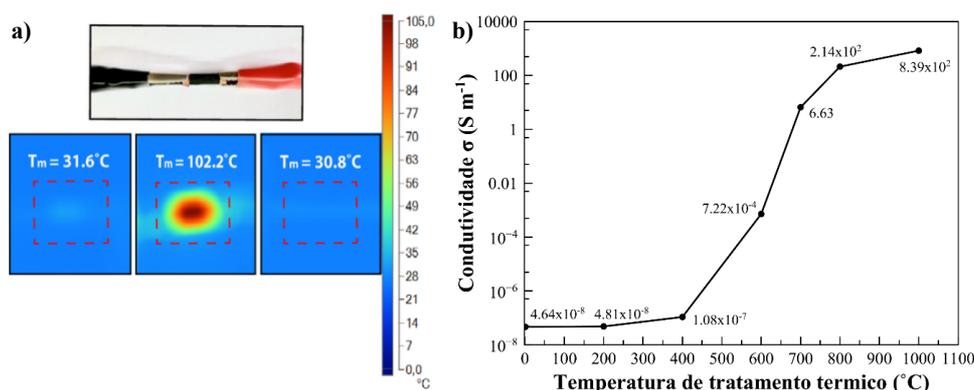


Figura 29. a) Caracterização termoeletrica com câmera termográfica infravermelha (IRT) para amostras pirolisadas: (i) B-600, (ii) B-700 e (iii) B-1000 com corrente fixa em  $0,5\text{ A}$  e tensão modulada. b) Condutividade elétrica para todas as amostras de bambu pirolisadas.

## 5.8 Caracterização do sistema de aquecimento microfluídico (B-700)

A amostra B-700 que apresentou menor consumo de energia e maior efeito Joule, foi selecionada para avaliar sua possível aplicação como um sistema de aquecimento microfluídico operando em regime de fluxo contínuo. No sistema eletrotérmico de B-700, à medida que a eletricidade flui através dos canais condutores à base de carbono, o solvente passa dentro dos microcanais ocios e o efeito Joule aquece os fluidos de acordo com a taxa de fluxo (tempo de troca térmica). A Figura 30, ilustra o funcionamento do sistema microfluídico em que a parte em azul representa a entrada do fluido ainda em temperatura ambiente e a parte vermelha o líquido aquecido pelo efeito Joule.

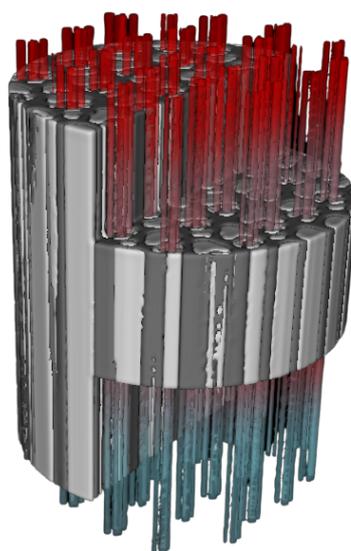


Figura 30. Representação do funcionamento de B-700. Em azul entrada do fluido em temperatura ambiente. Em vermelho a saída do líquido aquecido pelo efeito Joule.

A avaliação do desempenho do aquecedor microfluídico foi realizada a partir da aplicação de diferentes correntes (0,05-0,8 A) e taxas de fluxo (0,05-1,0 mL min<sup>-1</sup>) com monitoramento da temperatura de saída da água. A temperatura da água de saída é afetada pela vazão da água. Na Figura 31, são apresentados os resultados dos testes de aquecimento e estabilidade de B-700. Observa-se na Figura 31a, que a taxa de fluxo de 0,05 mL min<sup>-1</sup> apresenta maiores valores de temperatura da água de saída. À medida que a taxa de fluxo aumenta, a temperatura de saída do solvente cai significativamente, pois o volume de líquido que realiza a troca térmica aumenta. Para compensar essa perda de temperatura é necessário aumentar o valor da temperatura de B-700 o que implica no aumento da corrente aplicada. Considerando a vazão intermediária de 0,25 mL min<sup>-1</sup> e o volume geométrico interno de B-700 ( $V_G = 4,89 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ ), o tempo de residência ( $t_R =$

$V_G/vazão$ ) do solvente no dispositivo B-700 é de 1,2 s. Este tempo é relativamente curto e útil para atingir uma temperatura média da água de saída de 80 °C com a corrente aplicada de 0,5 A.

A fim de avaliar a estabilidade de operação, o dispositivo B-700 seco foi monitorado com câmera termográfica, Figura 31b. Ligando a fonte de alimentação (0,17 A e 4,7 V), a temperatura externa do dispositivo foi mantida a 100 °C por 12 min, depois foi desligada até atingir a temperatura ambiente e foi ligada novamente. Após 2 min a água foi injetada a 0,25 mL min<sup>-1</sup> e a temperatura da superfície externa caiu para 61 °C, mostrando a troca de aquecimento entre a superfície condutora e a água que escoava dentro do sistema de canais microfluídicos. A estabilidade de aquecimento de B-700 permite maior segurança de operação, sem mudanças bruscas nos valores de corrente e voltagem ao longo das análises.

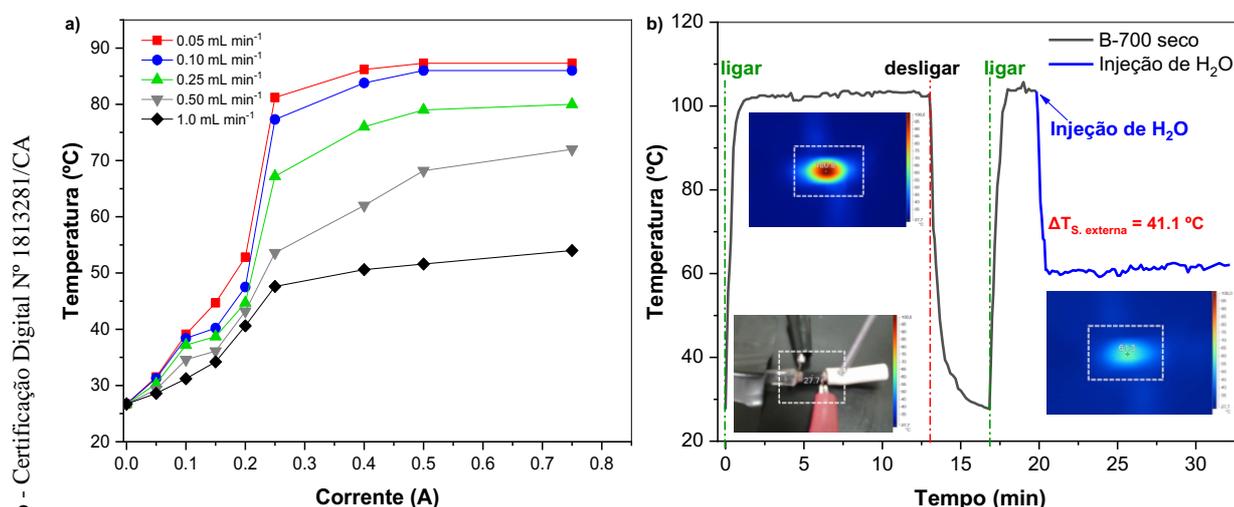


Figura 31. Caracterização do aquecedor microfluídico B-700: (a) Temperatura da água de saída em função da vazão e diferentes correntes aplicadas; (b) Teste de estabilidade de operação a longo prazo com medição por IRT do dispositivo seco e com injeção de água a 0,25 mL min<sup>-1</sup> (corrente aplicada 0,17 A e tensão 4,7 V).

O sistema microfluídico foi utilizado para aquecer dois solventes hidrofílicos diferentes com diferentes pontos de ebulição: H<sub>2</sub>O (p.e. 100 °C) e etilenoglicol (ETG, p.e. 197 °C). Os resultados da avaliação da estabilidade térmica de B-700 seco ou com os solventes nos primeiros 12 minutos de operação a 0,25 mL min<sup>-1</sup>, estão apresentadas na Figura 32. Após aplicação de 0,72 A, foi verificada medição por IRT que a temperatura de estabilidade alcançada para B-700 seco foi de 243 °C enquanto para B-700 com a passagem dos solventes foi de 173 °C. O calor trocado entre o aquecedor microfluídico e ambos os fluidos gerou uma queda de temperatura de 70 °C ( $\Delta T_{s, \text{ext}} = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

A temperatura de saída dos solventes também foi monitorada por um termopar. Enquanto, a temperatura do dispositivo com o solvente monitorada por IRT apresentava temperatura de 173 °C, as temperaturas médias de saída do etileno glicol e da água foram de 128 °C e de 86 °C, respectivamente, Figura 32. A característica de aquecimento do dispositivo e a troca térmica com os solventes de diferentes pontos de ebulição permite ampliar o escopo de uso do dispositivo. Além disso, a estabilidade térmica a longo prazo da temperatura de saída evidencia a aplicabilidade do B-700 para síntese orgânica em modo de fluxo onde é necessário um controle rápido e ajustado da temperatura no reator microfluídico.

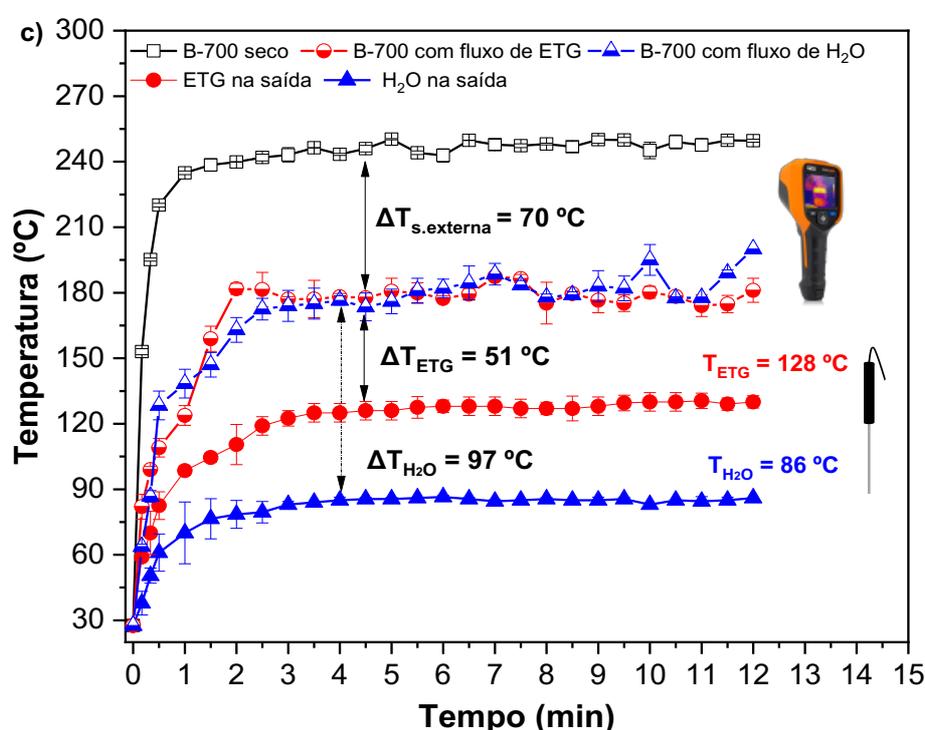


Figura 32. Teste de estabilidade de operação com medição IRT externa do dispositivo e medições de termopar de solventes de saída (H<sub>2</sub>O e etilenoglicol) a 0,25 mL/L (0,72 A e 7,2 V).

Para verificar a capacidade de aquecimento do dispositivo, a H<sub>2</sub>O e o etilenoglicol foram submetidos a uma temperatura interna de B-700 de 294 °C (0,83 A e 6,8 V) com vazão constante de 0,25 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura de efeito joule do B-700 foi suficiente para vaporizar os solventes hidrofílicos como mostrado na Figura 33a-b. Esses resultados abrem caminho para criação de diferentes dispositivos com características eletrotérmicas, como por exemplo, vaporizadores para descontaminação de águas residuais, dessalinizador ou microrreator catalítico.

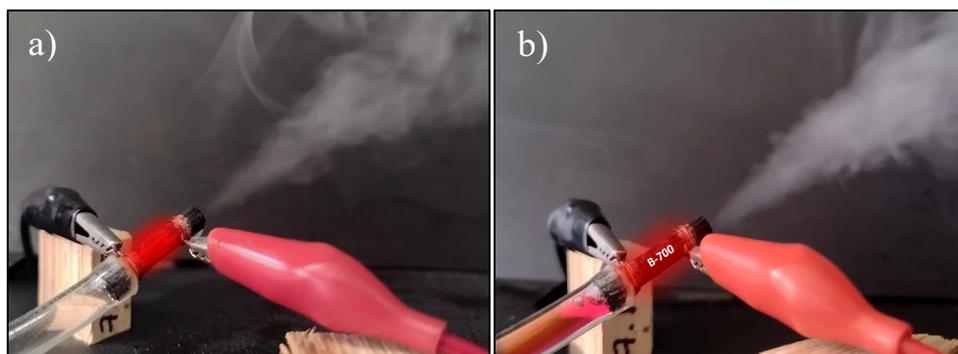


Figura 33. Aquecedor microfluídico B-700 0,83 A, 6,8 V, T (298 °C) a 0,2 mL min<sup>-1</sup>.

Buscando explorar as propriedades elétricas das amostras pirolisadas a 700 °C, criou-se um aquecedor plano 2D (chapa de aquecimento, AQ-2D) para aquecimento externo de uma solução em um Becker. O dispositivo AQ-2D de dimensões 25 x 20 x 4 mm (Figura 34) foi projetado para aplicação em sistemas em batelada. Os contatos elétricos foram feitos de acordo com o sentido longitudinal das fibras de menor resistência elétrica 82 Ω (Figura 34a). AQ-2D apresentou estabilidade de aquecimento >560 °C por 13 min e tempo resfriamento de 6 min (considerando 37 °C).

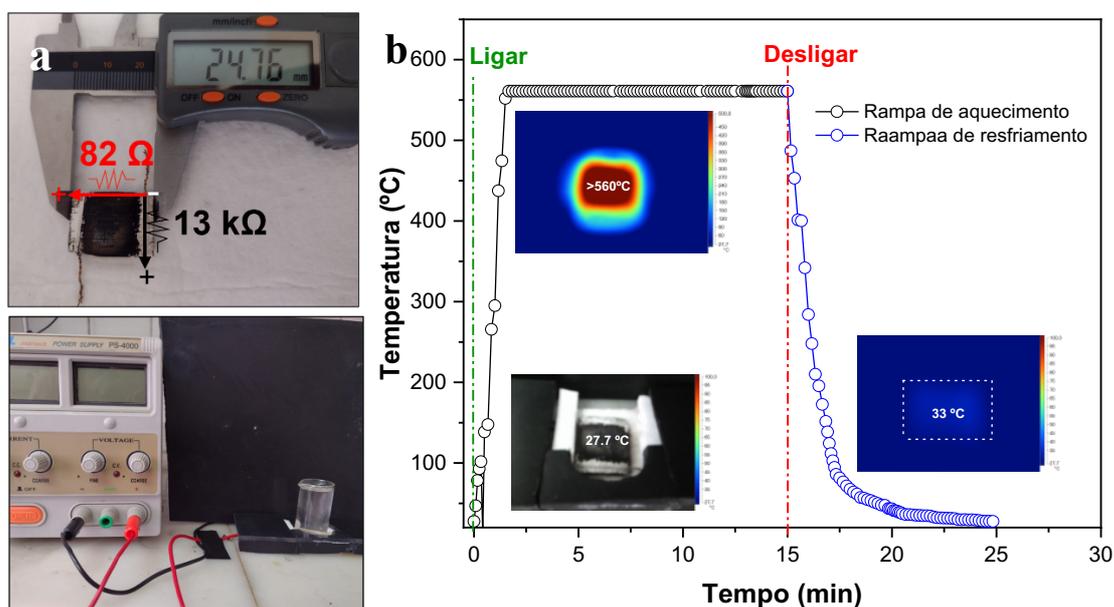


Figura 34. a) AQ-2D e b) Perfil de rampa de aquecimento e resfriamento do aquecedor de placas 2D à base de bambu pirolisado (25 x 20 x 4 mm), resistência de 82 Ω. para aquecer 10 mL de etilenoglicol em batelada (corrente aplicada 1,36 A e voltagem 7,3 V).

Na Figura 34, AQ-2D é usado para aquecer 10 mL de etilenoglicol. A temperatura externa alcançada por AQ-2D em 2,5 min foi de 550 °C, o suficiente para aquecer os 100 mL de etilenoglicol até 100 °C em apenas 15 minutos.

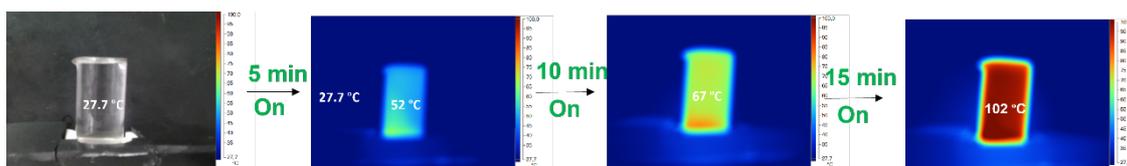


Figura 35. Etapa de aquecimento de 10 mL de etilenoglicol em AQ-2D.

Após o aquecimento do solvente, a fonte foi desligada e, novamente, a taxa de resfriamento do aquecedor foi mais rápida em relação ao etilenoglicol, que voltou a 40 °C em 5 minutos, enquanto o solvente ainda permaneceu aquecido a 49 °C após 20 minutos, Figura 36.

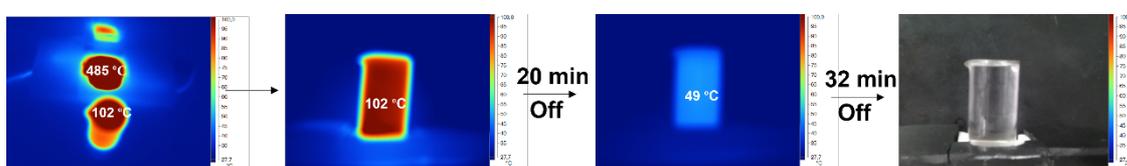


Figura 36. Etapa de resfriamento de 10 mL de etilenoglicol

O sistema AQ-2D apresentou um excelente desempenho em comparação com o filme eletrotérmico composto por cargas condutoras híbridas e matriz de misturas poliméricas. No referido trabalho, Xia e colaboradores utilizou o filme eletrotérmico como aquecedor de placas eletrotérmicas ( $d=5$  cm) para aquecer 50 mL de água a uma temperatura mais baixa de cerca de 41 °C após 40 minutos, sob uma tensão aplicada de 18 V.<sup>129</sup>

### 5.9 Caracterização eletroquímica do eletrodo de trabalho à base de bambu com B-1000

O desempenho eletroquímico do eletrodo de trabalho à base de bambu (BWE) foi investigado usando  $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2 \text{ SO}_4$ , com a varredura de voltametria cíclica dentro de um amplo intervalo entre  $-0,4 \text{ mV}$  e  $+1,0 \text{ mV}$  (Figura 37a). A separação pico a pico obtida a partir do voltamograma cíclico foi de 148 mV sugerindo um processo redox *quase-reversível*.<sup>130</sup> Conforme relatado anteriormente, um *biotemplate* de bambu embutido em célula eletroquímica totalmente integrada com microcanais ociosos condutores de tinta de prata mostrou resultados semelhantes com 140 mV.<sup>77</sup> Esses valores estão próximos de outros eletrodos de alto desempenho obtidos em substratos à base de celulose.<sup>131,132</sup> Outros eletrodos de trabalho baseados em bambu para sensores de eletroquimioluminescência foram demonstrados, mas todos foram ativados com diferentes tratamentos químicos.<sup>133,134</sup>

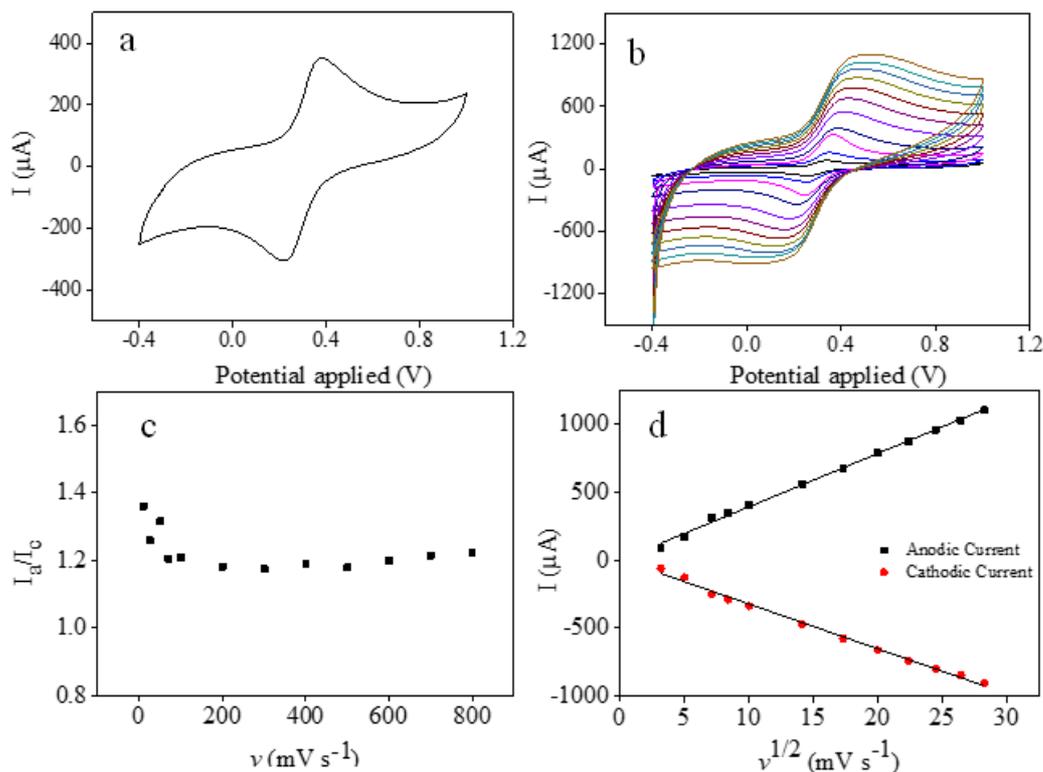


Figura 37. Voltamogramas cíclicos de  $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  em solução de  $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$  usando BWE: (a) na taxa de varredura a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e (b) em diferentes taxas de varreduras ( $10\text{--}800 \text{ mV s}^{-1}$ ); (c) Curva de razão  $I_a/I_c$  em função da taxa de varredura. (d) Pico de corrente anódica e catódica em função da raiz quadrada da taxa de varredura ( $\nu^{1/2}$ ).

Uma investigação por voltametria cíclica em taxas de varredura crescentes ( $10$  a  $800 \text{ mV s}^{-1}$ ) foi realizada usando o eletrodo de bambu (Figura 37b). A construção de uma curva relacionando a relação da corrente de pico anódica ( $I_a$ ) e da corrente de pico catódica ( $I_c$ ) (razão  $I_a/I_c$ ) em função da taxa de varredura permitiu avaliar o grau de reversibilidade dos processos eletrolíticos envolvendo o par redox. A partir da curva obtida na Figura 37c, pode-se observar que a razão  $I_a/I_c$  tende a diminuir em taxas de varredura mais baixas e permanece constante em taxas de varredura mais altas. Com base na razão  $I_a/I_c$ , confirma-se que o processo redox é eletroquimicamente *quasi-reversível*. Por outro lado, uma relação linear ( $R^2$  de  $0,9950$ ) foi encontrada entre  $I_a$  e a raiz quadrada da taxa de varredura ( $\nu^{1/2}$ ), como visto na Figura 37d, indicando que a oxidação tende a ser um processo de difusão-controlada. Da mesma forma, uma relação linear ( $R^2$  de  $0,9948$ ) foi encontrada entre  $I_c$  e a raiz quadrada da taxa de varredura ( $\nu^{1/2}$ ).

A área do eletrodo de bambu também foi estimada por voltametria cíclica, usando a Equação Randles-Ševčík (Equação 5), que relaciona a área do eletrodo de trabalho, a taxa de varredura, a corrente máxima e as propriedades de difusão das espécies

eletroativas. Usando o coeficiente de difusão (D) de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $6,32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) e considerando 1 mol de elétrons por 1 mol de espécies envolvidas no processo redox e concentração das espécies eletroativas ( $C^*$ ) de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ . Substituindo esses valores na Equação 5 e usando a inclinação obtida da curva de  $I_a$  versus  $v^{1/2}$  (Figura 37d) a área do eletrodo ativo (A) encontrada para o BWE foi de  $0,0058 \text{ cm}^2$ .

$$I_a/V^{1/2} = (2,686 \times 10^5)n^{3/2}AC * D^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

O valor encontrado é inferior aos encontrados em eletrodos de carbono vítreo e de eletrodo à base de carbono,  $3,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$  e  $2,83 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$ , respectivamente.<sup>135</sup> Entretanto, as respostas obtidas por BWE são promissoras e novos estudos de diferentes seções, internós e diâmetros estão em andamento para garantir que o processo de produção de BWE a partir da pirólise de internós do bambu seja reprodutível e eficiente.

## 6 Conclusões

O processo de tratamento térmico simples do bambu *Dendrocalamus giganteus* com temperaturas de 200-1000 °C passando pelos processos de torrefação, carbonização e grafitação possibilitou desenvolver novos materiais de carbono tridimensionais e caracterizá-los por diferentes técnicas.

As análises TGA e FTR-ATR identificaram a faixa de temperaturas de 200-400 °C como crítica, com maiores perdas de massa e volume (%) atribuídas à degradação da celulose, hemicelulose e parte de lignina.

As análises Raman identificaram a mudança do material lignocelulósico em grafitico a partir do monitoramento da banda D e G, que foram confirmadas por DRX e HR-TEM. B-700, B-800 e B-1000 apresentaram razão  $I_D / I_G$  de 0,80, 0,87 e 0,88 e tamanho de cristalitos de 14,2, 13,8 e 12,7 nm, respectivamente.

A técnica de  $\mu$ CT permitiu segmentar os canais e definir as áreas, volumes e diâmetros e integridade da estrutura e dos canais microfluídicos do bambu após a pirólise.

O tratamento térmico a 700 °C permitiu desenvolver materiais de carbono com resistência de 60-110  $\Omega$  e condutividade de 6,63  $S m^{-1}$ , ideais para a construção de um novo aquecedor microfluídico à base de bambu (B-700) com uma matriz de microcanais de carbono preservada.

Os estudos eletrotérmicos de B-700 mostraram a estabilidade a longo prazo e reprodutibilidade do dispositivo. Além disso, B-700 apresentou menor consumo de energia quando comparado com materiais menos resistivos (B-800 e B-1000), e elevada capacidade de troca térmica entre os canais microfluídicos e solventes hidrofílicos. O etilenoglicol e a água atingiram 128 °C e 86 °C, respectivamente, quando aplicada corrente elétrica de 0,72 A.

B-700 também apresentou controle fino da temperatura de saída da água com pequena manipulação da corrente elétrica aplicada e da vazão do solvente que passa pelo sistema microfluídico carbonáceo. Também foi possível aplicar maiores valores de corrente e atingir a vaporização dos solventes hidrofílicos com um tempo de residência de 1,2 segundos.

Além da criação de B-700 o tratamento térmico a 700 °C possibilitou utilizar as características da amostra para criação de um aquecedor de placa plana (AQ-2D) que atingiu temperatura superficial superior a 560 °C.

O tratamento térmico a 800 e 1000 °C permitiu desenvolver materiais de carbono com resistência de 3,5 e 0,88  $\Omega$  e condutividade de 214 e 839 S m<sup>-1</sup>, respectivamente. B-1000 foi utilizado como eletrodo de trabalho (BWE) e obteve uma área de 0,0058 cm<sup>2</sup>. A construção simples do novo eletrodo de BWE e o bom desempenho eletroquímico abrem caminho para futuros estudos e aplicações como biossensores ou dispositivos analíticos.

A prototipagem sustentável e de baixo custo de B-700, AQ-2D e BWE pode indicar uma nova alternativa para o desenvolvimento de novos dispositivos ecologicamente corretos à base de carbono com alto impacto na área de eletrônica e microfluídica.

## 7 Perspectivas

Alguns estudos importantes poderão ser realizados para complementar os estudos eletrotérmicos iniciados e potencializar as aplicações futuras.

- ✓ Explorar a eletrodeposição interna e externa e as propriedades elétricas das amostras B-700, B-800 e B-1000.
- ✓ Explorar as características eletrotérmicas do aquecedor microfluídico B-700 como microrreator catalítico com aquecimento por efeito joule para aplicação em catálise heterogênea em fluxo contínuo.
- ✓ Otimização e estudo detalhado do processo de confecção de eletrodos de bambu a 1000 °C (BWE): estudo de seção, diâmetro da amostra e altura do internó.
- ✓ Desenvolver uma rede neural capaz de segmentar os canais vasculares do bambu após análise por microtomografia computadorizada de raios-X.

1. WANG, Z., SHEN, D., WU, C. & GU, S. **State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass.** *Green Chem.* **20**, 5031–5057 (2018).
2. DE, S., BALU, A. M., VAN DER WAAL, J. C. & LUQUE, R. **Biomass-Derived Porous Carbon Materials: Synthesis and Catalytic Applications.** *ChemCatChem* **7**, 1608–1629 (2015).
3. YAASHIKAA, P. R., SENTHIL KUMAR, P., VARJANI, S. J. & SARAVANAN, A. **Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants.** *Bioresour. Technol.* **292**, 122030 (2019).
4. YAASHIKAA, P. R., KUMAR, P. S., VARJANI, S. & SARAVANAN, A. **A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy.** *Biotechnol. Reports* **28**, e00570 (2020).
5. BIAN, Y. *et al.* **Carbonized Bamboos as Excellent 3D Solar Vapor-Generation Devices.** *Adv. Mater. Technol.* **4**, (2019).
6. SHENG, C. *et al.* **Bamboo decorated with plasmonic nanoparticles for efficient solar steam generation.** *Appl. Therm. Eng.* **167**, 114712 (2020).
7. LI, J. & WU, Q. **Water bamboo-derived porous carbons as electrode materials for supercapacitors.** *New J. Chem.* **39**, 3859–3864 (2015).
8. BAJPAI, P. Structure of Lignocellulosic Biomass. in **Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production** 7–12 (Springer, 2016). doi:10.1007/978-981-10-0687-6\_2
9. PÉREZ, J., MUÑOZ-DORADO, J., DE LA RUBIA, T. & MARTÍNEZ, J. **Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview.** *Int. Microbiol.* **5**, 53–63 (2002).
10. FATMA, S. *et al.* **Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Bioenergy Source for the Future.** *Protein Pept. Lett.* **25**, 148–163 (2018).
11. PRASAD, B. R., PADHI, R. K. & GHOSH, G. **A review on key pretreatment approaches for lignocellulosic biomass to produce biofuel and value-added products.** *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2022). doi:10.1007/s13762-022-04252-2
12. SANTOS, F. A., QUEIRÓZ, J. H. DE, COLODETTE, J. L., FERNANDES, S. A. & GUIMARÃES, V. M. **Potencial da palha de cana-de-acucar para produção de etanol.** *Quim. Nova* **35**, 1004–1010 (2012).
13. VELMURUGAN, R. & INCHAROENSAKDI, A. **Nanoparticles and Organic**

- matter in Nanomaterials in Plants, Algae, and Microorganisms** 407–428 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/B978-0-12-811487-2.00018-9
14. TRIPATHI, P. & YADAV, K. **Hybrid Bamboo and Glass Fiber Polymer Composite – A Review.** *4*, 2014–2018 (2017).
  15. MARTINS, R. DOS S. **Impregnação do bambu *Dendrocalamus giganteus* com diferentes nanopartículas de prata para prevenir ataques de fungos.** 1–122 (2016).
  16. SILVA, R., HARAGUCHI, S. K., MUNIZ, E. C. & RUBIRA, A. F. **Applications of Lignocellulosic Fibers in Polymer Chemistry and in Composites.** *Quim. Nova* 32, 661–671 (2009).
  17. BENAIMECHE, O., SEGHIR, N. T., SADOWSKI, Ł. & MELLAS, M. **The Utilization of Vegetable Fibers in Cementitious Materials.** *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* (Elsevier Ltd., 2020). doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.11596-6
  18. WYPYCH, G. **Functional Fillers – Renewable And Recycling in Functional Fillers,** 181–195 (Elsevier, 2018).
  19. ESTELA, R. & LUIS, J. **Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars in Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass -Techniques, Applications and Commercialization** (InTech, 2013). doi:10.5772/53719
  20. SAHA, B. C. **Hemicellulose bioconversion.** *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 30, 279–291 (2003).
  21. EKEBERG, D., GRETLAND, K. S., GUSTAFSSON, J., BRÅTEN, S. M. & FREDHEIM, G. E. **Characterisation of lignosulphonates and kraft lignin by hydrophobic interaction chromatography.** *Anal. Chim. Acta* 565, 121–128 (2006).
  22. FARHAT, W. et al. **Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives.** *Ind. Crops Prod.* 107, 370–377 (2017).
  23. LEVISON, P. R. **Ion Exchange; Isolation of Biopolymers.** in *Encyclopedia of Analytical Science* 481–484 (Elsevier, 2005). doi:10.1016/B0-12-369397-7/00287-9
  24. SAHAY, S. **Deconstruction of lignocelluloses: potential biological approaches.** in *Handbook of Biofuels* 207–232 (Elsevier, 2022). doi:10.1016/B978-0-12-822810-4.00010-5
  25. ZHU, H. et al. **Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications.** *Chem. Rev.* 116, 9305–9374 (2016).
  26. YOUSSEFIAN, S. & RAHBAR, N. **Molecular Origin of Strength and Stiffness in Bamboo Fibrils.** *Sci. Rep.* 5, 11116 (2015).
  27. JIN, Z., KATSUMATA, K. S., LAM, T. B. T. & IYAMA, K. **Covalent linkages between cellulose and lignin in cell walls of coniferous and nonconiferous woods.** *Biopolymers* 83, 103–110 (2006).

28. ERIKSSON, O., GORING, D. A. I. & LINDGREN, B. O. **Structural studies on the chemical bonds between lignins and carbohydrates in spruce wood.** *Wood Sci. Technol.* **14**, 267–279 (1980).
29. KARLSSON, H., BÖRJESSON, P., HANSSON, P.-A. & AHLGREN, S. **Ethanol production in biorefineries using lignocellulosic feedstock – GHG performance, energy balance and implications of life cycle calculation methodology.** *J. Clean. Prod.* **83**, 420–427 (2014).
30. WAN, J. *et al.* **Highly Anisotropic Conductors.** *Adv. Mater.* **29**, 1–9 (2017).
31. JIA, C. *et al.* **Anisotropic, Mesoporous Microfluidic Frameworks with Scalable, Aligned Cellulose Nanofibers.** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 7362–7370 (2018).
32. FELDMAN, D. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**, by D. Fengel and G. Wegener, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984, 613 pp. Price: 245 DM. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **23**, 601–602 (1985).
33. KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B., ANZALDO, J. H. & ANDRADE, A. **Química da Madeira.** Man. Didat. Dep. Eng. e Tecnologia Florest. - *Fudef do Paraná* 86 (2005).
34. SHEN, F. *et al.* **Ultra-Thick, Low-Tortuosity, and Mesoporous Wood Carbon Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries.** *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600377 (2016).
35. YANG, Y. *et al.* **Functionalized Well-Aligned Channels Derived from Wood as a Convection-Enhanced Electrode for Aqueous Flow Batteries.** *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 6249–6257 (2020).
36. CHEN, C. *et al.* **All-wood, low tortuosity, aqueous, biodegradable supercapacitors with ultra-high capacitance.** *Energy Environ. Sci.* **10**, 538–545 (2017).
37. MOHAMAD ROS, S. H. *et al.* **Highly Active and Reusable Kenaf Cellulose Supported Bio-Poly(hydroxamic acid) Functionalized Copper Catalysts for C–N Bond Formation Reactions.** *BioResources* **12**, 882–898 (2016).
38. PANDOLI, O. *et al.* **Colloidal silver nanoparticles: an effective nano-filler material to prevent fungal proliferation in bamboo.** *RSC Adv.* **6**, 98325–98336 (2016).
39. SERRA, M. V. C. & SILVA, T. H. L. da. **O Uso Do Bambu Como Um Material Sustentável Na Construção Civil.**
40. GHAVAMI, K. **Bamboo as reinforcement in structural concrete elements.** *Cem. Concr. Compos.* **27**, 637–649 (2005).
41. SANTOS, J. V. G. DOS, GODINHO, G. DE M. & PEREIRA, M. A. dos R. **Biocompósitos de Bambu e Resina de Mamona: Métodos e aplicações no Design de Produtos.** 134–144 (2018). doi:10.5151/cid2017-12
42. MARINHO, N. P., NISGOSKI, S., KLOCK, U., ANDRADE, A. S. DE & MUÑIZ, G. I. B. **Análise Química Do Bambu-Gigante (Dendrocalamus Giganteus Wall. Ex Munro) Em Diferentes Idades.** *Ciência Florest.* **22**, 413–418 (2012).
43. BRITO, F. M. S., PAES, J. B., OLIVEIRA, J. T. DA S., ARANTES, M. D. C. & FANTUZZI NETO, H. **Caracterizacao anatomica e Fisica do Bambu Gigante**

- (Dendrocalamus giganteus Munro).** *Floresta e Ambient.* **22**, 559–566 (2015).
44. DE SÁ, D. S. *et al.* **Fabrication of Lignocellulose-Based Microreactors: Copper-Functionalized Bamboo for Continuous-Flow CuAAC Click Reactions.** *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3267–3273 (2019).
  45. MURAD, J. R. DE L. **As propriedades físicas, mecânicas e meso-estrutural do bambu Guadua weberbaueri do Acre.** (2007).
  46. KUAN, C. M., YORK, R. L. & CHENG, C. M. **Lignocellulose-based analytical devices: Bamboo as an analytical platform for chemical detection.** *Sci. Rep.* **5**, 1–11 (2015).
  47. LONG, L., WANG, Z. & CHEN, K. **Analysis of the hollow structure with functionally gradient materials of moso bamboo.** *J. Wood Sci.* **61**, 569–577 (2015).
  48. VÁSQUEZ, JUAN D. C. **Avaliação metrológica da medição do módulo de elasticidade de materiais poliméricos pela Microscopia de Força Atômica no modo peak force tapping** (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro., 2020).
  49. LIMA, D. M. DE. **Bambu laminado colado (Dendrocalamus giganteus) aplicado à treliça plana tipo Howe e à viga retangular** (2013).
  50. GHAVAMI, K. & MARINHO, A. B. **Propriedades físicas e mecânicas do colmo inteiro do bambu da espécie Guadua angustifolia.** *Rev. Bras. Eng. Agrícola e Ambient.* **9**, 107–114 (2005).
  51. GHAVAMI, K., RODRIGUES, C. S. & PACIORNIK, S. **Bamboo : Functionally Graded Composite Material** Archive of SID. *Asian J. Civ. Eng. (Building housing)* **4**, 1–10 (2003).
  52. GHAVAMI, K., RODRIGUES, C. S. & PACIORNIK, S. **Bamboo functionally graded composite material.** *ASIAN J. Civ. Eng.* **4**, 1–10 (2003).
  53. SÁ, D. S. DE. **Scale-up e numbering-up de dispositivos meso- e microfotocatalíticos de TiO<sub>2</sub> e reações organometálicas em microrreatores lignocelulósicos.** **84** (2017).
  54. DE SÁ, D. S. **Prototipagem de dispositivos micro- e mesofluídicos para a fotodegradação de compostos orgânicos em fluxo catalisados com TiO<sub>2</sub>.** (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 2016).
  55. SÁ, D. S. DE. **Microfabricação de reatores poliméricos e lignocelulósicos para fotocatalise e reação de CuAAC em fluxo contínuo.** (2020).
  56. WALL, T. **Determinação Das Propriedades Físicas Da Parede Do Colmo Do Bambu.** 79–83
  57. YOUSSEFIAN, S. & RAHBAR, N. **Molecular origin of strength and stiffness in bamboo fibrils.** *Sci. Rep.* **5**, 1–13 (2015).
  58. AGUIAR, A. & FERRAZ, A. **Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas.** *Quim. Nova* **34**, 1729–1738 (2011).

59. ZAKIKHANI, P., ZAHARI, R., SULTAN, M. T. H. & MAJID, D. L. **Bamboo Fibre Extraction and Its Reinforced Polymer Composite Material.** *Int. J. Chem. Biomol. Metall. Mater. Sci. Eng.* **8**, 271–274 (2014).
60. RAMANAYAKE, S. M. S. D. & YAKANDAWALA, K. **Micropropagation of the giant bamboo (*Dendrocalamus giganteus* Munro) from nodal explants of field grown culms.** *Plant Sci.* **129**, 213–223 (1997).
61. JIN, C., YAO, Q., LI, J., FAN, B. & SUN, Q. **Fabrication, superhydrophobicity, and microwave absorbing properties of the magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/bamboo composites.** *Mater. Des.* **85**, 205–210 (2015).
62. LI, J. *et al.* **In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films Decorated on Bamboo via Self-Sacrificing Reduction to Synthesize Nanocomposites with Efficient Antifungal Activity.** *Int. J. Mol. Sci.* **20**, 5497 (2019).
63. LI, J. *et al.* **Fabrication of superhydrophobic bamboo timber based on an anatase TiO<sub>2</sub> film for acid rain protection and flame retardancy.** *RSC Adv.* **5**, 62265–62272 (2015).
64. YU, Y. *et al.* **Surface functionalization of bamboo with nanostructured ZnO.** *Wood Sci. Technol.* **46**, 781–790 (2012).
65. JIN, C., LI, J., HAN, S., WANG, J. & SUN, Q. **A durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion-resistant coating with rose-like ZnO nanoflowers on a bamboo surface.** *Appl. Surf. Sci.* **320**, 322–327 (2014).
66. LI, J. *et al.* **Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage.** *Prog. Org. Coatings* **87**, 155–160 (2015).
67. JIN, C. *et al.* **Silver mirror reaction as an approach to construct a durable, robust superhydrophobic surface of bamboo timber with high conductivity.** *J. Alloys Compd.* **635**, 300–306 (2015).
68. LI, J. *et al.* **Durable, self-cleaning and superhydrophobic bamboo timber surfaces based on TiO<sub>2</sub> films combined with fluoroalkylsilane.** *Ceram. Int.* **42**, 9621–9629 (2016).
69. PANDOLI, O. *et al.* **Colloidal silver nanoparticles: an effective nano-filler material to prevent fungal proliferation in bamboo.** *RSC Adv.* **6**, 98325–98336 (2016).
70. LI, J. *et al.* **Visible-light-mediated antifungal bamboo based on Fe-doped TiO<sub>2</sub> thin films.** *RSC Adv.* **7**, 55131–55140 (2017).
71. GINOBLE PANDOLI, O. *et al.* **A regioselective coating onto microarray channels of bamboo with chitosan-based silver nanoparticles.** *J. Coatings Technol. Res.* **16**, 999–1011 (2019).
72. G. PALMA, B., C. LEÃO, R. A., M.A. DE SOUZA, R. O. & G. PANDOLI, O. **Immobilization of lipases on lignocellulosic bamboo powder for biocatalytic transformations in batch and continuous flow.** *Catal. Today* (2020). doi:10.1016/j.cattod.2020.04.041

73. WANG, Q. *et al.* **Surface property enhancement of bamboo by inorganic materials coating with extended functional applications.** *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **155**, 106848 (2022).
74. DE SÁ, D. S. *et al.* **One-Pot Synthesis of Carboxymethylcellulose-Templated Copper-NPs for Heterocatalytic Huisgen-Click Reactions on Lignocellulosic Bamboo Slices.** *Catal. Letters* (2022). doi:10.1007/s10562-022-03923-6
75. KUAN, C.-M., YORK, R. L. & CHENG, C.-M. **Lignocellulose-based analytical devices: bamboo as an analytical platform for chemical detection.** *Sci. Rep.* **5**, 18570 (2016).
76. DE SA, D. S. *et al.* **Fabrication of Lignocellulose-Based Microreactors: Copper- Functionalized Bamboo for Continuous-Flow CuAAC Click Reactions.** *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3267–3273 (2019).
77. PANDOLI, O. G. *et al.* **Ultra-highly conductive hollow channels guided by a bamboo bio-template for electric and electrochemical devices.** *J. Mater. Chem. A* **8**, 4030–4039 (2020).
78. SHENG, C. *et al.* **Bamboo decorated with plasmonic nanoparticles for efficient solar steam generation.** *Appl. Therm. Eng.* **167**, 114712 (2020).
79. LI, J. *et al.* **Bamboo-inspired design of a stable and high-efficiency catalytic capillary microreactor for nitroaromatics reduction.** *Appl. Catal. B Environ.* **310**, 121297 (2022).
80. ZHANG, X. *et al.* **Metal-Embedded Porous Graphitic Carbon Fibers Fabricated from Bamboo Sticks as a Novel Cathode for Lithium-Sulfur Batteries.** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 13598–13605 (2018).
81. QIU, G. *et al.* **Bamboo-based hierarchical porous carbon for high-performance supercapacitors: the role of different components.** *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **650**, 129575 (2022).
82. GABHI, R. *et al.* **Electrical conductivity of wood biochar monoliths and its dependence on pyrolysis temperature.** *Biochar* **2**, 369–378 (2020).
83. CHEN, N. & PILLA, S. **A comprehensive review on transforming lignocellulosic materials into biocarbon and its utilization for composites applications.** *Compos. Part C Open Access* **7**, 100225 (2022).
84. PATEL, M., ZHANG, X. & KUMAR, A. **Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review.** *Renew. Sustain. Energy Rev.* **53**, 1486–1499 (2016).
85. TENGKU YASIM-ANUAR, T. A. *et al.* **Emerging application of biochar as a renewable and superior filler in polymer composites.** *RSC Adv.* **12**, 13938–13949 (2022).
86. BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis and torrefaction: practical design and theory, 2010. 364p.** (Oxford: Elsevier, 2010).
87. PARTHASARATHY, P. & SHEEBA, K. N. **Combined slow pyrolysis and steam gasification of biomass for hydrogen generation-a review.** *Int. J. Energy Res.* **39**, 147–164 (2015).

88. RAUT, M. K., BASU, P. & ACHARYA, B. **THE EFFECT OF TORREFACTION PRE-TREATMENT ON THE GASIFICATION OF BIOMASS.** *Int. J. Renew. Energy Biofuels* 1–14 (2016). doi:10.5171/2016.823723
89. AMIN, F. R. *et al.* **Biochar applications and modern techniques for characterization.** *Clean Technol. Environ. Policy* **18**, 1457–1473 (2016).
90. ANSA, J. R. **Gasification of biomass and solid recovered fuels (SRFs) for the synthesis of liquid fuels.** 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2017.
91. SEMENIUK, M. *et al.* **Multifunctional nanolayered renewable carbon for electromagnetic interference and energy devices.** *Mater. Today Energy* **20**, 100778 (2021).
92. LU, H. *et al.* **Integration of Biomass Torrefaction and Gasification based on Biomass Classification: A Review.** *Energy Technol.* **9**, 2001108 (2021).
93. TANG, M. M. & BACON, R. **Carbonization of cellulose fibers-I. Low temperature pyrolysis.** *Carbon N. Y.* **2**, 211–220 (1964).
94. TANG, M. M. & BACON, R. **Carbonization of cellulose fibers-II. Physical property study.** *Carbon N. Y.* **2**, 221–225 (1964).
95. LU, Q., LI, W.-Z. & ZHU, X.-F. **Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils.** *Energy Convers. Manag.* **50**, 1376–1383 (2009).
96. ZADEH, Z. E., ABDULKHANI, A., ABOELAZAYEM, O. & SAHA, B. **Recent Insights into Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Critical Review on Pretreatment, Characterization, and Products Upgrading.** *Processes* **8**, 799 (2020).
97. GABHI, R. S. **Electrical conductivity of wood-derived nanoporous monolithic biochar.** 2022. Dissertação (mestrado em ciências aplicadas)- Chemical Engineering and Applied Chemistry. University of Toronto , Toronto, 2022.
98. MANYÀ, J. J. **Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs.** *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7939–7954 (2012).
99. ASTHANA, S., PACHHA, R. & WARN, P. R. **Graphene enhanced sheet molding compound.** **22** (2022).
100. VILLANUEVA, A. E. L. **Produção de fases nanoestruturadas de carbono a partir da pirólise em altas pressões de precursores carbonáceos dispersos em matrizes inertes.** 2012. 118f. Tese (doutorado em ciências)- Departamento de Física - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 20.
101. TOMCZYK, A., SOKOŁOWSKA, Z. & BOGUTA, P. **Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects.** *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* **19**, 191–215 (2020).
102. YU, M., SAUNDERS, T., SU, T., GUCCI, F. & REECE, M. **Effect of Heat Treatment on the Properties of Wood-Derived Biocarbon Structures.** *Materials (Basel).* **11**, 1588 (2018).

103. DAS, C., TAMRAKAR, S., KIZILTAS, A. & XIE, X. **Incorporation of Biochar to Improve Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Polymer Composites.** *Polymers (Basel)*. **13**, 2663 (2021).
104. GIORCELLI, M. *et al.* **High-Temperature Annealed Biochar as a Conductive Filler for the Production of Piezoresistive Materials for Energy Conversion Application.** *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 838–844 (2021).
105. GEZAHEGN, S. *et al.* **Benign species-tuned biomass carbonization to nano-layered graphite for EMI filtering and greener energy storage functions.** *Renew. Energy* **164**, 1039–1051 (2021).
106. FROMM, O. *et al.* **Carbons from biomass precursors as anode materials for lithium ion batteries: New insights into carbonization and graphitization behavior and into their correlation to electrochemical performance.** *Carbon N. Y.* **128**, 147–163 (2018).
107. KANE, S., ULRICH, R., HARRINGTON, A., STADIE, N. P. & RYAN, C. **Physical and chemical mechanisms that influence the electrical conductivity of lignin-derived biochar.** *Carbon Trends* **5**, 100088 (2021).
108. JOHNSON, M. T. & FABER, K. T. **Catalytic graphitization of three-dimensional wood-derived porous scaffolds.** *J. Mater. Res.* **26**, 18–25 (2011).
109. JI, T. *et al.* **Sustainable and Conductive Wood-Derived Carbon Framework for Stretchable Strain Sensors.** *Adv. Sustain. Syst.* **6**, 2100382 (2022).
110. FERRARI, A. C. & ROBERTSON, J. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.** *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
111. FERRARI, A. C. & ROBERTSON, J. **Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon.** *Phys. Rev. B* **64**, 075414 (2001).
112. YAN, J., ZHANG, Y., KIM, P. & PINCZUK, A. **Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene.** *Phys. Rev. Lett.* **98**, 166802 (2007).
113. LAZZERI, M. & MAURI, F. **Nonadiabatic Kohn Anomaly in a Doped Graphene Monolayer.** *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266407 (2006).
114. MOHIUDDIN, T. M. G. *et al.* **Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation.** *Phys. Rev. B* **79**, 205433 (2009).
115. HUANG, M., YAN, H., HEINZ, T. F. & HONE, J., **Probing Strain-Induced Electronic Structure Change in Graphene by Raman Spectroscopy.** *Nano Lett.* **10**, 4074–4079 (2010).
116. MALARD, L. M., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G. & DRESSELHAUS, M. S. **Raman spectroscopy in graphene.** *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
117. ZHANG, G., CHEN, Y., CHEN, Y. & GUO, H. **Activated biomass carbon made from bamboo as electrode material for supercapacitors.** *Mater. Res. Bull.* **102**, 391–398 (2018).
118. CANÇADO, L. G. *et al.* **General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy.** *Appl. Phys. Lett.*

- 88, 163106 (2006).
119. TUINSTRA, F. & KOENIG, J. L. **Raman Spectrum of Graphite**. *J. Chem. Phys.* **53**, 1126–1130 (1970).
120. RIBEIRO-SOARES, J. *et al.* **Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy**. *Carbon N. Y.* **95**, 646–652 (2015).
121. RIBEIRO-SOARES, J. *et al.* **Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy**. *Carbon N. Y.* **95**, 646–652 (2015).
122. TOTH, P. **Nanostructure quantification of turbostratic carbon by HRTEM image analysis: State of the art, biases, sensitivity and best practices**. *Carbon N. Y.* **178**, 688–707 (2021).
123. MANOEL, J. *et al.* **A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas**. *Rev. Bras. Geociências* **41**, 498–508 (2011).
124. MACHADO, A. H. L., PANDOLI, O., MIRANDA, L. S. M. & DE SOUZA, R. O. M. A. **Microreactors: New Opportunities in Chemical Synthesis**. *Rev. Virtual Química* **6**, 1076–1085 (2014).
125. HALLIDAY, D. **Fundamentos de física: eletromagnetismo**. Vol. 3, (10<sup>a</sup> ed. LTC, 2022).
126. GIROTTO, E. M. & SANTOS, I. A. **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente**. *Quim. Nova* **25**, (2002).
127. SUBYAKTO, S., BUDIMAN, I. & PARI, G. **Effects of Temperature and Time of Carbonization on the Properties of Bamboo (*Dendrocalamus asper*) Carbon**. *Wood Res. J.* **4**, 68–73 (2017).
128. XIA, Y. *et al.* **A Low-Cost and High-Efficiency Electrothermal Composite Film Composed of Hybrid Conductivity Fillers and Polymer Blends Matrix for High-Performance Plate Heater**. *J. Electron. Mater.* **50**, 3084–3094 (2021).
129. XIA, Y. *et al.* **A Low-Cost and High-Efficiency Electrothermal Composite Film Composed of Hybrid Conductivity Fillers and Polymer Blends Matrix for High-Performance Plate Heater**. *J. Electron. Mater.* **50**, 3084–3094 (2021).
130. GOSSER, D. K. **Cyclic voltammetry: simulation and analysis of reaction mechanisms**. (VCH, 1993).
131. SANTHIAGO, M., STRAUSS, M., PEREIRA, M. P., CHAGAS, A. S. & BUFON, C. C. B. **Direct Drawing Method of Graphite onto Paper for High-Performance Flexible Electrochemical Sensors**. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 11959–11966 (2017).
132. SANTHIAGO, M. *et al.* **Flexible and Foldable Fully-Printed Carbon Black Conductive Nanostructures on Paper for High-Performance Electronic, Electrochemical, and Wearable Devices**. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 24365–24372 (2017).
133. TAKEUCHI, K. *et al.* **Preparation of activated carbon from bamboo-cellulose fiber and its use for EDLC electrode material**. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 1801–1808 (2017).

134. NOMAN, M., SANGINARIO, A., JAGADALE, P., DEMARCHI, D. & TAGLIAFERRO, A. **Comparison of unusual carbon-based working electrodes for electrochemiluminescence sensors.** *Mater. Sci. Eng. C* **75**, 402–407 (2017).
135. DE SOUZA, L. L. & FORBICINI, C. A. L. G. DE O. **Diagramas de Bode por VC variando a velocidade de varredura determina-se e a capacitância.** *Eclética. Química* 49–67 (2014).