



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

EDUARDO CUSTÓDIO VILAS BOAS

**PREPARAÇÃO DE BIOCARVÕES A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Londrina
2026

EDUARDO CUSTÓDIO VILAS BOAS

**PREPARAÇÃO DE BIOCARVÕES A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira.

Londrina
2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Vilas Boas, Eduardo Custódio.

Preparação de biocarvões a partir de resíduos agroindustriais: Caracterização e aplicação eletroquímica / Eduardo Custódio Vilas Boas. - Londrina, 2026.
120 f. : il.

Orientador: Odair Pastor Ferreira.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2026.
Inclui bibliografia.

1. Biomassa - Tese. 2. Biocarvão - Tese. 3. Sensor eletroquímico - Tese. I. Ferreira, Odair Pastor . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

EDUARDO CUSTÓDIO VILAS BOAS

**PREPARAÇÃO DE BIOCARVÕES A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROQUÍMICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dra. Roberta Antigo Medeiros
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Universidade Federal do Piauí – UFPI

Londrina, 06 de março de 2026.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão à minha família e aos meus amigos, pelo apoio constante, incentivo e compreensão ao longo de toda a trajetória da pós-graduação.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira, pela confiança depositada em meu trabalho, pela orientação, pelos ensinamentos e pelo constante apoio ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço aos professores Dr. César Ricardo Teixeira Tarley e Dr. Thiago Nogueira Marques Cervantes, pelos ensinamentos, contribuição e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao professor Bartolomeu Cruz Viana Neto e ao Emerson da Silva do Nascimento pelas análises de Espectroscopia Raman.

Agradeço aos meus colegas do grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Funcionais Avançadas (LAMFA), que me apoiaram ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Agradeço aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Métodos Analíticos (LADEMA), pelo auxílio durante a realização das atividades experimentais.

Agradeço à Universidade Estadual de Londrina (UEL) pela infraestrutura e pelo ambiente acadêmico que possibilitaram a realização deste trabalho.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela disponibilidade da bolsa de estudos, cujo apoio financeiro foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Agradeço à Central Multiusuário de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da UEL pela disponibilização da infraestrutura necessária para as análises experimentais, bem como aos técnicos do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), do Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) e do Laboratório de Análises por Raios X (LARX), pelo suporte técnico e pela colaboração na realização das análises.

Agradeço a Central Analítica de Química da USP de Ribeirão Preto e a Universidade Estadual de Maringá pelas medidas de TGA realizadas.

RESUMO

VILAS BOAS, Eduardo Custódio. **Preparação de Biocarvões a partir de resíduos agroindustriais**: caracterização e aplicação eletroquímica. 2026. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2026.

Biocarvões são (nano)materiais carbonáceos preparados a partir da carbonização de diferentes matérias-primas precursoras tais como, biomassas lignocelulósicas, resíduos de origem animal, lodo de esgoto, dentre outros. O objetivo desta Dissertação foi avaliar o efeito da estrutura, composição e tamanho das partículas de biocarvões na modificação de eletrodos de carbono vítreo, visando o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação do antibiótico ciprofloxacino (CIP) em amostras de medicamentos. Para tal, foram avaliados três métodos de carbonização: i) pirólise; ii) carbonização hidrotérmica e iii) tratamento térmico em atmosfera estática de ar. Para o controle do tamanho de partículas, foi utilizada a moagem em moinho de bolas de alta energia, como pós processamento. Os biocarvões obtidos foram caracterizados por análise elementar CHNS, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopias no infravermelho (FTIR), Raman e de fotoelétrons de raios X (XPS), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. Os biocarvões apresentaram baixo ordenamento estrutural, com halo-amorfo nos difratogramas de raios X em aproximadamente 23° (2θ). No entanto, para a pirólise e para o tratamento térmico em atmosfera estática de ar foi possível observar aumento relativo no ordenamento estrutural com o aumento da temperatura de tratamento. A composição dos biocarvões revelou diferenças significativas decorrentes dos tratamentos térmicos aplicados. Os espectros FTIR apresentaram perfis espectrais distintos entre as amostras, sendo possível detectar bandas características dos grupos O-H, C-H, C=O e C=C na maioria dos biocarvões. Entretanto, os espectros dos biocarvões pirolíticos submetidos a 700°C , 1000°C e 1300°C não apresentaram nenhuma banda identificável. Os espectros Raman dos biocarvões apresentaram perfis característicos de materiais carbonáceos, com bandas D e G. Os biocarvões apresentaram baixa área superficial específica ($S_{\text{BET}} < 100 \text{ m}^2/\text{g}$), exceto o biocarvão preparado por pirólise a 1300°C , que apresentou $S_{\text{BET}} = 294 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir das imagens SEM observou-se a morfologia dos biocarvões, que se mostrou semelhantes à de fibras vegetais, apresentando superfícies heterogêneas e rugosas. A moagem promoveu a oxidação dos biocarvões, evidenciado pelo aumento relativo das ligações do C – O, conforme demonstrando nos espectros XPS. Além disso, nos espectros FTIR, a banda atribuída ao estiramento C=O, apresentou mudança no perfil de linha, caracterizado por um alargamento. Nos espectros Raman foi observado aumento da razão $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$, aumento da amorfização, representado pelo aumento da área da banda S e maior largura a meia altura após a moagem. A morfologia e tamanho das partículas do biocarvão foram significativamente alteradas após a moagem, apresentando formas irregulares, pontiagudas e interfaces típicas de fratura. A faixa mais importante de tamanho após as moagens foi entre 80 e 500 nm. A caracterização da performance eletroquímica dos eletrodos produzidos para a determinação de CIP foi realizada por voltametria cíclica (VC). Para a construção do sensor eletroquímico os biocarvões produzidos foram utilizados na modificação do carbono vítreo (GCE) pelo método de *drop casting*. Todos os eletrodos modificados foram sensíveis ao analito, apresentando pico de oxidação em aproximadamente $+1,05 \text{ V}$. A amostra preparada por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500°C por 1 h (TTBC 500°C 1 h) teve melhor resposta, sendo selecionado para a moagem. Após a moagem foi observado aumento do sinal analítico, sendo a amostra moída por 2h a 300 rpm e proporção mássica de esferas:biocarvão 20:1 (2h 300rpm 20:1) aquela com maior pico de

oxidação, escolhido para a otimização do método. A voltametria de onda quadrada foi utilizada para obter a curva analítica, que apresentou faixa linear de concentração de 21,5 a 62,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O método desenvolvido apresentou limite de detecção de 5,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de 18,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e foi aplicado para determinação de CIP em amostras de medicamentos, demonstrando eficácia na determinação do analito nestas matrizes. Com base nos resultados, a preparação e uso de biocarvões para modificação de eletrodos de carbono vítreo mostrou-se uma alternativa energeticamente favorável e de baixo custo para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Palavras-chave: Biomassa; Bagaço de cana-de-açúcar; (Nano)materiais carbonáceos; Eletrodos modificados; Propriedades eletroquímicas; Moagem.

ABSTRACT

VILAS BOAS, Eduardo Custódio. **Preparation of biochars from agro-industrial waste: characterization and electrochemical application.** 2026. 120. Master's (Dissertation in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2026.

Biochars are carbonaceous (nano)materials prepared from the carbonization of different precursor raw materials such as lignocellulosic biomass, animal waste, sewage sludge, among others. The objective of this dissertation was to evaluate the effect of the structure, composition, and particle size of biochars on the modification of glassy carbon electrodes, aiming at the development of an electrochemical sensor for the determination of the antibiotic ciprofloxacin (CIP) in drug samples. To this end, three carbonization methods were evaluated: i) pyrolysis; ii) hydrothermal carbonization; and iii) thermal treatment in a static air atmosphere. For particle size control, high-energy ball milling was used as a post-processing step. The biochars obtained were characterized by CHNS elemental analysis, thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The biochars showed low structural ordering, with amorphous halos in the X-ray diffractograms at approximately 23° (2θ). However, for pyrolysis and for thermal treatment in a static air atmosphere, a relative increase in structural ordering was observed with increasing treatment temperature. The composition of the biochars revealed significant differences resulting from the applied thermal treatments. The FTIR spectra showed distinct spectral profiles among the samples, with characteristic bands of the O-H, C-H, C=O, and C=C groups being detectable in most biochars. However, the spectra of pyrolytic biochars subjected to 700°C , 1000°C , and 1300°C did not show any identifiable bands. The Raman spectra of the biochars showed profiles characteristic of carbonaceous materials, with D and G bands. The biochars presented low specific surface area ($\text{SBET} < 100 \text{ m}^2/\text{g}$), except for the biochar prepared by pyrolysis at 1300°C , which presented $\text{SBET} = 294 \text{ m}^2/\text{g}$. From the SEM images, the morphology of the biochars was observed, which was like that of vegetable fibers, presenting heterogeneous and rough surfaces. Grinding promoted the oxidation of the biochars, evidenced by the relative increase in C-O bonds, as demonstrated in the XPS spectra. Furthermore, in the FTIR spectra, the band attributed to C=O stretching showed a change in the line profile, characterized by a broadening. In the Raman spectra, an increase in the ID/IG ratio and an increase in amorphization were observed, represented by an increase in the S-band area and greater width at half-height after grinding. The morphology and particle size of the biochar were significantly altered after grinding, presenting irregular, pointed shapes and interfaces typical of fracture. The most important size range after grinding was between 80 and 500 nm. The electrochemical performance of the electrodes produced for CIP determination was characterized by cyclic voltammetry (CV). For the construction of the electrochemical sensor, the produced biochars were used in the modification of glassy carbon (GCE) by the drop casting method. All modified electrodes were sensitive to the analyte, showing an oxidation peak at approximately +1.05 V. The sample prepared by heat treatment in a static air atmosphere at 500°C for 1 h (TTBC 500°C 1 h) showed the best response and was selected for grinding. After grinding, an increase in the analytical signal was observed. The sample ground for 2 hours at 300 rpm and a mass ratio of spheres to biochar of 20:1 (2h 300rpm 20:1) with the highest oxidation peak was chosen for method optimization. Square wave voltammetry was used to obtain the analytical curve, which showed a linear concentration range from 21.5 to $62.5 \mu\text{mol L}^{-1}$. The developed method presented a detection limit of $5.40 \mu\text{mol L}^{-1}$ and a quantification

limit of 18.03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and was applied to determine CIP in drug samples, demonstrating effectiveness in determining the analyte in these matrices. Based on the results, the preparation and use of biochars for modifying glassy carbon electrodes proved to be an energetically favorable and low-cost alternative for the development of electrochemical sensors.

Key-words: Biomass; Sugarcane bagasse; Carbonaceous (nano)materials; Modified electrodes; Electrochemical properties; Grinding.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diferentes grupos funcionais presentes na superfície do carvão hidrotérmico.....	21
Figura 2 -	Representação da constituição de uma partícula de carvão hidrotérmico	22
Figura 3 -	Representação esquemática em seção transversal do moinho de bolas com esferas e partículas de biocarvão.....	26
Figura 4 -	Estrutura molecular de ciprofloxacino	28
Figura 5 -	Formas iônicas de ciprofloxacino em diferente pH	29
Figura 6 -	Reação de oxidação do ciprofloxacino em pH 6,0	29
Figura 7 -	Representação esquemática da preparação do biocarvão (CHBC) por carbonização hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar a 215 ± 15 °C por 12 h	34
Figura 8 -	Representação esquemática da preparação do biocarvão (TT BC) por tratamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar a 400 e 500 °C, em atmosfera de ar estático, por 0,5 e 1,0 h.....	35
Figura 9 -	Representação esquemática da preparação do biocarvão (PR BC) por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar a 400, 700, 1000 e 1300 °C por 1,0 h.....	35
Figura 10 -	Curvas de TGA do bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões obtidos por (a) carbonização hidrotérmica, (b) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (c) pirólise medidas sob fluxo de ar sintético.....	46
Figura 11 -	Espectros ATR-FTIR do bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões obtidos por (a) carbonização hidrotérmica, (b) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (c) por pirólise	49
Figura 12 -	Espectros Raman dos biocarvões obtidos por (a) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (b) pirólise do bagaço de cana-de-açúcar	52
Figura 13 -	Deconvolução dos espectros Raman na região de 1100 a 1750 cm^{-1} aplicando função de Voigt, dos biocarvões obtidos por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e pirólise do bagaço de cana-de-açúcar: (a) TT BC 400 °C 0,5 h, (b) TT BC 400 °C 1 h, (c) TT BC 500 °C 0,5 h, (d) TT BC 500 °C 1 h, (e) PR BC 700 °C, (f) PR BC 1000 °C e (g) PR BC 1300 °C.....	53

Figura 14 -	Área da banda S determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt	57
Figura 15 -	Posição e largura a meia altura da banda G determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt para os biocarvões	58
Figura 16 -	Áreas das bandas A1 e A2 determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt para os biocarvões	59
Figura 17 -	Difratogramas de raios X do bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões obtidos por (a) carbonização hidrotérmica, (b) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (c) pirólise.....	60
Figura 18 -	Imagens SEM dos biocarvões (a) CH BC, (b) TT BC 500 °C 1h, (c) TT BC 400 °C 1h, (d) PR BC 400 °C, (e) PR BC 700 °C e (f) PR BC 1300 °C	63
Figura 19 -	Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação em solução tampão de PBS 0,2 mol L ⁻¹ (pH 6,0) e ciprofloxacino (100 µmol L ⁻¹ em PBS 0,2 mol L ⁻¹ , pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a + 1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	66
Figura 20 -	Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação em solução de ciprofloxacino (100 µmol L ⁻¹ em PBS 0,2 mol L ⁻¹ , pH 6,0) e para os eletrodos modificados com CH BC, TT BC 500 °C 1 h e PR BC 1300 °C e solução de ciprofloxacino (100 µmol L ⁻¹ em PBS 0,2 mol L ⁻¹ , pH 6,0) em solução tampão PBS 0,2 mol L ⁻¹ (pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a 1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s ⁻¹	67
Figura 21 -	Curvas de TGA obtidas em fluxo de ar sintético para os biocarvões moídos e a amostra TT BC 500 °C 1h como preparada.....	71
Figura 22 -	Espectros XPS de baixa resolução (<i>survey</i>) dos biocarvões (a) TTBC 500°C 1h, (b) 1h 150rpm 20:1, (c) 1,5h 230rpm 35:1, (d) 2h 300rpm 20:1 e (e) 2h 300rpm 50:1	73
Figura 23 -	Espectros de fotoelétrons excitados por raios X, de alta resolução, de (a) C1s-TT BC 500 °C, (b) O1s-TT BC 500 °C, (c) C1s-1h 150 rpm 20:1, (d) O1s-1h 150 rpm 20, (e) C1s-1,5h 230 rpm 35:1, (f) O1s-1,5h 230 rpm 35:1, (g) C1s-2h 300rpm 20:1, (h) O1s-2h 300rpm 20:1, (i) C1s-2h 300rpm 50:1, (j) O1s-2h 300rpm 50:1	74

- Figura 24 -** Espectros de FTIR (A) na região de 4000 a 500 cm^{-1} e (B) indicando a alteração do perfil de linha na região de 1750 a 1490 cm^{-1} por meio das linhas vermelhas que possuem todas a mesma inclinação obtidas a partir do espectro do biocarvão TT BC 500 °C. Para (a) do biocarvão TT BC 500 °C e dos biocarvões moídos (b) 1h 150 rpm 20:1; (c) 1h 150 rpm 50:1; (d) 1h 300 rpm 20:1; (e) 1h 300 rpm 50:1; (f) 1,5h 230 rpm 35:1(2); (g) 1,5h 230 rpm 35:1(1); (h) 2h 150 rpm 20:1; (i) 2h 150 rpm 50:1; (j) 2h 300 rpm 20:1 e (k) 2h 300 rpm 50:178
- Figura 25 -** Espectros Raman na região de 700 a 2000 cm^{-1} para o biocarvão TT BC 500 °C 1 h moído nas condições (a) 2h 300 rpm 50:1, (b) 2h 300 rpm 20:1, (c) 2h 150 rpm 50:1, (d) 1,5h 230 rpm 35:1, (e) 1h 300 rpm 50:1, (f) 1h 300 rpm 20:1, (g) 1h 150 rpm 50:1 e (h) 1h 150 rpm 20:179
- Figura 26 -** Deconvolução dos espectros Raman aplicando função de Voigt na região de 1100 a 1750 cm^{-1} para o biocarvão TT BC 500 °C 1 h moídos nas condições (a) 2h 300 rpm 50:1, (b) 2h 300 rpm 20:1, (c) 2h 150 rpm 50:1, (d) 1,5h 230 rpm 35:1, (e) 1h 300 rpm 50:1, (f) 1h 300 rpm 20:1, (g) 1h 150 rpm 50:1 e (h) 1h 150 rpm 20:180
- Figura 27 -** Área da banda S determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos, aplicando a função de Voigt, para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h).....82
- Figura 28 -** Posição e largura a meia altura da banda G determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h).....84
- Figura 29 -** Áreas das bandas A1 e A2 determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h).....84
- Figura 30 -** Difratogramas de raios X do (a) biocarvão obtido por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 1 h e dos biocarvões moídos (b) 1h 150 rpm 20:1, (c) 1h 150 rpm 50:1, (d) 1h 300 rpm 20:1, (e) 1h 300 rpm 50:1, (f) 1,5h 230 rpm 35:1(2), (g) 1,5h 230 rpm 35:1(1), (h) 2h 150 rpm 20:1, (i) 2h 150 rpm 50:1, (j) 2h 300 rpm 20:1 e (k) 2h 300 rpm 50:186
- Figura 31 -** Imagens SEM dos biocarvões moídos (a) 2 h 300 rpm 50:1, (b) 2 h 300

- rpm 20:1, (c) 1,5 h 230 rpm 35:1, (d) 1h 300 rpm 50:1, (e) 1h 300 rpm 50:1 e 1h 300 rpm 20:187
- Figura 32 -** Histogramas da distribuição de tamanhos das partículas medidos utilizando o software livre ImageJ a partir das imagens SEM para os biocarvões moídos (a) 2 h 300 rpm 50:1, (b) 2 h 300 rpm 20:1, (c) 1,5 h 230 rpm 35:1, (d) 1h 300 rpm 50:1, (e) 1h 300 rpm 50:1 e (f) 1h 300 rpm 20:1. A quantidade de partículas medidas foi registrada dentro de cada figuras, sendo o número variável de partículas em cada histograma devido ao conjunto de imagens SEM obtidas para cada amostra89
- Figura 33 -** Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação e ciprofloxacino ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0), em comparação (a) ao eletrodo modificado com TT BC 500°C 1h e PR BC 1300°C , e para o eletrodo modificado com TT BC 500°C 1h e ciprofloxacino ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0) e eletrodos modificados com o biocarvão (b) 2h300rpm50:1, (c) 2h300rpm20:1, (d) 2h150rpm50:1, (e) 2h150rpm20:1, (f) 1,5h 230rpm 35:1, (g) 1h300rpm50:1, (h) 1h300rpm20:1, (i) 1h150rpm50:1e (j) 1h150rpm20:1 e ciprofloxacino ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} 91
- Figura 34 -** (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado com 2h 300 rpm 20:1 na determinação de ciprofloxacino $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pH. Faixa de potencial: 0,0 a + 1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . (b) Relação entre o pH, a corrente de pico e o potencial de oxidação na detecção de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ciprofloxacino em tampão BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ 96
- Figura 35 -** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado com 2h 300 rpm 20:1 na determinação de ciprofloxacino $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e PBS $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} 97
- Figura 36 -** Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com 2h 300 rpm 20:1 em diferentes concentrações de eletrólito suporte tampão BR (pH 6,0) e concentração de ciprofloxacino

	de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	98
Figura 37 -	Relação entre a intensidade da corrente (μA) de pico e a concentração do eletrólito suporte (tampão BR) em pH 6,0 usando concentração de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ciprofloxacino. Voltamogramas cíclicos medidos na faixa de potencial entre 0,0 a + 1,4 V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}	98
Figura 38 -	Voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes concentrações (0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 g L^{-1}) das suspensões modificadoras do eletrodo de carbono vítreo contendo biocarvão moído (2h 300 rpm 20:1). A concentração de ciprofloxacino foi de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em solução tampão BR 0,01 mol L^{-1} (pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1}	99
Figura 39 -	Superfícies de resposta obtidas a partir da matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) para (a) F x Ap, (b) F x Os e (c) Ps x Ap	104
Figura 40 -	Superfícies de resposta obtidas a partir da matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de onda quadrada para (a) F x Ap, (b) F x Os e (c) Ps x Ap	105
Figura 41 -	(a) Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada para diferentes concentrações de ciprofloxacino (21,5, 27,0, 32,3, 37,4, 42,5, 47,6, 57,6, 62,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$); (b) corrente de pico anódico versus concentração de ciprofloxacino. Faixa de potencial: +0,6 a +1,6 V. Amplitude de pulso: 175 mV. Potencial de step: 21 mV. Frequência: 15 Hz	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Percentual médio de massa recuperada (rendimento) em comparação a massa de precursor inicialmente adicionada nos reatores para as diferentes metodologias de preparo do biocarvão a partir de bagaço de cana-de-açúcar	41
Tabela 2 -	Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) do bagaço de cana-de-açúcar, dos biocarvões preparados por carbonização hidrotérmica, por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e por pirólise a partir do bagaço de cana-de-açúcar	43
Tabela 3 -	Razões I_D/I_G calculadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando função de Voigt	55
Tabela 4 -	Tamanho de cristalito dos biocarvões calculados pela Equação proposta por Ferrari; Robertson (2000)	56
Tabela 5 -	Propriedades texturais para os biocarvões obtidas a partir das isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C	62
Tabela 6 -	Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) do biocarvão preparado por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 1 h e dos biocarvões moídos em diferentes condições	70
Tabela 7 -	Fração atômica dos elementos constituintes da amostra TT BC 500 °C 1h antes e após as moagens: carbono (C_{1s}), oxigênio (O_{1s}), silício (Si_{2p}) e potássio (K_{2p})	72
Tabela 8 -	Frações relativas dos componentes em C_{1s} obtidas após deconvolução dos espectros XPS de alta resolução	75
Tabela 9 -	Frações relativas dos componentes em O_{1s} obtidas após deconvolução dos espectros XPS de alta resolução	76
Tabela 10 -	Razões I_D/I_G calculadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos, aplicando função de Voigt, para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h)	81
Tabela 11 -	Tamanho de cristalito para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h) calculados pela Equação proposta por	83
Tabela 12 -	Corrente de pico anódico e potencial de oxidação de ciprofloxacino nos eletrodos modificados com os biocarvões moídos	93

Tabela 13 -	Triagem inicial em busca das melhores condições para otimização dos parâmetros das técnicas de voltametria de pulso diferencial e onda quadrada	100
Tabela 14 -	Matriz de Doehlert para otimização da amplitude de pulso, tempo de pulso e velocidade de varredura da técnica voltametria de pulso diferencial	101
Tabela 15 -	Matriz de Doehlert para otimização da amplitude de pulso, do potencial de step e da frequência da técnica de voltametria de onda quadrada.....	102
Tabela 16 -	Resultados da análise de variância (ANOVA) para a matriz de Doehlert obtida para a otimização da técnica SWV	102
Tabela 17 -	Resultados da análise de variância (ANOVA) para as medidas realizadas por DPV	103
Tabela 18 -	Comparação dos parâmetros analíticos obtidos por outros métodos reportados na literatura para a determinação de ciprofloxacino	108
Tabela 19 -	Quantidade de ciprofloxacino determinada nas amostras de medicamentos de ciprofloxacino 1 e 2.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1h 150 rpm 20:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 1h com velocidade de rotação de 150 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 20:1
2h 150 rpm 20:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 2h com velocidade de rotação de 150 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 20:1
1h 150 rpm 50:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 1h com velocidade de rotação de 150 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 50:1
2h 150 rpm 50:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 2h com velocidade de rotação de 150 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 50:1
1,5h 230 rpm 35:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 1,5h com velocidade de rotação de 230 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 35:1
1h 300 rpm 20:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 1h com velocidade de rotação de 300 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 20:1
2h 300 rpm 20:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 2h com velocidade de rotação de 300 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 20:1
1h 300 rpm 50:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 1h com velocidade de rotação de 300 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 50:1
2h 300 rpm 50:1	Biocarvão TT BC 500 °C 1 moído por 2h com velocidade de rotação de 300 rpm e razão de massa de esferas : massa de biocarvão 50:1

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AP	Amplitude de pulso
ATR	Reflectância total atenuada
BC	Bagaço de cana-de-açúcar
BET	Brunauer- Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BR	Tampão Britton-Robinson
CHBC	Biocarvão preparados por carbonização hidrotérmico
CIP	Ciprofloxacino
CPE	Eletrodo de pasta de carbono
DMF	N, N-dimetilformamida

DPV	Voltametria de pulso diferencial
DRX	Difração de raios X
F	Frequência
fMWCNT	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados
FTIR	Espectroscopias no infravermelho com transformada de Fourier
GCE	Eletrodo de carbono vítreo
GRGO	Óxido de grafeno reduzido
I _{pa}	Corrente de pico anódico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LaMFA	Laboratório de Materiais Funcionais Avançados
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
<i>MOF</i>	<i>Metal-organic framework</i>
N-prGO	óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio
PANI	Poli(anilina)
PBS	Tampão fosfato salino
PR BC 1000 °C	Biocarvão preparado por pirólise a 1000 °C
PR BC 1300 °C	Biocarvão preparado por pirólise a 1300 °C
PR BC 400 °C	Biocarvão preparado por pirólise a 400 °C
PR BC 700 °C	Biocarvão preparado por pirólise a 700 °C
Ps	Potencial de step
S _{BET}	Área superficial específica determinada pelo método BET
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SPCE	Eletrodo de carbono impresso
SWV	Voltametria de onda quadrada
TGA	Análise termogravimétrica
TP	Tempo de pulso
TT BC 400 °C 0,5 h	Biocarvão preparado por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 400 °C por 0,5h
TT BC 400 °C 1 h	Biocarvão preparado por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 400 °C por 1h

TT BC 500 °C 0,5 h Biocarvão preparado por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 0,5h

TT BC 500 °C 1 h Biocarvão preparado por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 1h

UEL Universidade Estadual de Londrina

V_c Velocidade de varredura

VC Voltametria cíclica

XPS Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

β-CD β-ciclodextrina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Metodologias de preparação de materiais carbonáceos a partir de biomassas lignocelulósicas.....	20
1.2	Propriedades dos biocarvões que os tornam candidatos a materiais ativos para aplicação em sensores eletroquímicos	23
1.3	Controle do tamanho das partículas de biocarvões por moagem.....	25
1.4	Determinação eletroanalítica de Ciprofloxacino.....	27
2	OBJETIVOS.....	32
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.1	Pré-tratamento do bagaço de cana-de-açúcar.....	33
3.2	Preparação do carvão hidrotérmico.....	33
3.3	Preparação do biocarvão por Tratamento térmico em atmosfera estática de ar.....	34
3.4	Preparação do biocarvão pirolítico	35
3.5	Moagem.....	36
3.6	Caracterizações físico-químicas.....	36
3.6.1	Análise elementar CHNS	36
3.6.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	36
3.6.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	37
3.6.4	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
3.6.5	Espectroscopia Raman	37
3.6.6	Difração de Raios X (DRX).....	37
3.6.7	Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	38
3.6.8	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C	38
3.7	Medidas eletroquímicas e desenvolvimento do método analítico	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	Rendimentos mássicos dos biocarvões preparados pelas diferentes metodologias	41
4.2	Caracterizações físico-químicas dos biocarvões.....	43

4.3	Avaliação da modificação do eletrodo de carbono vítreo para detecção de Ciprofloxacino com os biocarvões PR BC 1300, TT BC 500 °C 1 h e CH BC	66
4.4	Caracterização físico-química dos biocarvões obtidos por moagem.....	69
4.5	Avaliação dos biocarvões obtidos pela moagem na modificação do eletrodo de carbono vítreo para detecção de Ciprofloxacino	91
4.6	Estudo do efeito do pH na corrente de pico para determinação de ciprofloxacino	94
4.7	Estudo do tipo e concentração do eletrólito suporte.....	97
4.8	Estudo da quantidade de biocarvão na suspensão modificadora do eletrodo de carbono vítreo.....	99
4.9	Otimização dos parâmetros operacionais das técnicas voltamétricas para determinação de ciprofloxacino.....	100
4.10	Determinação de curva e parâmetros analíticos	106
4.11	Aplicação na determinação da concentração de ciprofloxacino em amostras de medicamentos.....	109
5	CONCLUSÃO	111
	REFERÊNCIAS.....	113

1 INTRODUÇÃO

Biocarvões são materiais carbonáceos que podem ser preparados utilizando diferentes matérias-primas precursoras tais como, biomassas lignocelulósicas, resíduos de origem animal, lodo de esgoto, dentre outros (Chaubey et al., 2024; Raczkiewicz et al., 2024). Na literatura, estão estabelecidos diferentes métodos de preparo de biocarvões, tais como, a carbonização hidrotérmica e a pirólise, os quais resultam em materiais carbonáceos com distintas propriedades físico-químicas (Behnam; Firouzi, 2023; Chaubey et al., 2024; Rawat et al., 2023; Sevilla; Fuertes, 2009; Unur, 2013). Devido a seu potencial de redução de custos de produção, um método de preparo de biocarvões tem sido explorando atualmente: o tratamento térmico de biomassa seca em temperaturas moderadas (300 a 600 °C), sob atmosfera estática de ar. Tal método consiste em adicionar a biomassa em um reator fechado que possibilite o controle da quantidade de oxigênio presente no meio reacional (Da Silva et al., 2024; Ouyang et al., 2013; Xue et al., 2015; Xue et al., 2018).

A matéria-prima precursora empregada no preparo dos biocarvões é de suma importância. Além do carbono, outros elementos podem estar presentes em sua composição. Adicionalmente, o método de preparo utilizado é determinante para o controle das propriedades do biocarvão, pois métodos distintos possibilitam propriedades e características particulares ao material. Assim, tanto o método de carbonização quanto o precursor conferem propriedades específicas para o biocarvão e, conseqüentemente, podem determinar suas aplicações (Cha et al., 2016; Rawat et al., 2023).

Os biocarvões têm sido utilizados em remediação ambiental, no tratamento de água, no condicionamento de solos, no sequestro de carbono, bem como no preparo de eletrodos para sensores eletroquímicos, supercapacitores, fotocatalisadores, dentre outros (Behnam; Firouzi, 2023; Chaubey et al., 2024). Além disso, os biocarvões têm sido estudados e aplicados em dispositivos eletroquímicos por apresentarem condutividade elétrica, elevada área superficial específica e elevado volume de poros, que favorecem o transporte de elétrons (Chaubey et al., 2024; Liu et al., 2024).

Nosso grupo de pesquisa, o Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA), tem estudado os biocarvões para diferentes aplicações tais como, condicionador de solo (Melo et al., 2017), supercapacitores (Vieira et al., 2025), para adsorção de contaminantes em água (Da Silva et al., 2024; Nogueira et al., 2024; Vieira et al., 2020), dentre outros (Dos Santos et al., 2022; Laranja et al., 2022). Esta Dissertação está inserida no contexto do preparo de materiais carbonáceos por diferentes metodologias e na respectiva aplicação para modificação

de eletrodos visando o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Apesar dos avanços alcançados no desenvolvimento sensores eletroquímicos baseados em biocarvões (De Oliveira et al., 2017; Song et al., 2019; Zheng; Yu; Fu, 2023; Zheng et al., 2025), ainda são escassos os estudos que avaliam de forma sistemática o efeito do método de preparação, bem como da estrutura, composição e tamanho de partícula desses materiais sobre seu desempenho eletroanalítico. Além disso, do nosso conhecimento, a aplicação de (nano)biocarvões obtidos a partir de bagaço de cana-de-açúcar para a detecção de ciprofloxacino (CIP) não foi explorada. Nesse contexto, a presente Dissertação visa preencher essa lacuna, estabelecendo correlações entre as propriedades físico-químicas dos biocarvões obtidos e seu desempenho como modificadores de eletrodos de carbono vítreo.

Nesta Dissertação os biocarvões foram preparados a partir de bagaço de cana-de-açúcar por carbonização hidrotérmica, tratamento térmico em atmosfera estática de ar e pirólise. Foram realizadas caracterizações físico-químicas no tocante a composição, estrutura, morfologia, tamanho de partícula e textura dos biocarvões. Após testes iniciais, a amostra com melhor desempenho eletroquímico foi moída em moinho de bolas de alta energia em diferentes condições, sendo esses novos biocarvões caracterizados da mesma forma que as amostras precursoras. Ao final da Dissertação, propõe-se o desenvolvimento de um método eletroanalítico para determinação de CIP, aplicando-o na determinação deste analito em amostras de medicamentos.

1.1 METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

Os biocarvões estudados nesta Dissertação serão obtidos a partir da carbonização hidrotérmica, pirólise e tratamento térmico em atmosfera estática de ar. Embora, em todos esses métodos, a biomassa precursora seja submetida a tratamentos térmicos, as reações de formação dos produtos são distintas, resultando na obtenção de produtos diferentes.

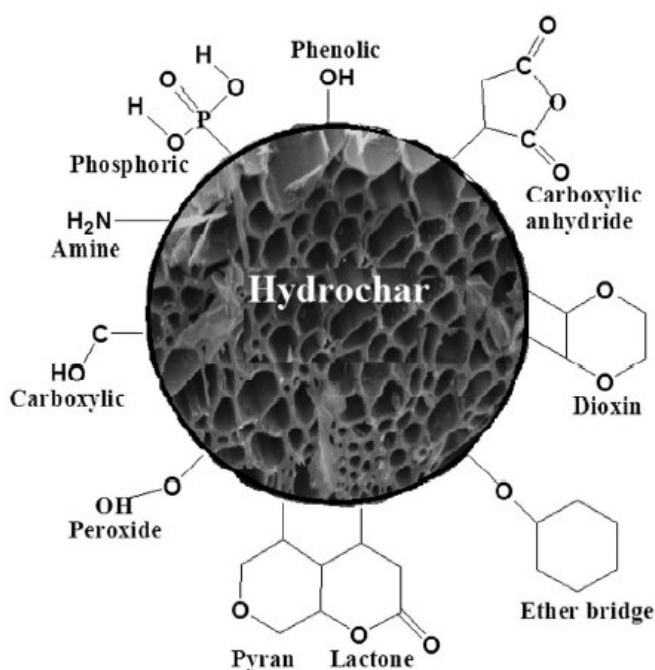
O método de carbonização hidrotérmica consiste em realizar tratamento térmico da matéria-prima, dispersa em água, em reator fechado, com teor de oxigênio limitado e sob pressão autogerada, em temperaturas entre 180 e 350 °C (Khan et al., 2019; Sevilla; Fuertes, 2009; Tu et al., 2019). O tempo de residência do processo, geralmente varia entre 0,5 e 24 h (Fakudze; Chen, 2023; Khan et al., 2019; Sevilla; Fuertes, 2009; Spagnuolo et al., 2023; Tu et al., 2019). Os precursores utilizados são bastante diversos, incluindo biomoléculas tais como celulose e sacarídeos, ou mesmo biomassas advindas de resíduos agrícolas: bagaço e vinhaça

de cana-de-açúcar (Dos Santos et al., 2022; Melo et al., 2017), casca de coco (Tu et al., 2019), mesocarpo de babaçu (Costa et al., 2021), casca de frutas (Ferlazzo et al., 2023), sabugo e talo de milho (Pavkov et al., 2022), entre outros.

As reações envolvidas na carbonização hidrotérmica utilizando biomassas lignocelulósicas são hidrólise, desidratação e descarboxilação dos biopolímeros presentes, seguida da policondensação, polimerização e aromatização, resultando nos carvões hidrotérmicos (Khan et al., 2019; Sevilla; Fuertes, 2009; Wei et al., 2024). O carvão hidrotérmico obtido apresenta, em sua superfície, grupos funcionais contendo oxigênio, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, ésteres, entre outros. Além disso, a depender da composição do precursor ou do meio reacional, devido à adição de aditivos, a superfície também pode conter grupos aminas e amidas, fosfato etc. (Figura 1). Sevilla e Fuertes (2009) propuseram que, a região interna das partículas de carvão hidrotérmico possui grupos funcionais oxigenados menos reativos, apresentando perfil mais hidrofóbico, enquanto a superfície, apresenta perfil mais hidrofílico (Figura 2).

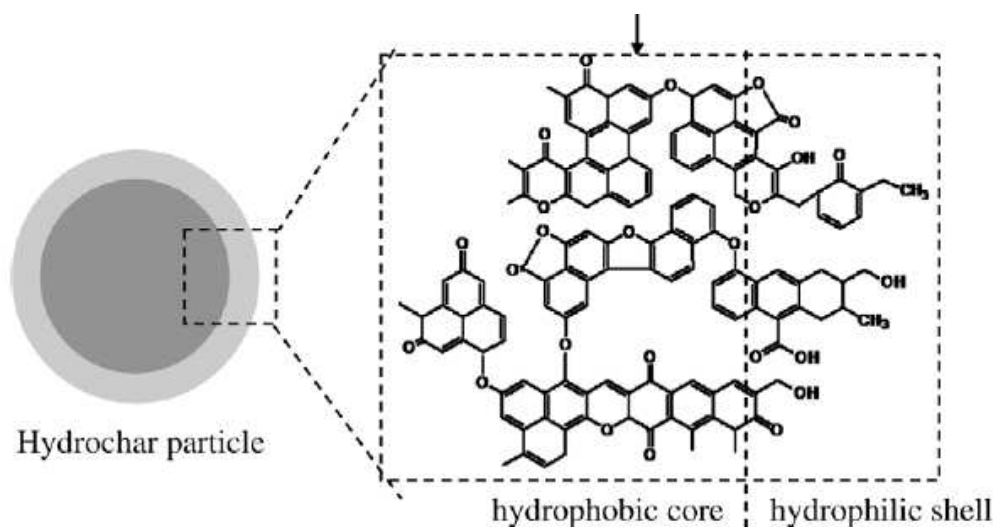
A partir das características desse método de preparo, espera-se que os biocarvões hidrotérmicos apresentem elevada densidade de grupos funcionais, quantidade moderada de carbono, baixo grau de ordenamento estrutural, fração moderada de compostos aromáticos e baixa área de superfície específica (Ercan et al., 2023; Khan et al., 2019; Yang et al., 2023)

Figura 1 - Diferentes grupos funcionais presentes na superfície do carvão hidrotérmico.



Fonte: SHARMA et al. (2020).

Figura 2 – Representação da composição de uma partícula de carvão hidrotérmico.



Fonte: Sevilla e Fuertes, 2009.

A pirólise pode ser definida como um método de tratamento térmico de biomassa lignocelulósicas em atmosfera ou fluxo de gás inerte (ex: nitrogênio ou argônio), possibilitando sua conversão em carvão pirolítico (fase sólida), gases e bio-óleo (Ma et al., 2025; Wang et al., 2022). A temperatura de tratamento do precursor geralmente varia entre, 400 e 700 °C, sendo este o parâmetro reacional mais importante para definir os produtos de degradação que levarão à formação do carvão pirolítico (Ma et al., 2025). O tempo de permanência pode variar, entre 0,5 e 2 h.

No mecanismo de formação desses biocarvões, inicialmente o precursor é decomposto em intermediários, tais como, compostos aromáticos, furfurais e levoglucosanas, dependendo da composição do precursor. Para biomassas lignocelulósicas, a decomposição de celulose gera como intermediário levoglucosanas, enquanto a hemicelulose origina furfurais e, no caso de lignina podem ser formados compostos aromáticos (Wang et al., 2018). Com o decorrer da reação, os compostos intermediários serão decompostos continuamente, levando à formação de grandes domínios aromáticos com muitos defeitos estruturais (Chen et al., 2024; Wang et al., 2018).

Esses biocarvões apresentam baixa densidade de grupos funcionais, composição majoritariamente de carbono, baixo grau de ordenamento estrutural, elevado caráter aromático e área superficial bastante variável a depender da matéria-prima utilizada e da temperatura de tratamento (Ercan et al., 2023; Ma et al., 2025; Yang et al., 2023).

Os biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar possuem mecanismo de formação semelhante a pirólise. No entanto, a presença de oxigênio no meio

possibilita a oxidação branda da biomassa e dos compostos intermediários gerados, resultando em materiais com características distintas daquelas obtidas pelas metodologias supramencionadas. A temperatura do tratamento térmico pode variar entre 300 e 600 °C, com tempo reacional entre 0,5 e 2 h (da Silva et al., 2024; Xue et al., 2015; Xue et al., 2016). Nesses biocarvões a presença de grupos funcionais é moderada, com grande quantidade de carbono, baixo grau de ordenamento estrutural, elevado caráter aromático e área superficial bastante variável a depender da matéria-prima utilizada (Fu et al., 2023).

1.2 PROPRIEDADES DOS BIOCARVÕES QUE OS TORNAM CANDIDATOS A MATERIAIS ATIVOS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS

Materiais carbonáceos aplicados em sensores eletroquímicos, são estudados com o objetivo de melhorar a capacidade de detecção de um analito, tanto por meio da modificação de eletrodos com os biocarvões, quanto pela construção de um novo eletrodo, como, por exemplo, os eletrodos de pasta (Chacón et al., 2017; Dong et al., 2018; Li et al., 2022).

As propriedades intrínsecas dos biocarvões os tornam altamente eficientes para aplicações em sensores, destacando-se pela predominância de átomos de carbonos com hibridização sp^2 , o que possibilita a condutividade elétrica. Adicionalmente, sua elevada área superficial específica e porosidade facilitam a adsorção de espécies químicas, enquanto suas propriedades eletroativas promovem a transferência eficiente de elétrons em reações de oxidação e redução. De forma sinérgica, essas características potencializam a aplicação de biocarvões no desenvolvimento de sensores eletroquímicos (Chacón et al., 2017; Dong et al., 2018; Li et al., 2022).

Os biocarvões apresentam baixo grau de ordenamento estrutural, e suas propriedades eletrônicas são reguladas pelas porções de carbono com hibridização do tipo sp^2 , enquanto suas propriedades mecânicas dependem da fração de carbono com hibridização sp^3 . Isso ocorre porque, no carbono sp^2 , a diferença de energia entre os orbitais π e π^* é menor do que a diferença de energias dos orbitais σ - σ^* nas ligações sp^3 , o que possibilita a mobilidade dos elétrons entre orbitais π e π^* . O aumento da fração de carbonos sp^2 na matriz carbonácea aumenta o número de orbitais π no sistema e, conseqüentemente, aumenta a densidade de estados eletrônicos. Por outro lado, a redução de carbonos sp^2 , resulta no aumento de estados eletrônicos mais localizados e, naturalmente, à redução da mobilidade eletrônica (Laurila; Sainio; Caro, 2017).

O estudo realizado por Kalinke et al (2016) descreveu o desenvolvimento de um eletrodo de pasta modificado com biocarvão para a detecção de paraquate. Os autores relatam

que a modificação do eletrodo com biocarvão resultou em aumento do desempenho analítico do sensor quando comparado ao eletrodo não modificado, efeito atribuído à presença de grupos funcionais oxigenados no biocarvão, os quais interagem com os cátions da molécula.

Oliveira et al. (2017) desenvolveram um eletrodo de pasta modificado com biocarvão ativado para pré-concentração e determinação de parationa metílica. O eletrodo foi preparado com grafite, óleo mineral e biocarvão ativado, sendo a mistura contendo apenas de grafite e óleo mineral, utilizado como eletrodo sem modificação. Os autores pontuaram que, o eletrodo após a modificação com o biocarvão foi mais eficiente para pré-concentração do analito. O dispositivo apresentou linearidade e sensibilidade comparáveis as de outros métodos encontradas na literatura para determinação de parationa metílica.

Espro et al. (2021) prepararam carvões hidrotérmicos a partir de cascas de laranja em diferentes temperaturas (180, 210, 240, 270 e 300 °C). Foram desenvolvidos eletrodos modificados para NO₂ em ar e dopamina em meio aquoso. Para a detecção de NO₂, o eletrodo foi preparado imprimindo uma pasta modificada com os carvões hidrotérmicos sobre uma placa de alumina. A determinação de dopamina foi feita com a modificação de um eletrodo de carbono serigrafado comercial (DropSens), por meio da impressão da pasta contendo o carvão hidrotérmico na superfície do eletrodo de trabalho. Os autores relataram que para as duas aplicações, os eletrodos modificados com o carvão hidrotérmico preparado a 300 °C apresentaram maior sensibilidade.

Durai, Gopalakrishnan e Badhulika (2021) prepararam carvão hidrotérmico a partir de cascas de bolotas a 180 °C, seguido de ativação química com ácido sulfúrico a 800 °C. Foi relatada a modificação de um eletrodo de carbono vítreo com o carvão ativado, empregado para a detecção de glutathione. Os autores relataram que o eletrodo modificado apresentou maior sensibilidade para o analito, evidenciada pelo aumentando da intensidade do sinal analítico.

Zheng et al. (2025) prepararam biocarvões ativados a partir de palha de soja por pirólise em diferentes temperaturas (500 e 900 °C), utilizando os agentes de ativação KOH e ZnCl₂. Foi realizada a modificação de um eletrodo de carbono vítreo com os biocarvões preparados suspensos em etanol. O eletrodo modificado foi aplicado para detecção de CIP em água, sendo relatado excelente desempenho para a detecção do analito, atribuindo a performance a elevada área superficial e a estrutura mesoporosa obtida pela ativação.

A utilização de biocarvões em menores escalas de tamanho de partículas, como, a nanométrica, para a modificação de eletrodos pode proporcionar vantagens adicionais relacionadas à interação eletrodo-analito na interface. Em comparação aos biocarvões em escala micrométrica, os biocarvões nanométricos têm maior área superficial o que favorece o

transporte de elétrons na detecção e proporciona maior número de sítios ativos para a adsorção das moléculas de interesse (Dong et al., 2018).

1.3 CONTROLE DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DE BIOCARVÕES POR MOAGEM

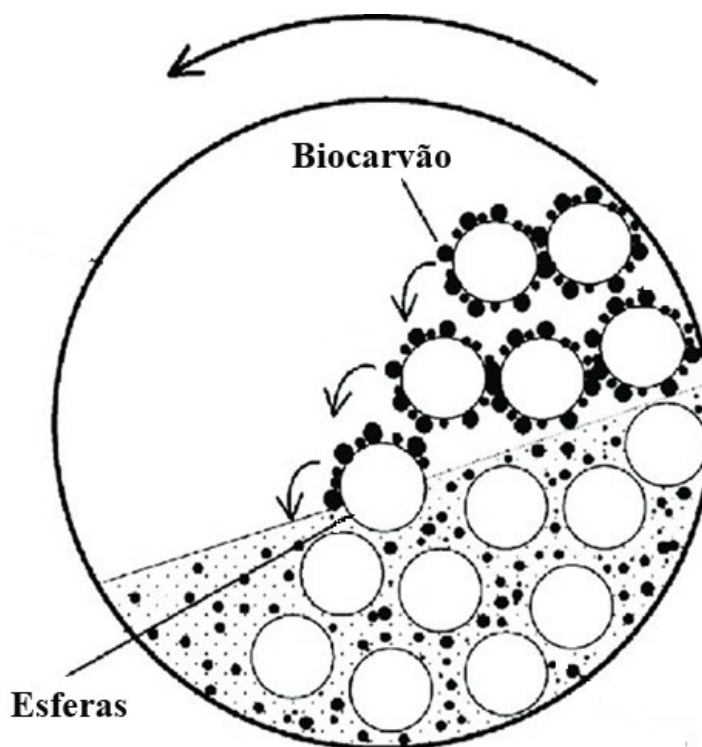
A moagem em moinho de bolas de alta energia é um método *top-down* que possibilita, por ação mecânica, a diminuição do tamanho das partículas de materiais, como os biocarvões, para escala ultrafina, ou nanométrica (Lyu et al., 2018; Naghdi et al., 2017; Zhang et al., 2022). Na Figura 3 está apresentado um esquema em corte transversal do processo do moinho de bolas. Na literatura, podem ser encontrados trabalhos que consideram nanomateriais, aqueles com tamanho de partícula menor ou igual a 100 nm (Ashraf; Karahan, 2024; Ramanayaka et al., 2020). Suas propriedades físico-químicas são distintas e/ou intensificadas quando comparadas àquelas dos materiais que possuem partículas de maior tamanho, denominados materiais *bulk* ou sólido estendido (Ashraf; Karahan, 2024). Contudo, mais recentemente, a definição de nanomateriais está atrelada a funcionalidade, uma vez que, para determinadas aplicações, tamanhos muito reduzidos podem ser proibitivos devido aos efeitos tóxicos. Desta forma, sistemas nanométricos têm sido considerados aqueles que apresentam intensificação de propriedades ou novas propriedades advindas da redução de tamanho, mesmo que em escala “submícron” (Miernicki et al., 2019).

A moagem de biocarvões pode promover a redução do tamanho de suas partículas, resultando em nanomateriais denominados nanobiocarvões (Jiang et al., 2023; Lyu et al., 2018; Ma et al., 2023). Os parâmetros da moagem em moinho de bolas, tais como tempo, velocidade de rotação e a proporção entre esferas e biocarvão são determinantes para a definição das características estruturais, morfológicas e de tamanho das partículas dos biocarvões (Mahfoz et al., 2025).

O tempo de moagem é responsável pelo aumento do grau de fragmentação e esfoliação das partículas, e quando controlado pode conferir características favoráveis, com o aumento de área superficial. No entanto, tempos excessivos de moagem, resultam maior desordem estrutural, aumento na quantidade de defeitos, podendo ainda causar a aglomeração das partículas. A velocidade de rotação, por sua vez, é responsável pelo controle do tamanho das partículas e o grau de esfoliação, por estar atrelada à energia de colisão das esferas com o biocarvão. Em velocidades altas, ocorre a aceleração da esfoliação e diminuição do tamanho das partículas, embora possa aumentar a quantidade de defeitos. A proporção entre massa de esferas e do biocarvão controla a intensidade dos impactos mecânicos durante o processo de

moagem, e deve ser equilibrada a fim de evitar contaminação pelos elementos constituintes das esferas e/ou vaso de moagem, bem como a aglomeração de partículas (Mahfoz et al., 2025).

Figura 3 - Representação esquemática em seção transversal do moinho de bolas com esferas e partículas de biocarvão.



Fonte: Adaptado de Shin et al. (2013).

Os nanobiocarvões são materiais carbonáceos sem um limite de tamanho definido, embora alguns autores os considerem como partículas com tamanho menor do que 220 nm (Dong et al., 2018). Em comparação com os materiais não submetidos à moagem, os nanobiocarvões apresentam maiores áreas superficiais específicas e, consequentemente, maior quantidade de grupos funcionais superficiais (Jiang et al., 2023; Lyu et al., 2018; Ma et al., 2023; Ramanayaka et al., 2020).

Naghdi et al. (2017) preparam nanobiocarvões a partir de biocarvão de madeira de pinheiro utilizando um moinho de bolas planetário (PM100; Retsch Corporation), jarro de aço inoxidável de 500 mL e esferas de aço inoxidável de 2,4 mm de diâmetro. Foi feito um planejamento experimental para otimização das condições, com foco em obter nanopartículas em curto tempo e com menor gasto energético. As condições ótimas para obter as menores partículas, com tamanho entre 30 e 80 nm, foram tempo de moagem de 1,6 h, velocidade de rotação de 575 rpm e a razão massa das esferas/ massa do biocarvão de 4,5 g/g.

Ng et. al.(2022) prepararam biocarvão a partir de cachos de frutos de dendê por pirólise a 500 °C por 25 min em atmosfera de nitrogênio. O biocarvão foi inicialmente moído em liquidificador comercial e o tamanho obtido foi de 331 nm aproximadamente. Para moagem foi utilizado moinho de bolas de alta energia SPEX 8000D (Metuchen, NJ, USA), com jarros e esferas de aço inoxidável. As moagens foram realizadas a velocidade de rotação fixa, de 1725 rpm e massa fixas de esferas e biocarvão, sendo, respectivamente, de 50 e 5 g. Para os experimentos foram variados o tamanho das esferas (de 2,5 e 11 mm de diâmetro) sendo moagens realizadas com esferas do mesmo tamanho e com tamanhos mistos. Os autores relataram que a moagem com esferas de tamanhos mistos foi o ideal para obtenção de menores tamanhos de partícula. A comparação foi realizada após 60 minutos de moagem. A amostra processada com esferas mistas apresentou tamanho médio de 77 nm, enquanto a moída com esferas de 2,4 mm de diâmetro apresentou 232 nm. Por outro lado, a amostra moída com esferas de 11 mm exibiu uma distribuição bimodal, com uma fração majoritária de 350 nm e uma menor de 72 nm.

Nan et al. (2024) preparam um biocarvão a partir de palha de milho por pirólise a 900 °C, em atmosfera de nitrogênio, por 2h. O diâmetro e o material das esferas não foram especificados. Os autores avaliaram diferentes tempos de moagem (5, 30, 60 e 120 min), obtendo menores tamanhos de partícula com o aumento do tempo. Na análise granulométrica, por difração a laser, os parâmetros D10, D50 e D90 que definem os diâmetros nos quais 10, 50 e 90% da amostra apresenta partículas de tamanho menores ou iguais a esse valor, conforme a distribuição acumulada de tamanho foram determinados. Antes da moagem, os valores por percentil eram D10: 17,4 µm, D50: 73,4 µm e D90: 196 µm. Após 120 min de moagem, esses valores reduziram para D10: 1,81 µm, D50: 7,85 µm e D90: 61,2 µm. Neste trabalho, os autores empregaram os biocarvões preparados para processos de adsorção.

Mao et al.(2022) prepararam um carvão pirolítico a partir de bagaço de cana-de-açúcar por pirólise a 900 °C, em atmosfera de nitrogênio, por 2 h. O biocarvão foi moído em moinho de bolas por 12 h, apresentado tamanho médio de partículas de 86,7 nm e aplicado no desenvolvimento de eletrodos molecularmente impressos.

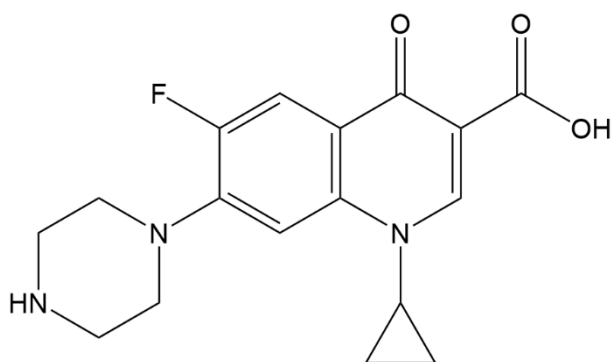
1.4 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE CIPROFLOXACINO

Nesta Dissertação foi selecionada a molécula de ciprofloxacino [ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-piperazin-1-ilquinolina-3-carboxílico] (Figura 4) como analito para os estudos de modificação do eletrodo de carbono vítreo com biocarvões. O CIP é um poluente emergente

pertence ao grupo das fluoroquinolonas, sendo utilizado como antibiótico para o tratamento de infecções em humanos e animais (Crapnell; Adarakatti; Banks, 2023; Liang et al., 2025; Shepa et al., 2025). Estudos recentes relatam a presença de CIP em diferentes matrizes ambientais, como em água de rios, esgotos e solos, podendo causar efeitos ecotoxicológicos nesses ecossistemas. Isso ocorre porque grande parte do CIP ingerido, aproximadamente 75%, não é metabolizado sendo excretado por meio das fezes e urina (Crapnell; Adarakatti; Banks, 2023; Shepa et al., 2025). Essa contaminação não se limita ao uso humano, estendendo-se ao uso em animais, sendo os resíduos agropecuários contribuintes importantes para a contaminação das diferentes matrizes (Liang et al., 2025).

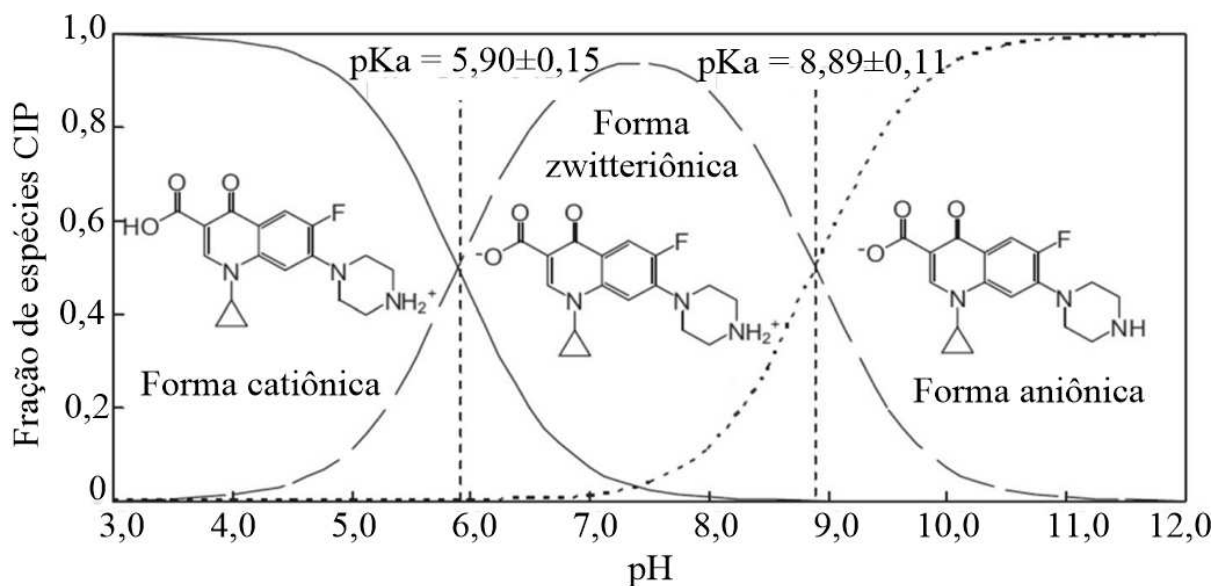
Para detecção de CIP, os métodos tradicionais utilizados, como os cromatográficos (HPLC, CG, entre outros), exigem equipamentos de alta complexidade e de elevado custo. Mediante isso, torna-se necessária a criação de outros métodos de detecção e quantificação de CIP. O desenvolvimento de um método eletroquímico para o monitoramento de CIP busca, além da minimização dos processos de detecção e quantificação, a utilização de sistemas de menor complexidade e de menor custo. Esses sensores podem ser aplicados em monitoramento ambiental, bem como no controle de qualidade de medicamentos (Crapnell; Adarakatti; Banks, 2023; Shepa et al., 2025; Zheng et al., 2025).

Figura 4 – Estrutura molecular de ciprofloxacino.



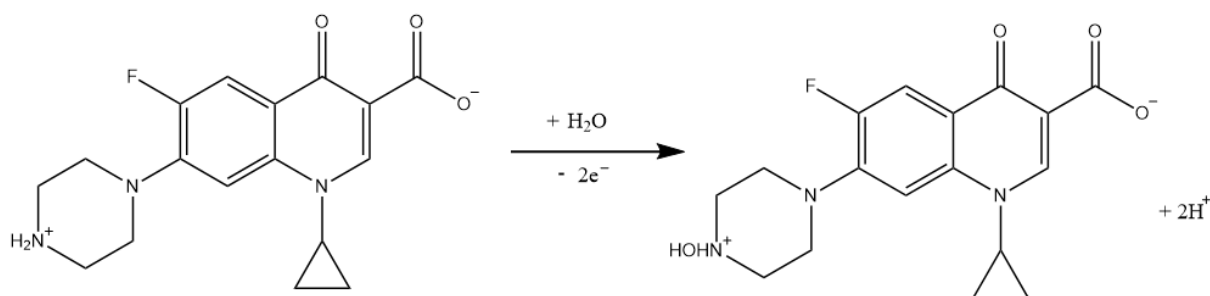
Fonte: O autor, 2025.

As formas iônicas da molécula de CIP é influenciada pelo pH do meio (Figura 5), podendo ser encontrada em três diferentes formas: (I) em pH abaixo de 5,90, predomina a forma catiônica, com um grupo amina protonado; (II) entre pH 5,9 e 8,89 encontra-se na forma zwitteriônica, apresentando o grupo amina protonado e o grupo ácido carboxílico desprotonado, e (III) acima de pH 8,89 observa-se a forma aniônica com, o grupo ácido carboxílico desprotonado (Crapnell; Adarakatti; Banks, 2023; Shepa et al., 2025).

Figura 5 – Formas iônicas de ciprofloxacino em diferente pH.

Fonte: Adaptado de Sharifpour et al. (2020).

Em pH 6,0 o mecanismo de oxidação do CIP segue a reação apresentada na Figura 6. Com a aplicação do potencial, ocorre a oxidação envolvendo a perda de dois elétrons em meio aquoso, levando a formação de uma espécie N-hidroxiamônio a partir da amina terciária do anel piperazínico. Nesse processo, a molécula mantém a estrutura zwitteriônica com o nitrogênio carregado positivamente e o grupo carboxilato negativamente (Crapnell; Adarakatti; Banks, 2023; Shepa et al., 2025).

Figura 6 – Reação de oxidação do ciprofloxacino em pH 6,0.

Fonte: Adaptado de Shepa et al. (2025).

No trabalho realizado por Faria et al. (2019) foi desenvolvido método eletroanalítico para a determinação de CIP, utilizando voltametria de onda quadrada (SWV), aplicado a medicamentos (amostras de comprimidos) e a amostras de leite. Para as medidas, foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo modificado com de óxido de grafeno comercial reduzido

quimicamente (GRGO). Observou-se um pico de oxidação irreversível em +1,10 V vs Ag/AgCl, em tampão Britton-Robinson (pH 6,0), sendo relatado aumento do sinal analítico do eletrodo modificado em comparação ao eletrodo sem modificação.

Garrido et al. (2017) reportaram a determinação de CIP por um método eletroanalítico baseado na modificação de um eletrodo GCE com filme composto por poli(anilina) (PANI), β -ciclodextrina (β -CD) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (fMWCNT). As medidas eletroquímicas foram realizadas por VC, utilizando tampão fosfato como eletrólito suporte (pH 6,0). Foi observado um processo de oxidação irreversível, obtendo o pico de oxidação em aproximadamente +0,93 V vs Ag/AgCl. O método foi aplicado à análise de amostras de esgoto contaminado com CIP, empregando o método de adição e recuperação.

Shepa et al. (2025) desenvolveram um método analítico para determinação de CIP baseado na modificação de um eletrodo de carbono impresso (SPCE) com uma estrutura metal-orgânica (*metal-organic framework, MOF*) modificada com níquel (GaTCPP(Ni)) e utilizando Nafion[®] na formação do filme modificador, resultando no eletrodo GaTCPP(Ni)-Nafion[®]/SPCE. Os autores relataram que o MOF preparado apresenta estrutura cristalina ortorrômbica e que, mesmo após a modificação com Ni, manteve a fase cristalina. A área superficial observada foi menor do que a reportada na literatura, possivelmente devido à presença do Ni. Para as medidas eletroquímicas foi utilizada VC, em tampão fosfato pH 7. A faixa linear de concentração obtida foi de 200 a 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obtendo LD de 118 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo modificado foi aplicado na determinação de CIP em amostras de soro sanguíneo. Segundo os autores, nas condições avaliadas, o eletrodo apresentou seletividade para o CIP e demonstrou ser confiável para sua determinação em soro sanguíneo.

No trabalho desenvolvido por Rahimpour; Sabeti; Chekin (2021), foi proposto o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono (CPE) modificado com óxido de grafeno poroso dopado com nitrogênio para detecção de CIP. O óxido de grafeno foi inicialmente reduzido e, em seguida, dopado com nitrogênio (N-prGO). Segundo os autores, a utilização do óxido de grafeno visa proporcionar maior sensibilidade e precisão ao sensor. As medidas eletroquímicas foram realizadas por voltametria de pulso diferencial, utilizando tampão fosfato (pH 7,4), sendo observado pico de oxidação em aproximadamente +1,05 V vs Ag/AgCl. O sensor foi aplicado à detecção de CIP em amostras de medicamentos (comprimidos) e em soro sanguíneo humano, sendo considerado pelos autores uma alternativa viável e eficaz para detecção deste analito em amostras reais e fármacos.

No trabalho desenvolvido por Zheng et al. (2025) foi utilizado eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersões (em etanol) contendo biocarvões preparados por pirólise e

ativados com KOH e ZnCl_2 . Para as medidas foi utilizada voltametria de pulso diferencial com faixa de potencial de 0,6 a 1,4 V. Como eletrólito suporte foi utilizada solução tampão fosfato salino (PBS) $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0. Para a análise foi utilizada a concentração de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ do analito, sendo a reação de oxidação observada em aproximadamente + 1,0 V para todos os eletrodos. A faixa linear de concentração obtida foi de 0,08 a $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, com LD de $0,069 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O sensor foi aplicado para detecção de CIP em água, os autores consideram os resultados de detecção e quantificação obtidos excelentes.

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos baseados em biocarvões está relacionado ao aproveitamento de resíduos como precursores para materiais carbonáceos, agregando valor a esses resíduos e permitindo a obtenção de materiais com potencial de modificação de eletrodos de baixo custo. Nesse sentido, ao aplicar o método de tratamentos térmico em atmosfera estática de ar no preparo de biocarvões, poderá aumentar a eficiência energética do processo de produção, uma vez que possibilita a obtenção de biocarvões em temperaturas mais baixas, sem a produção de bio-óleo como subproduto, podendo apresentar propriedades favoráveis para aplicações em sensores eletroquímicos.

2 OBJETIVOS

O objetivo desta Dissertação foi avaliar o efeito da estrutura, composição e tamanho das partículas de biocarvões na modificação de eletrodos de carbono vítreo, visando o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de ciprofloxacino.

Os objetivos específicos são:

- Preparar os biocarvões por meio das metodologias de carbonização hidrotérmica, tratamento térmico em atmosfera estática de ar e em fluxo de gás inerte (pirólise), utilizando bagaço de cana-de-açúcar como fonte precursora;
- Controlar o tamanho de partícula em escala nanométrica dos biocarvões por meio de moagem;
- Avaliar a estrutura, composição, morfologia e propriedade textural dos (nano)materiais produzidos;
- Avaliar as propriedades eletroquímicas de eletrodos de carbono vítreo modificados com os (nano)biocarvões;
- Desenvolver sensor eletroquímico e metodologia analítica para detecção e quantificação de CIP em amostras de medicamentos.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 PRÉ-TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço de cana-de-açúcar (BC) utilizado para as carbonizações foi coletado de comerciantes locais de caldo de cana. A secagem foi realizada com base na norma ABNT NBR 16550. Para isso, inicialmente, o BC foi cortado em tiras de aproximadamente 10 cm e alocado em bandejas de alumínio, seco em estufa (Biopar® S150SD) a 40 °C até a massa constante. Em seguida, o BC seco foi cortado em pedaços menores, e submetido à moagem em moinho de facas (Marconi® MA048) com controle de granulometria inferior/igual a 0,5 mm. Por fim, o BC moído foi peneirado em malha de aço inoxidável de 60 mesh (abertura de 250 µm).

3.2 PREPARAÇÃO DO CARVÃO HIDROTÉRMICO

O carvão hidrotérmico foi preparado adicionando-se 6,0 g do bagaço de cana-de-açúcar (moído e peneirado conforme descrito no item 3.1) a 60 mL de água ultrapura, seguido de agitação magnética por 30 min. Em seguida, a suspensão foi transferida para um copo de Teflon® de 100 mL e, selado em autoclave. O sistema foi disposto em forno mufla (Marconi® MA385/2) após estabilização da temperatura em 215±15 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 12 h. Decorrido o tempo reacional, o reator foi retirado do forno e resfriado à temperatura ambiente. A separação sólido-líquido foi realizada por filtração sob pressão reduzida, utilizando membranas de PVDF 0,45 µm (Merck Millipore). O produto obtido foi lavado repetidamente com porções de 50 mL de água ultrapura até atingir pH constante (~4,40). Após a lavagem, o produto foi seco em estufa (Biopar® S150SD) a 70 °C até massa constante. Em seguida, o produto seco foi acondicionado em tubos Falcon® e denominado como CH BC. A Figura 7 apresenta esquematicamente a metodologia empregada na preparação do biocarvão por carbonização hidrotérmica.

Figura 7 – Representação esquemática da preparação do biocarvão (CHBC) por carbonização hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar a 215 ± 15 °C por 12 h.

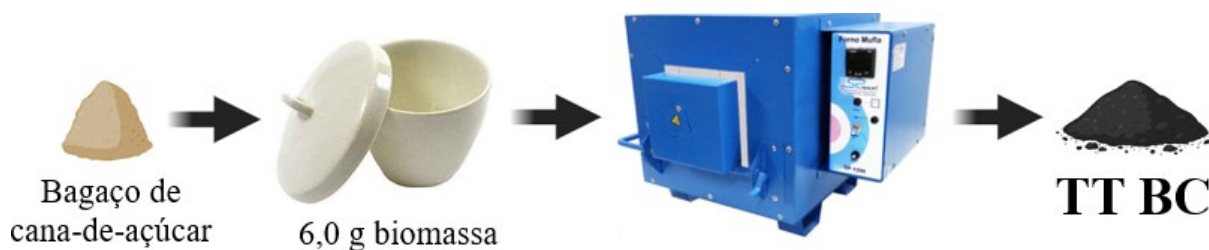


Fonte: O autor.

3.3 PREPARAÇÃO DO BIOCARVÃO POR TRATAMENTO TÉRMICO EM ATMOSFERA ESTÁTICA DE AR

Nesta metodologia, os biocarvões foram preparados adicionando-se 6,0 g do bagaço de cana-de-açúcar (moído e peneirado conforme descrito no item 3.1) em cadinho de cerâmica de 250 mL com tampa. O cadinho fechado foi submetido ao aquecimento em forno mufla (Marconi® MA385/2) a 400 e 500 °C por 0,5 e 1,0 h (Da Silva et al., 2024; Xue et al., 2015). A taxa de aquecimento de foi de 10 °C/min. Após o resfriamento do forno até a temperatura ambiente, os produtos foram acondicionados em tubos Falcon® e denominados como TT BC 400 °C 0,5h, TT BC 400 °C 1h, TT BC 500 °C 0,5h, TT BC 500 °C 1h. A Figura 8 apresenta esquematicamente a metodologia empregada na preparação do biocarvão por tratamento térmico em atmosfera de ar estático.

Figura 8 – Representação esquemática da preparação do biocarvão (TT BC) por tratamento térmico do bagaço de cana-de-açúcar a 400 e 500 °C, em atmosfera de ar estático, por 0,5 e 1,0 h.



Fonte: O autor.

3.4 PREPARAÇÃO DO BIOCARVÃO PIROLÍTICO

Para a pirólise, 1,2 g de bagaço de cana-de-açúcar (moído e peneirado conforme descrito 3.1) foram adicionados em navícula de combustão de alumina, de modo a preencher aproximadamente 80% do seu volume, e transferida para um forno tubular (F1800, FDG Equipamentos) que foi aquecido a 400, 700, 1000, e 1300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e mantido na temperatura desejada por 1 h sob fluxo de argônio (aproximadamente 35 mL/min). Após o processo, o forno foi resfriado sob o fluxo contínuo do gás inerte, e a amostra foi retirada apenas quando a temperatura era inferior a 50 °C. As amostras produzidas por este procedimento foram nomeadas PR BC 400 °C, PR BC 700 °C, PR BC 1000 °C e PR BC 1300 °C. A Figura 9 apresenta esquematicamente a metodologia empregada na preparação do biocarvão pirolítico.

Figura 9 - Representação esquemática da preparação do biocarvão (PR BC) por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar a 400, 700, 1000 e 1300 °C por 1,0 h.



Fonte: O autor.

3.5 MOAGEM

A moagem dos materiais carbonáceos como preparados foi realizada em moinho de bolas de alta energia (Pulverisette 6 - Fritsch). Foi utilizado jarro de moagem de 80 mL e esferas de 5 mm de diâmetro, compostos de aço inoxidável. Para avaliar o efeito da moagem no tamanho das partículas utilizou-se um conjunto de experimentos baseados em um planejamento experimental 2^3 com ponto central, no qual estudou-se as seguintes variáveis: o tempo de moagem, a velocidade de rotação e a razão entre a massa de esferas e a massa de biocarvão. Para o processo, foram utilizadas as proporções entre massa de esferas e massa de biocarvão de 50:1 e 20:1, empregando 1,0 g de biocarvão. O tempo para moagem variou entre 1 e 2 h, com inversão de tempo a cada 30 min e intervalo de 5 minutos entre inversões. Foram avaliadas duas velocidades de rotação, 150 e 300 rpm. (Ashraf; Karahan, 2024; Chaubey et al., 2024; Ge et al., 2019; Guo et al., 2020; Ng et al., 2022). O ponto central foi realizado em triplicata, cujas condições foram: tempo de moagem de 1,5 h, velocidade de rotação de 230 rpm e a razão entre a massa de esferas e massa de biocarvão 35:1. A nomenclatura dos biocarvões moídos reflete as condições do processo: tempo de moagem, velocidade de rotação e razão esferas : biocarvão.

3.6 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

3.6.1 Análise elementar CHNS

A análise elementar CHNS foi realizada em equipamento Perkins Elmer, Series II CHNS/O Analyser 2400. As medidas foram realizadas em triplicata, utilizando massas entre 1 e 3 mg, buscando-se manter massas semelhantes entre as réplicas.

3.6.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X foram realizadas em equipamento K-alpha XPS (Thermo Scientific), equipado com fonte monocromática com ânodo de Al e energia $K\alpha = 1486$ eV. Os espectros de varredura ampla (Survey) foram adquiridos nas seguintes condições: 10 varreduras, com tamanho de feixe de 300 μm , com passagem de energia de 150,0 eV, *step* de energia de 1,000 eV e tempo de permanência de 10 ms. Para os espectros de alta resolução foram realizadas 10 varreduras, com tamanho de feixe

de 300 μm , passagem de energia de 50,0 eV, *step* de energia de 0,10 eV e tempo de permanência de 50 ms.

3.6.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um sistema de análise térmica da TA Instruments, modelo Q600 SDT. As medidas foram realizadas sob fluxo de 100 mL/min ar sintético, na faixa de temperatura 25 a 900 °C, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, massa da amostra entre 5 e 10 mg.

3.6.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As medidas espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas no espectrômetro Bruker modelo Vertex 70 utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR) contendo cristal de germânio. O sinal de refletância foi convertido em transmitância. Também foram realizadas medidas espectroscópicas na região do infravermelho em dispersão de KBr no espectrômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21. As medidas foram realizadas com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e 32 acumulações.

3.6.5 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro LabRAM Evolution da Horiba. Os espectros dos biocarvões como preparados foram medidos em ponto único sob as seguintes condições: laser: 532 nm, objetiva: 50X, potência: 3.2 mW, 10 acumulações, tempo de aquisição de 10 s. Por outro lado, as amostras processadas por moagem foram medidas em 7 pontos distintos, sob as mesmas condições supramencionadas. Os espectros apresentados da Dissertação refletem a média dos espectros medidos. Foram realizadas deconvoluções das bandas D e G, na região espectral de 1000 a 2000 cm^{-1} , por meio da função Voigt, sendo feita uma linha de base para a deconvolução.

3.6.6 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO MPD, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de 0,154 nm, na

configuração θ - 2θ , com geometria Bragg Brentano. A tensão e a corrente aplicadas para a geração dos raios X foram de 40 kV e 30 mA, respectivamente. O intervalo de varredura foi de 10 a 70° (2θ), com passo angular de 0,02°. O tempo de contagem por ponto foi de 4,0 s. Para diminuir os possíveis efeitos de orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

3.6.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens SEM foram obtidas em um equipamento modelo Apreo 2 C da Thermo Fisher-FEI. Para o preparo das amostras, suspensões dos biocarvões em álcool isopropílico com concentração de 5 g L⁻¹ foram obtidas, adicionando 5 mg dos biocarvões em Eppendorfs de 1,5 mL e, em seguida, foi adicionado 1 mL de álcool isopropílico (Synth). As suspensões foram gotejadas sobre placas de vidro e levadas para secagem em estufa por 12 h a 50 °C. Para as análises, as placas de vidro foram fixadas aos *stubs* por meio de fita de carbono e, em seguida, foram recobertas com ouro. Também foram realizadas medidas de amostras depositadas em fita de carbono e recobertas com ouro. Para o tratamento das imagens foi utilizado o software ImageJ.

3.6.8 Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C

Para a obtenção das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C foi utilizado equipamento da Quantachrome Instruments modelo NOVA 1200e. Para as medidas, aproximadamente 0,20 g das amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 150 °C por 3 h. As determinações das áreas superficiais específicas e das distribuições do tamanho e volume de poros foram realizadas pelos métodos BET (Brunauer- Emmett-Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda), respectivamente.

3.7 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS E DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO

Os biocarvões foram avaliados como elementos modificadores de eletrodo comercial de carbono vítreo, com 2 mm de diâmetro. As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma

célula eletroquímica de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, formado por eletrodo de carbono vítreo podendo ou não estar modificado pelos biocarvões preparados nesta Dissertação, um eletrodo auxiliar de fio de platina e um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹). Foi utilizado potenciostato/galvanostato Autolab IMP (Metrohm), controlado pelo software Nova 2.1 (Metrohm). O eletrodo de carbono vítreo foi limpo por polimento mecânico com aplicação de pasta de alumina sobre pano de polimento, seguido de lavagem com água deionizada e álcool isopropílico.

Para os ensaios prévios com os biocarvões como preparados e obtidos por moagem, o eletrodo foi modificado por *drop casting*, utilizando de 10 µL de suspensões dos (nano)biocarvões 1 g L⁻¹. As suspensões foram preparadas adicionando em tubo Falcon® 10 mg dos biocarvões, 10 mL de N, N-dimetilformamida (P.A-A.C.S., Synth) e 0,5% do volume total de Nafion® (Solução de resina perfluorada Nafion, Aldrich, 5% em peso em mistura de álcoois alifáticos inferiores e 15-20% de água), a mistura foi levada a ultrassom por 10 min antes da utilização (Bruzaca et al., 2021). Após a modificação do eletrodo este foi seco em estufa a 50 °C por 20 min. Os eletrodos antes e após a modificação foram caracterizados por voltametria cíclica (VC), o eletrólito suporte foi solução tampão fosfato (PBS) 0,2 mol L⁻¹ e pH 6,0. A molécula de interesse utilizada foi o antibiótico ciprofloxacino, na concentração de 100 µmol L⁻¹. Para as medidas foi preparada solução estoque de CIP 1000 µmol L⁻¹ em água e feito o ajuste de pH para 6,0. Os ajustes de pH foram realizados utilizando soluções de HCl e NaOH 0,5 mol L⁻¹. Os ensaios de VC foram realizados na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e a faixa de potencial estudada, foi de 0 a + 1,4 V.

A otimização dos parâmetros eletroquímicos foi realizada com biocarvão moído 2h 300 rpm 20:1, sendo estudado o pH do eletrólito suporte, a composição do eletrólito suporte e a quantidade de biocarvão nas suspensões modificadoras. Tais condições foram analisadas por voltametria cíclica e avaliada a intensidade da corrente de pico anódico. A otimização do pH do eletrólito suporte foi realizada em tampão Britton-Robinson (BR) 0,05 mol L⁻¹. A faixa de pH estudada foi de 2 a 12. Para a otimização do eletrólito suporte foram utilizadas soluções de KCl, tampão fosfato (PBS) e de tampão BR, na concentração de 0,05 mol L⁻¹ e pH 6,0. Em seguida, foi realizado o estudo da concentração do eletrólito suporte nas concentrações 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 e 0,1 mol L⁻¹. O estudo das quantidades de biocarvão na suspensão modificadora foi realizado preparando suspensões contendo 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 g L⁻¹ de biocarvão em microtubo tipo Eppendorf de 2,0 mL utilizando 1,5 mL de N, N-dimetilformamida (P.A-A.C.S., Synth) e 5 µL de Nafion®, realizando agitação manual das suspensões por 1 min.

Em seguida, foram otimizados os parâmetros das técnicas de voltametria de onda quadrada (SWV – *Square Wave Voltammetry*) e voltametria de pulso diferencial (DPV – *Diferencial Pulse Voltammetry*), por apresentarem maior sensibilidade do que a voltametria cíclica. Os parâmetros utilizados para SWV foram amplitude de pulso (125 - 225 mV), potencial de *step* (15 – 27 mV) e a frequência (10 – 20 Hz). Para DPV foram utilizados os parâmetros de amplitude de pulso (150 – 340 mV), tempo de pulso (10 – 30 ms) e velocidade de varredura (10 – 30 mV s⁻¹). A otimização dos parâmetros foi feita utilizando a matriz de Doehlert (Ferreira et al., 2004; Nunes Angelis et al., 2020). A resposta analítica utilizada para a otimização foi a corrente de pico anódico (I_{pa}) para o CIP.

Para a construção da curva analítica foi utilizada a técnica de SWV, sendo preparada uma solução estoque de CIP na concentração de 1000 µmol L⁻¹ em água, com pH ajustado para 6,0. A faixa linear de concentração trabalhada foi de 21,5 a 62,5 µmol L⁻¹. As medidas correspondentes a cada ponto da curva foram realizadas adicionando a solução estoque do analito na cela eletroquímica contendo o eletrólito suporte. Após adição do analito a solução foi agitada por 15 s, não sendo feita agitação durante a medida.

Para a aplicação em amostra de medicamentos foi utilizado o método do padrão externo, empregando duas marcas distintas de cloridrato de ciprofloxacino (amostras CIP 1 e CIP 2), adquiridas em farmácias de Londrina. Foram selecionados três comprimidos, que foram pesados, macerados e misturados para homogeneização da amostra. Preparou-se soluções estoque de aproximadamente 500 µmol L⁻¹ de CIP, sendo para a amostra A pesados 0,01319 g dos comprimidos e dissolvidos em 50 mL de solução tampão BR 0,01 mol L⁻¹ pH 6,0. Para a amostra B, pesou-se 0,01231 g do comprimido e dissolveu-se em 50 mL de solução tampão BR 0,01 mol L⁻¹ pH 6,0. Para a completa solubilização do soluto, as soluções foram levadas ao ultrassom de banho por 1 h. As medidas foram realizadas adicionando 9 mL de eletrólito suporte na cela eletroquímica e 500 e 900 µL da amostra para se obter aproximadamente 27 e 47,5 µmol L⁻¹ de CIP, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RENDIMENTOS MÁSSICOS DOS BIOCARVÕES PREPARADOS PELAS DIFERENTES METODOLOGIAS

Para avaliar a reprodutibilidade das metodologias de preparação e produzir quantidades suficientes de amostras para os ensaios a serem realizados, foram comparados os espectros FTIR de cada batelada. Quando observada sobreposição dos perfis espectrais, as amostras foram reunidas para compor amostra única e, posteriormente, completamente caracterizadas.

Os rendimentos médios dos biocarvões (definidos como a razão entre a massa recuperada após a reação e a massa inicial do precursor) variaram conforme o método de preparação utilizado (Tabela 1).

Tabela 1 – Percentual médio de massa recuperada (rendimento) em comparação a massa de precursor inicialmente adicionada nos reatores para as diferentes metodologias de preparo do biocarvão a partir de bagaço de cana-de-açúcar.

Amostra	Metodologia de preparo	Rendimento médio (%)
CH BC	Carbonização hidrotérmica	45,4± 1,7
TT BC 400 °C 0,5 h	Tratamento térmico em atmosfera estática de ar	27,4± 0,3
TT BC 400 °C 1 h		25,5± 0,8
TT BC 500 °C 0,5 h		23,8± 1,7
TT BC 500 °C 1 h		20,3± 0,8
PR BC 400	Pirólise	36,5± 1,8
PR BC 700		23,6± 1,1
PR BC 1000		23,5± 0,9
PR BC 1300		19,8± 0,4

Fonte: O autor.

Foram realizadas sete carbonizações hidrotérmicas (sete bateladas) e ao final gerada uma amostra pela união dos produtos das diversas bateladas. O pH, ao final das reações de carbonização, variou entre 3,2 e 3,1. O rendimento mássico foi de aproximadamente $45 \pm 1,7\%$.

Os biocarvões produzidos por tratamento térmico em atmosfera estática de ar foram

obtidos em triplicata, ou seja, em três bateladas distintas, sendo estas reunidas em amostra única. O rendimento mássico médio das amostras TT BC 400 °C 0,5 h, TT BC 400 °C 1 h, TT BC 500 °C 0,5 h e TT BC 500 °C 1 h foi de $27,4 \pm 0,3\%$, $25,5 \pm 0,8\%$, $23,8 \pm 1,7\%$ e $20,3 \pm 0,8\%$, respectivamente. Foi observada diminuição do rendimento com o aumento da temperatura e tempo de tratamento térmico. Tal fato, provavelmente ocorre devido ao avanço das reações de carbonização (volatilização e decomposição secundária) e oxidação parcial dos biocarvões, promovendo a formação de gases contendo C, O e H (Ercan et al., 2023; Fu et al., 2023).

Foram realizadas cinco bateladas de pirólise para cada condição experimental. As cinco bateladas foram reunidas em amostra única. Os rendimentos médios para as amostras PR BC 400 °C, PR BC 700 °C, PR BC 1000 °C e PR BC 1300 °C foram de $36,5 \pm 1,8$, $23,6 \pm 1,1$, $23,5 \pm 0,9$ e $19,8 \pm 0,4\%$, respectivamente. A diminuição do rendimento dos biocarvões pirolíticos com o aumento da temperatura de tratamento pode ser resultado das condições mais severas, que intensifica a volatilização e promove a decomposição secundária dos biocarvões, proporcionado a conversão de C, H e O em produtos gasosos e/ou bio-óleo, o que diminui a massa da fração sólida (Ercan et al., 2023; Fu et al., 2023; Liu et al., 2025).

Os biocarvões preparados por pirólise e tratamento térmico apresentaram rendimentos mais próximos, exceto para a amostra PR BC 400 (Tabela 1). De forma geral, observa-se redução no rendimento com o aumento da temperatura para ambos os métodos. Por outro lado, o carvão hidrotérmico tem rendimento muito superior, aproximadamente o dobro (45,4%) daqueles obtidos nas demais metodologias. As diferenças observadas nos rendimentos seriam decorrentes das metodologias de preparo utilizadas, sobretudo, dos parâmetros reacionais empregados. Na carbonização hidrotérmica utilizou-se temperatura de aproximadamente 215 °C, que foi insuficiente para a decomposição integral do precursor, conforme indicado pelas medidas de difração de raios X e espectroscopia no infravermelho (seção 4.2). Ainda, há a possibilidade dos compostos voláteis ou intermediários sofrerem processos de policondensação, polimerização e aromatização, sendo reincorporados a fase sólida do biocarvão, o que proporcionaria também maior rendimento mássico a esses materiais (Ercan et al., 2023). Para os biocarvões preparados a 400 °C, o pirolítico apresentou maior rendimento do que aqueles preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar, evidenciando que a diferença na atmosfera provê mudanças significativas no produto. Isso ocorre porque, em atmosfera inerte, a ausência de agentes oxidantes minimiza reações de oxidação, o que diminui a degradação da matéria orgânica, por consequência, a perda de massa como produtos gasosos, aumentando o rendimento de biocarvão (Da Silva et al., 2024).

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIOCARVÕES

A composição química elementar CHNS da biomassa, dos biocarvões preparados por carbonização hidrotérmica, por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e por pirólise está listada na Tabela 2.

Tabela 2 - Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) do bagaço de cana-de-açúcar, dos biocarvões preparados por carbonização hidrotérmica, por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e por pirólise a partir do bagaço de cana-de-açúcar.

Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Razões molares H/C
BC	42,40	6,40	0,40	0,48	1,810
CH BC	66,26	5,07	0,44	0,42	0,917
TT BC 400 °C 0,5 h	73,25	3,74	0,58	0,34	0,613
TT BC 400 °C 1h	71,75	3,65	0,83	0,04	0,610
TT BC 500 °C 0,5 h	78,07	3,12	0,78	0,02	0,480
TT BC 500 °C 1h	78,23	2,96	0,83	0,02	0,453
PR BC 400 °C	62,83	4,98	0,59	0,44	0,950
PR BC 700 °C	80,87	2,66	0,77	0,03	0,395
PR BC 1000 °C	84,96	1,83	0,71	n.d. ^a	0,258
PR BC 1300 °C	80,57	1,45	0,95	n.d. ^a	0,216

^an.d. = Não detectado

Fonte: O autor.

O teor de carbono (66,26%) do carvão hidrotérmico (CH BC) foi maior do que do bagaço de cana-de-açúcar (BC) (42,40%). Tal resultado indica a carbonização parcial da biomassa, ou seja, outros elementos, além de carbono, ainda estão presentes na matriz carbonácea do carvão hidrotérmico. Ainda, ocorreu a diminuição do teor de hidrogênio de 6,40% para 5,07%, do BC para o CH BC, respectivamente. No trabalho de Silva et al. (2017), foram preparados biocarvões por carbonização hidrotérmica de bagaço e vinhaça de cana-de-açúcar a 150, 190 e 230 °C por 13h, na ausência e presença de aditivos. O biocarvão sem aditivos preparado a 230 °C apresentou teor de C semelhante de 66,50%. O cálculo da razão

molar H/C para os biocarvões fornece informações quanto ao avanço das reações de carbonização (Tabela 2). A diminuição da razão molar do BC (1,810) para o CH BC (0,917), sugere que ocorreram reações de eliminação envolvendo os elementos H e O da biomassa, uma vez que houve aumento relativo da concentração de carbono. Ao analisar o mecanismo da carbonização hidrotérmica descrito na literatura é visto que ocorrem reações de desidratação, hidrólise e descarboxilação, levando a diminuição de H e O na constituição do carvão hidrotérmico (SEVILLA; FUERTES, 2009), porém tal eliminação não foi completa.

O teor de carbono aumentou de forma expressiva para os biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera de ar estático a 400 °C, se comparado àquele da biomassa (BC). Para o BC e para as amostras TT BC 400 °C 0,5 h e TT BC 400 °C 1 h, os teores foram de 42,40, 73,25 e 71,75%, respectivamente (Tabela 2). Realizando a mesma comparação para os biocarvões preparados a 500 °C (amostras TT BC 500 °C 0,5 h e TT BC 500 °C 1 h) também foi observado aumento do teor de carbono do BC (42,4%) para os biocarvões (78,07% e 78,23%, respectivamente). Os biocarvões TT BC preparados a 400 °C possuem maior razão molar H/C (0,613 e 0,610) do que os carvões preparados a 500 °C (0,480 e 0,453). Tais resultados indicam aumento do grau de carbonização do biocarvões em função do aumento da temperatura (parâmetro preponderante) e, em menor intensidade, com o aumento do tempo. Isso pode ser justificado pela diferença na temperatura de decomposição dos componentes presentes na biomassa, sendo que na maior temperatura foram eliminadas maiores quantidades de O e H. Segundo Damartzis et al. (2011), a decomposição térmica da celulose, hemicelulose e lignina ocorre entre 280-380 °C, 200-320 °C e 200-600 °C, respectivamente. Desta forma, provavelmente ocorreu apenas a decomposição parcial da lignina com a presença de intermediários instáveis quando se utiliza a temperatura de 400 °C, uma vez que o aumento de temperatura resulta em menores razões molares H/C.

Também se observou aumento do teor de carbono para os biocarvões pirolíticos (amostras PR BC 400 °C, PR BC 700 °C, PR BC 1000 °C e PR BC 1300 °C para 62,83, 80,87, 84,96 e 80,57 %, respectivamente) quando comparado ao bagaço de cana-de-açúcar (BC, 42,40%) (Tabela 2). Além disso, constatou-se diminuição no teor de hidrogênio para os biocarvões comparado a biomassa. Tais observações seriam consequências diretas das reações de desidratação e produção de moléculas de baixo peso molecular (Ma et al., 2025). A razão molar H/C para as amostras PR BC 400 °C, PR BC 700 °C, PR BC 1000 °C e PR BC 1300 °C foi de 0,950, 0,395, 0,258 e 0,216, respectivamente. Estes valores são bem menores do que aquele apresentado pelo bagaço de cana-de-açúcar (1,810). A diminuição da razão molar H/C indica aumento no grau de carbonização dos biocarvões pirolíticos. O aumento da temperatura

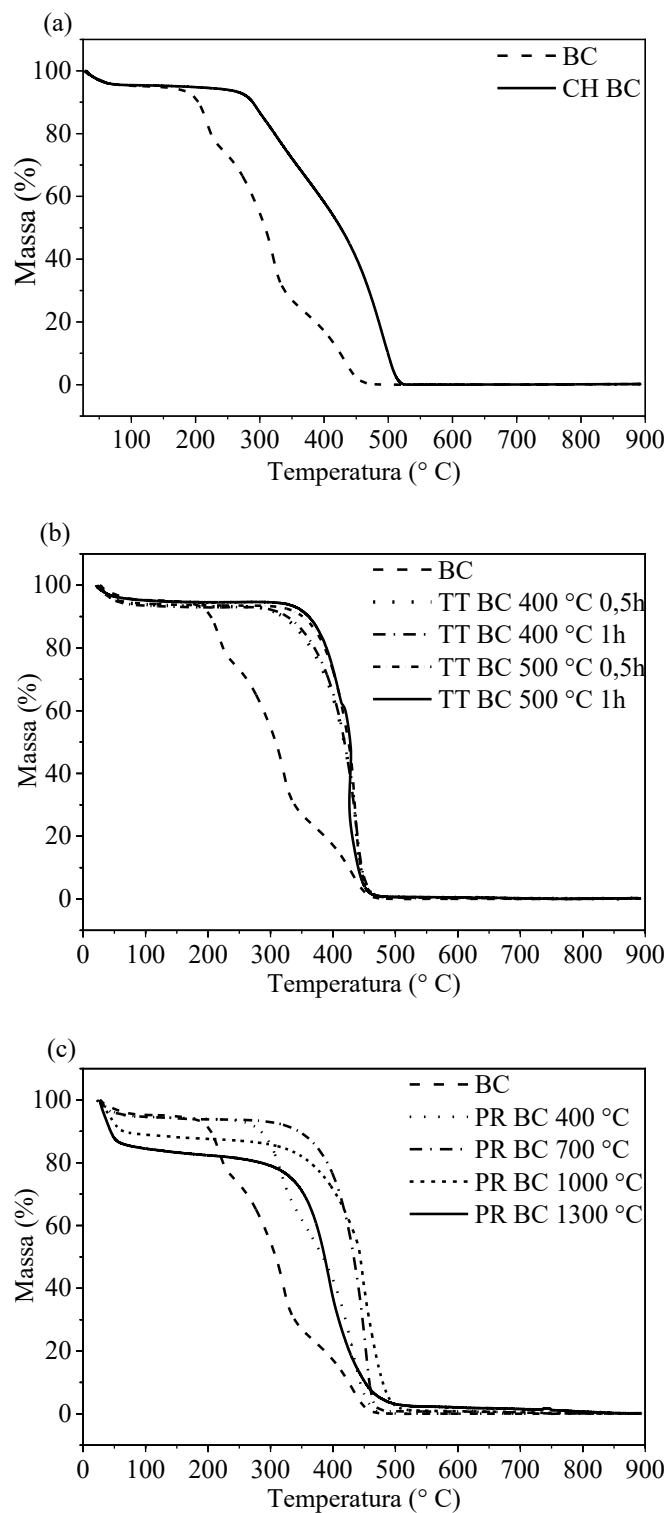
de pirólise proporcionou diminuição na razão molar H/C dos biocarvões, devido, provavelmente, a maior eliminação de H e O da matriz carbonácea.

Desta forma, a composição CHNS dos biocarvões foi fortemente influenciada pelos métodos de preparação e condições reacionais utilizadas. Os valores dos teores de carbono e das razões molares H/C apresentaram relação direta, sobretudo, com a temperatura do tratamento térmico. Observou-se aumento do teor de carbono e diminuição da razão molar H/C com o aumento da temperatura. Dessa forma, o método de preparação é fundamental para as características composicionais dos biocarvões obtidos a partir de uma mesma matéria-prima. O biocarvão obtido por carbonização hidrotérmica apresentou menor teor de carbono (66,26%) enquanto o biocarvão pirolítico, preparado a 1000 °C, apresentou o maior valor (84%). Contudo, estas porcentagens elementares relativas e razões molares H/C devem ser analisadas também considerando os teores de água das amostras e o teor de cinzas, conforme indicado pelas análises TGA (Figura 10). Verifica-se o que teor de água da amostra PR BC 1300 °C é superior ao da amostra PR BC 1000 °C, influenciando na menor massa relativa de carbono, por exemplo, para a primeira, uma vez que seus teores de cinzas são semelhantes. Ainda, a água adsorvida aumenta o teor de hidrogênio das amostras. Portanto, as razões molares H/C poderiam ser ainda menores para as amostras PR BC no qual apresentam quantidades significativas de água.

Na Figura 10 estão apresentadas as curvas TGA para as amostras de biocarvões e do bagaço de cana-de-açúcar, relacionando a porcentagem de perda de massa em função da temperatura.

Na curva TGA referente ao bagaço de cana-de-açúcar (BC) foram observados quatro eventos térmicos (Figura 10a). O primeiro, com perda de massa de 5,2% até aproximadamente 120 °C, pode ser atribuído à eliminação de água adsorvida na amostra (Dos Santos et al., 2022). O segundo, no intervalo de temperatura entre 180 °C e 230 °C, poderia representar a perda de água ligada intramolecular na biomassa e a eliminação de moléculas de baixo peso molar (Zhang et al. 2023). As perdas de massa observadas de 240 a 480 °C podem ser interpretadas como a combustão dos componentes principais da biomassa, como celulose, hemicelulose e lignina, das quais apresentam diferentes temperaturas de degradação e, por isso, formam diferentes eventos térmicos, com resíduo de 30,7% e 0,3% a 340 e 470 °C, respectivamente (Damartzis et al., 2011; Dos Santos et al., 2022). A partir de 480 °C, a massa torna-se constante, sendo o resíduo medido a 700 °C de aproximadamente 0,06 %. Tal resultado indica baixa concentração de compostos inorgânicos na biomassa.

Figura 10– Curvas de TGA do bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões obtidos por (a) carbonização hidrotérmica, (b) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (c) pirólise medidas sob fluxo de ar sintético.



Fonte: O autor.

A amostra CH BC (Figura 10a) apresenta três eventos térmicos principais. O primeiro,

com perda de massa de 4,5%, até 110 °C, pode ser atribuído a eliminação de água adsorvida (Dos Santos et al., 2022). O segundo evento térmico ocorre entre 230 e 360°C e o terceiro de 360 a 520 °C, com resíduo de 68,5% e 0,45%. Tais eventos podem ser atribuídos à combustão da matriz carbonácea (Damartzis et al., 2011; Dos Santos et al., 2022). A partir de 520 °C a massa permanece constante, com resíduo (cinzas) medido a 700 °C de aproximadamente 0,07%.

Os biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar apresentaram curvas TGA com perfis semelhantes e contendo dois eventos térmicos (Figura 10b). O primeiro até 150 °C apresenta perda de massa de 6,6%, 7,0%, 6,3% e 5,4% para as amostras TTBC 400 °C 0,5, TTBC 400 °C 1h, TTBC 500 °C 0,5 e TTBC 500 °C 1h, respectivamente, podendo ser associado a eliminação de água adsorvida na matriz carbonácea (Dos Santos et al., 2022). O segundo evento apresenta perda de massa entre 270 e 470 °C e foi atribuído a combustão do material carbonáceo (Dos Santos et al., 2022; Panizio et al., 2024). Ao fim da combustão (470 °C) o resíduo foi de 1,02%, 0,97%, 0,88% e 1,3%, para as amostras TTBC 400 °C 0,5, TTBC 400 °C 1h, TTBC 500 °C 0,5 e TTBC 500 °C 1h, respectivamente. A partir de 480 °C a massa permanece praticamente constante para todas as amostras. Os resíduos (cinzas) medidos a 700 °C foram de 0,15%, 0,18%, 0,21% e 0,22% para as amostras TTBC 400 °C 0,5, TTBC 400 °C 1h, TTBC 500 °C 0,5 e TTBC 500 °C 1h, respectivamente. Vale comentar que a temperatura de início da combustão da matriz carbonácea foi de aproximadamente 270°C para os biocarvões preparados a 400 °C e de, aproximadamente, 290 e 300 °C para os biocarvões TT BC 500 °C 0,5h e TT BC 500 °C 1h, respectivamente, sugerindo maior estabilidade térmica em função do aumento da temperatura de preparação. Tal fato pode estar associado a natureza dos domínios grafiticos (maiores) formados na matriz carbonácea com o aumento da temperatura, conforme será discutido nas análises de espectroscopia Raman.

As curvas TGA dos biocarvões preparados por pirólise apresentam diferenças significativas (Figura 10c). O biocarvão preparado a 400 °C apresentou curva de TG semelhante ao bagaço de cana-de-açúcar, embora apresente três eventos térmicos apenas. O primeiro evento, com perda de massa de 5,6 % até 130 °C pode ser atribuído à eliminação da água adsorvida na amostra (Dos Santos et al., 2022; Zhang et al., 2023a). O segundo e terceiro eventos ocorrem entre 240 e 480 °C com perda de massa de 99,7 %. Tais eventos foram associados a combustão de componentes ainda presentes da biomassa, como a lignina e a própria degradação do carvão (Damartzis et al., 2011; Dos Santos et al., 2022; Panizio et al., 2024). Após 480 °C, a massa permanece constante, com resíduo (cinzas), medido a 700 °C, de 0,04%. A curva TGA do biocarvão preparado por pirólise a 700 °C apresentou dois eventos térmicos, sendo o primeiro com perda de massa de 6,85 % até 150 °C, associado a eliminação

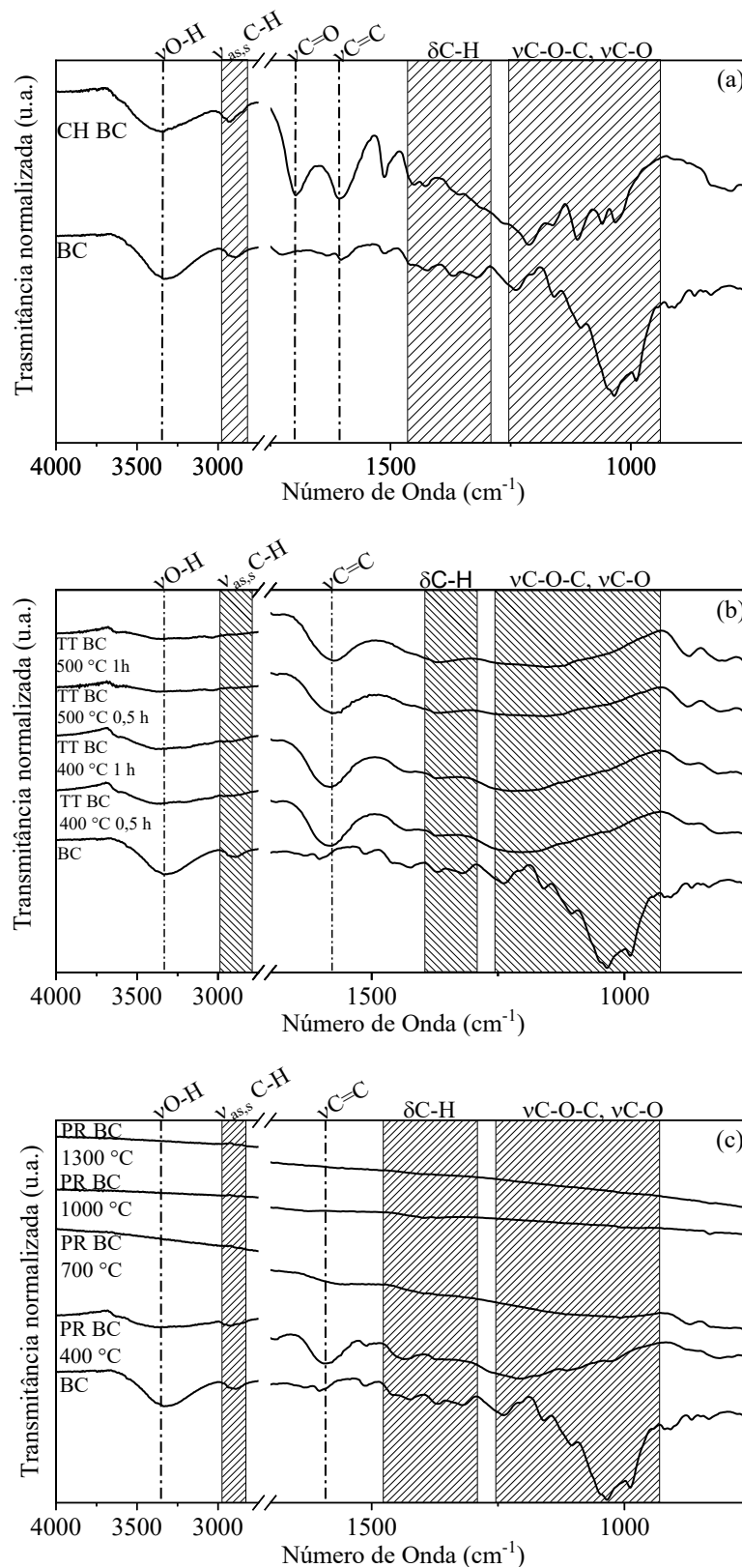
de água adsorvida. A segunda perda de massa de 98,75 % ocorre entre 280 e 480 °C, podendo ser atribuída à combustão do biocarvão. Após 480 °C, a massa também permanece constante, com resíduo (cinzas), medido a 700 °C, de 0,4 %. Os biocarvões preparados a 1000 e 1300 °C apresentam perda constante de massa até o início da combustão da porção carbonácea, sendo associado a eliminação de compostos voláteis e água adsorvida (Dos Santos et al., 2022; Zhang et al., 2023a). A perda de massa até 150 °C foi de 11,9% e 16,7%, para os biocarvões PR BC 1000°C e PR BC1300°C, respectivamente. Para a amostra PR BC 1000 °C a combustão ocorreu entre 230 e 520 °C, com resíduo (cinzas) a 700 °C de 0,5 %. Para o biocarvão PR BC 1300 °C a combustão se iniciou em, aproximadamente, 200 °C, cessando em torno de 520 °C resultando em resíduo (cinzas), medido a 700 °C, de 1,5 % da massa inicial da amostra (Damartzis et al., 2011; Dos Santos et al., 2022; Panizio et al., 2024).

A temperatura de início da combustão pode ser influenciada pela estrutura dos materiais, presença de defeitos e a respectiva composição (Lee; Kim; Kim, 2009; Nguyen et al., 2025; Sádovská et al., 2023). Estruturas com maior ordenamento, ou seja, maiores domínios grafíticos e menor número de defeitos estruturais necessitarão de maiores temperaturas para a degradação. Assim, o ordenamento estrutural impactaria na estabilidade dos domínios grafíticos (Nguyen et al., 2025; Sádovská et al., 2023).

Mediante isso, quando comparados o comportamento térmico em ar dos biocarvões preparados, aqueles que apresentaram menores temperaturas para o início da combustão foram o hidrotérmico e os pirolíticos preparados a 400 e 1300 °C. As amostras CHBC e PR BC 400 °C apresentaram baixo grau de carbonização, com muitos grupos funcionais superficiais (conforme indicado pelas análises FTIR), somado ao baixo ordenamento estrutural (conforme demonstrado pelas análises de DRX) conferiria a estas amostras a baixa estabilidade térmica observada. Por outro lado, os biocarvões PR BC 1000 °C e PR BC1300 °C apresentaram alto grau de carbonização, não apresentaram grupos funcionais superficiais e contém domínios grafíticos relevantes, no entanto, a alta densidade de defeitos estruturais (como será discutido nos espectros Raman) impactaria nas propriedades térmicas, resultando menor estabilidade. O biocarvão PRBC 700 °C teve temperatura de combustão semelhante ao biocarvão TT BC 400 °C 1h, sendo também semelhante em proporção de domínios grafíticos e defeitos, o que justifica sua estabilidade térmica.

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar, dos biocarvões preparados por carbonização hidrotérmica, por tratamento térmico em estática de ar e por pirólise também foram analisadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). Os espectros FTIR estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Espectros ATR-FTIR do bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões obtidos por (a) carbonização hidrotérmica, (b) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (c) por pirólise.



Fonte: O autor.

Os espectros FTIR das amostras BC e CH BC são bastante distintos evidenciando claramente a carbonização da biomassa (Figura 11a). Nos espectros FTIR do BC e do CH BC, observa-se uma banda larga de intensidade média na região de 3340 cm^{-1} , sendo atribuída aos estiramentos O-H de grupos fenólicos álcoois e de ácidos carboxílicos das amostras (Dos Santos et al., 2022; Melo et al., 2017; Sevilla; Fuertes, 2009). No espectro FTIR do CHBC também se observa uma banda larga de baixa intensidade na região de 2900 cm^{-1} , apresentando dois ombros em 2930 e 2850 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-H de grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$. As bandas na região de 1450 a 1300 cm^{-1} , pode ser atribuída às deformações C-H (Bento et al., 2019; Dos Santos et al., 2022; Vieira et al., 2020). Também foram identificadas duas novas bandas no espectro FTIR do carvão hidrotérmico, em 1700 e 1600 cm^{-1} . A primeira está associada a vibrações da ligação C=O em grupos carboxila, cetonas, éster e quinona (Dos Santos et al., 2022; Melo et al., 2017; Sevilla; Fuertes, 2009; Yang et al., 2019). A segunda pode ser atribuída a vibrações da ligação C=C de compostos/domínios aromáticos (Dos Santos et al., 2022; Melo et al., 2017; Sevilla; Fuertes, 2009; Yang et al., 2019). No espectro FTIR do BC as bandas encontradas na região de 1200 a 950 cm^{-1} representam estiramento C-O-C dos anéis glicosídicos advindos da celulose e hemicelulose, estiramentos C-O associados a lignina e R-OH de grupos fenólicos (Dos Santos et al., 2022; Laranja et al., 2022b; Melo et al., 2017).

As principais diferenças entre os espectros FTIR das amostras CH BC e de BC está na presença das bandas em 1700 e 1600 cm^{-1} no carvão hidrotérmico, e a redução drástica na intensidade das bandas entre 1250 e 950 cm^{-1} presente no espectro da biomassa, destacando que o processo de carbonização hidrotérmica promoveu a quebra dos anéis glicosídicos, com a formação de domínios aromáticos e funções químicas ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, entre outras. Os resultados da análise elementar CHNS, são corroborados pela análise FTIR, uma vez que por meio da carbonização hidrotérmica espera-se redução da intensidade das bandas relacionadas a vibrações C-H e O-H, C-O e C-O-C devido a eliminação de oxigênio e hidrogênio (Figura 11a).

Nos espectros FTIR dos biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar (Figura 11b), foi observado uma banda larga e de intensidade média centrada em 3300 cm^{-1} , que pode ser atribuída à vibração da ligação O-H (estiramento), advindo de grupos fenólicos, álcoois ou carboxilas (Melo et al., 2017; Sevilla; Fuertes, 2009). A banda de baixa intensidade centrada em 2800 cm^{-1} , pode ser atribuída aos estiramentos C-H simétricos e assimétricos de grupos CH_3 e CH_2 . A banda larga e intensa na região de 1600 cm^{-1} indica a presença de ligação C=C em anéis/domínios aromáticos. Na região de 900 a 700 cm^{-1} são

encontradas bandas atribuídas a deformações C-H fora do plano de compostos aromáticos (Dos Santos et al., 2022; Melo et al., 2017; Sevilla; Fuertes, 2009; Shin; Park; Jung, 2015). Ao comparar os espectros FTIR da biomassa com aqueles dos biocarvões preparados a partir do tratamento térmico em atmosfera estática de ar, observa-se a diminuição das bandas referentes às ligações O-H e C-H, nas regiões de 3300 e 2800 cm^{-1} , respectivamente, indicando a eliminação do H e O da estrutura do precursor, assim como, redução drástica das intensidades das bandas na região de 1250 a 950 cm^{-1} indicando a quebra e eliminação dos anéis glicosídicos. Tal resultado corrobora com aqueles da análise elementar CHNS, onde foi observado diminuição dos teores de H e das razões molares H/C. A banda referente a ligação C=C presente nos biocarvões ressalta a diminuição de outros elementos e aumento da concentração de carbono com consequente, aumento dos domínios aromáticos, uma vez que, não foi possível identificá-la no espectro FTIR da biomassa.

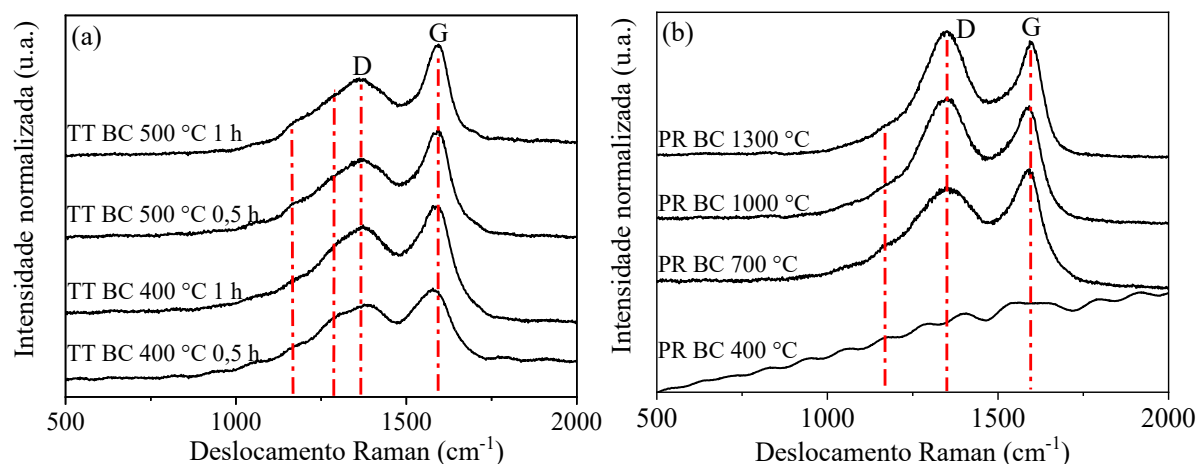
Nos espectros FTIR das amostras preparadas por pirólise (Figura 11c), nas temperaturas maiores ou igual a 700 °C, não foi possível identificar as bandas características dos biocarvões produzidos pelos demais métodos. Tal observação sugere maior grau de carbonização para estas amostras, devido à eliminação de heteroátomos, ao ponto de restarem quantidades menores do que o detectável pela técnica. Para o caso da banda referente a ligação C=C, pode ter ocorrido o aumento do tamanho e da simetria dos domínios aromáticos, tornando-a inativa na espectroscopia FTIR. Esse fato corrobora com as menores razões molares H/C obtidas para estes biocarvões do que para os demais. O espectro FTIR da amostra PR BC 400 °C indica redução drástica da intensidade da banda atribuída às vibrações C-O-C da celulose e hemicelulose (região de 1250 a 950 cm^{-1}), assim como, nota-se intensificação da banda em 1600 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos C=C, indicando a formação de domínios aromáticos (Dos Santos et al., 2022; Melo et al., 2017). Portanto, o aumento da temperatura promove o avanço das reações de carbonização com consequente redução/eliminação das bandas oriundas de vibrações envolvendo heteroátomos e aumento da simetria/tamanho dos domínios aromáticos.

Conforme supramencionado, a espectroscopia FTIR é uma excelente ferramenta para estudar biocarvões produzidos por diferentes metodologias avaliando aspectos relacionado às reações de carbonização, composição e estrutura. Nos espectros FTIR foi possível identificar bandas referentes a grupos O-H, C-H e C=C na maioria dos espectros, com exceção dos espectros dos biocarvões pirolíticos obtidos a 700 °C, 1000 °C e 1300 °C (Figura 11c)

Os biocarvões também foram estudados por espectroscopia Raman na região de 500 a 2000 cm^{-1} (Figura 12). Contudo, os resultados são apresentados apenas para os biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e pirólise, pois no espectro do

carvão hidrotérmico obteve-se apenas fluorescência. A amostra de biocarvão pirolítico preparada a 400 °C (PR BC 400 °C), também apresentou acentuada fluorescência, sendo desconsiderada para as análises subsequentes (Figura 12b). Todos os demais biocarvões apresentaram espectros Raman característicos de materiais carbonáceos com duas bandas largas, sendo uma centrada em 1350 cm^{-1} (banda D) e a outra 1600 cm^{-1} (banda G). A banda D é atribuída ao modo vibracional simétrico A_{1g} de anéis aromáticos sp^2 ativados por defeitos na rede cristalina (vacâncias, deslocamentos atômicos, heteroátomos incorporados na rede sp^2), ligações incompletas nas bordas de grãos ou desordem estrutural, sendo também causada pela presença de carbonos sp^3 na rede. Por outro lado, a banda G corresponde aos estiramentos $C=C$ no plano, de carbono sp^2 , representado pelo modo de simetria E_{2g} (Nugroho et al., 2025; Smith et al., 2016; Snoussi et al., 2023; Tang et al., 2024). Ainda, nos espectros Raman, pode visto um ombro acentuado em aproximadamente 1180 cm^{-1} e uma assimetria forte na banda D, sugerindo a existência de sub-bandas (conforme indicado pelas linhas vermelhas na Figura 12).

Figura 12 – Espectros Raman dos biocarvões obtidos por (a) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (b) pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.



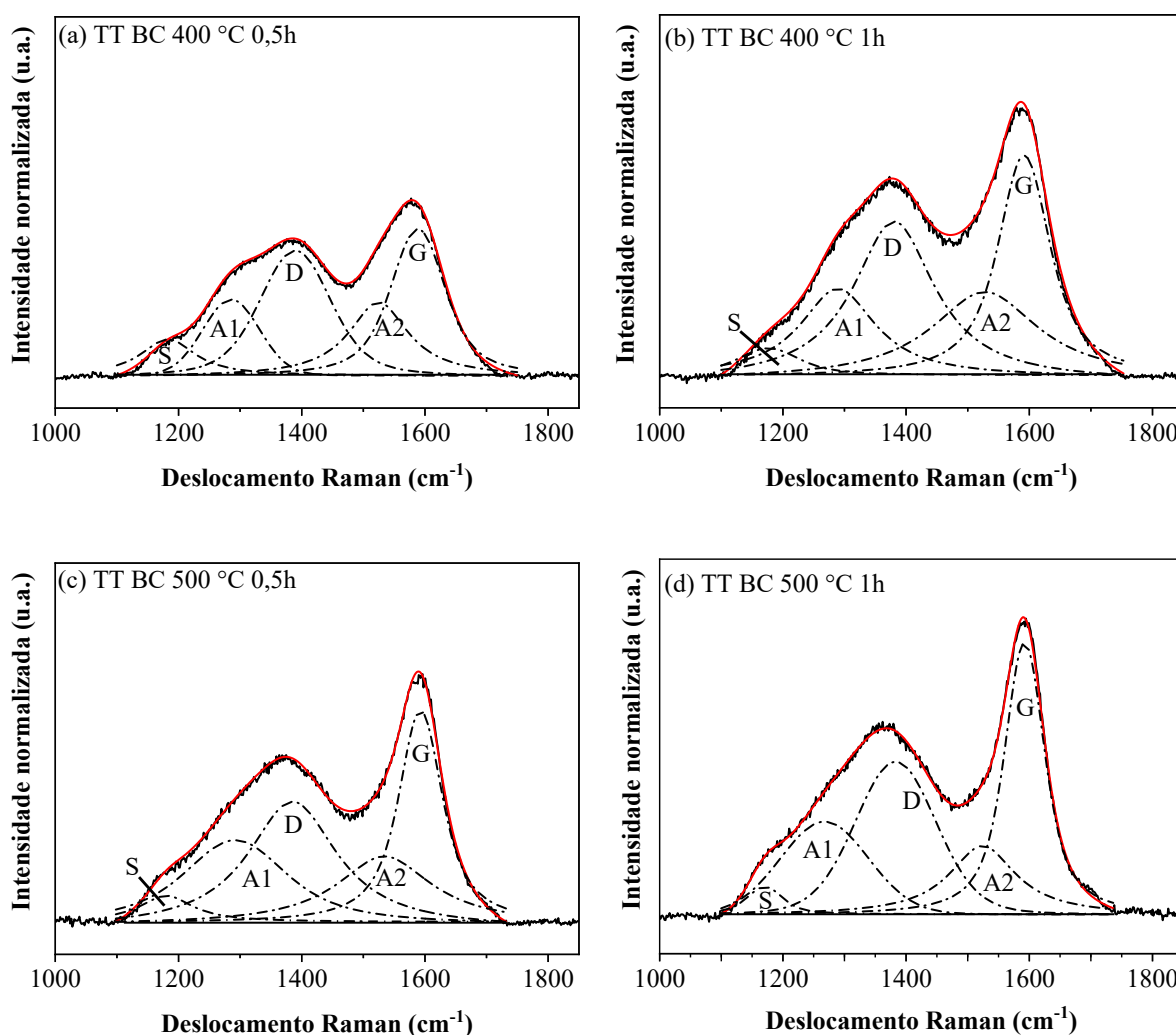
Fonte: O autor.

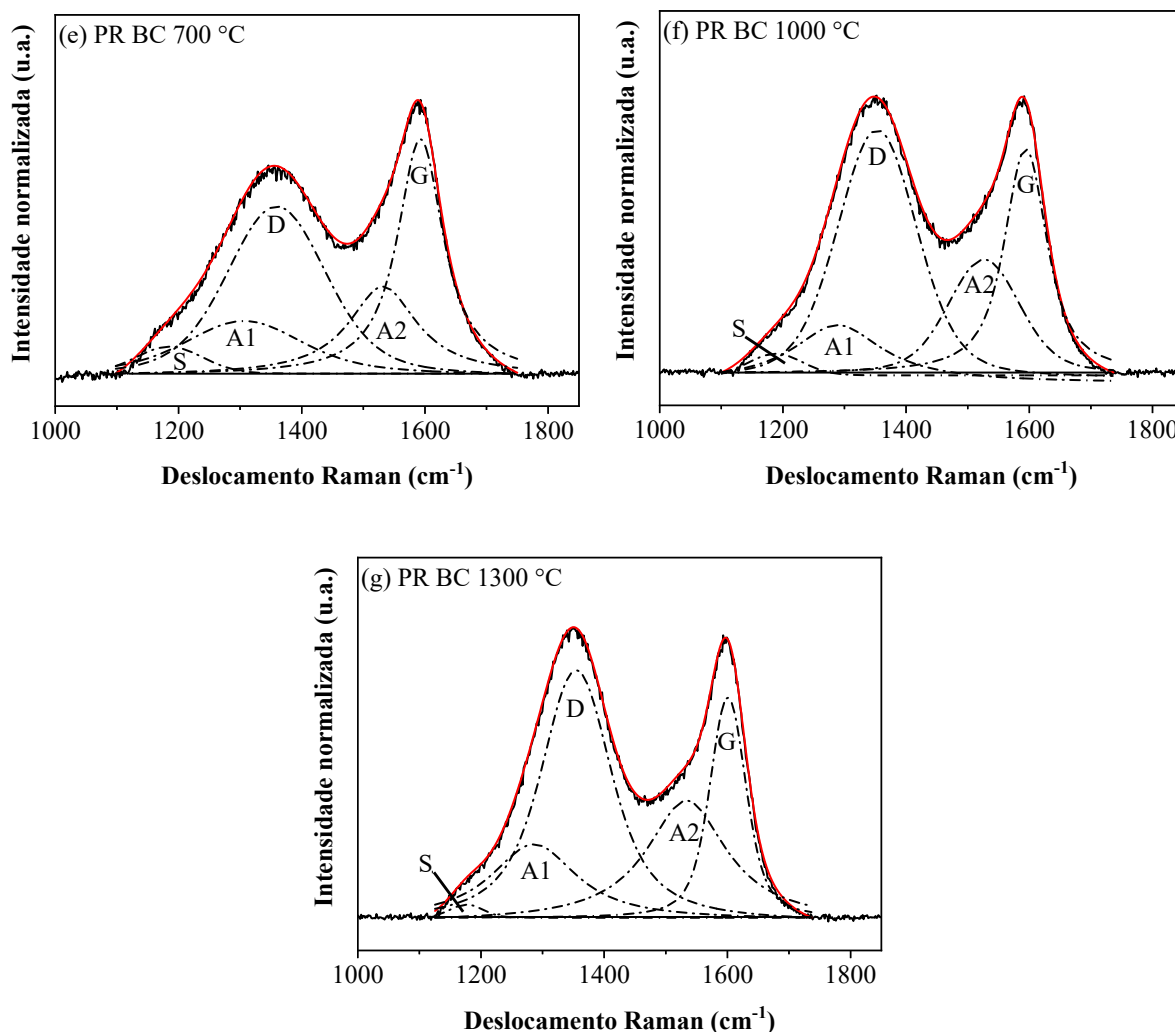
Para a melhor interpretação espectral foram realizadas deconvoluções dos espectros Raman (Figuras 13b), utilizando a função de Voigt, na região de 1100 a 1750 cm^{-1} . Após a deconvolução dos espectros foram identificadas bandas adicionais em aproximadamente 1180 , 1290 e 1530 cm^{-1} , denominadas bandas S, A_1 e A_2 .

A banda S é atribuída a defeitos causados por arranjos desordenados em domínios grafiticos e sítios contendo ligações de carbonos sp^2 - sp^3 mistas (Smith et al., 2016; Tang et al., 2024). A banda A_1 pode ser atribuída a combinação de modos vibracionais simétricos de

respiração e vibrações de Kekulé. Para sistemas contendo pequenos domínios aromáticos, representa múltiplos modos vibracionais e a presença de pequenos hidrocarbonetos poliaromáticos. Para domínios carbonáceos extensos, indica a presença de defeitos localizados, heteroátomos na rede ou regiões de baixa simetria (Nugroho et al., 2025; Smith et al., 2016). A banda A₂ é atribuída a combinação dos modos vibracionais de estiramento assimétrico e respiração em carbonos sp² próximo a defeitos, sendo também atribuída a deformação no plano causada pela presença do oxigênio na rede (Nugroho et al., 2025; Smith et al., 2016; Snoussi et al., 2023).

Figura 13 - Deconvolução dos espectros Raman na região de 1100 a 1750 cm⁻¹ aplicando função de Voigt, dos biocarvões obtidos por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e pirólise do bagaço de cana-de-açúcar: (a) TT BC 400 °C 0,5 h, (b) TT BC 400 °C 1 h, (c) TT BC 500 °C 0,5 h, (d) TT BC 500 °C 1 h, (e) PR BC 700 °C, (f) PR BC 1000 °C e (g) PR BC 1300 °C.





Fonte: O autor.

Abaixo serão discutidas as diferentes informações que podem ser extraídas dos espectros Raman a partir de sua deconvolução. A primeira a ser comentada será a razão I_D/I_G . Tal razão está intimamente ligada ao grau de desordem estrutural dos biocarvões em relação a estrutura do carbono grafítico. Quanto mais razão I_D/I_G se aproxima de zero, menor a quantidade de defeitos e maior a presença de C em estruturas sp^2 ordenadas (Pusceddu et al., 2019; Yuan et al., 2025).

Foram calculadas as razões I_D/I_G para os biocarvões preparados por tratamento térmico e por pirólise, utilizando a intensidade das bandas D e G após a deconvolução dos espectros. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3. Observou-se diminuição da razão I_D/I_G dos biocarvões preparados por tratamento térmico, de 0,86 a 0,56, com o aumento da temperatura e do tempo do tratamento, indicando maior proporção de estruturas com hibridação sp^2 em

relação aos defeitos e menor deformações na rede cristalina. Por outro lado, nos biocarvões pirolíticos foi identificado aumento da razão I_D/I_G com o aumento da temperatura do tratamento, variando de 0,72 a 1,15. Tal resultado, indica a formação de defeitos e deformações na estrutura do material com o aumento de temperatura. Ainda, na literatura é difundida a correlação inversamente proporcional entre a razão I_D/I_G e o tamanho de grão dos biocarvões, ou seja, o aumento da razão I_D/I_G também pode estar relacionada à diminuição do tamanho de cristalito dos biocarvões (Tang et al., 2024; Zeng et al., 2020). Desta forma, foi calculado o tamanho de cristalito dos biocarvões por meio da equação proposta por (Ferrari; Robertson, 2000), Equação 1

$$La = C(\lambda_L) / \left(\frac{I_D}{I_G}\right), \text{ onde } C(\lambda_L) \cong C_0 + \lambda_L C_1 \quad (\text{Equação 1})$$

onde La é o tamanho do cristalito em nm; C_0 e C_1 são constantes cujos valores são -12,6 nm e 0,033, λ_L é o comprimento de onda do laser de excitação (532 nm) e $\frac{I_D}{I_G}$ é a razão entre as intensidades das bandas D e G.

Tabela 3 - Razões I_D/I_G calculadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando função de Voigt.

Amostras	Razões I_D/I_G
TT BC 400 °C 0,5 h	0,86
TT BC 400 °C 1 h	0,73
TT BC 500 °C 0,5 h	0,60
TT BC 500 °C 1 h	0,56
PR BC 700 °C	0,72
PR BC 1000 °C	1,10
PR BC 1300 °C	1,15

Fonte: O autor.

Os valores de tamanho do cristalito e a variação do tamanho, em porcentagem, está apresentado na Tabela 4. Para o cálculo da variação de tamanho do cristalito, foi utilizado o tamanho de cristalito da amostra TT BC 400 °C 0,5h como inicial para os biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e da amostra PR BC 700 °C, como base para os biocarvões preparados por pirólise. Variação positiva indica o quanto o tamanho de cristalito

aumentou em relação a referência, enquanto a variação negativa indica o quando o tamanho de cristalito diminuiu em relação a referência. Assim, o aumento da temperatura da pirólise, promoveu a diminuição do tamanho de cristalito. Por outro lado, para os biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar, ocorreu aumento no tamanho do cristalito. Os resultados observados corroboram com o proposto na literatura, ou seja, maiores tamanhos de cristalitos levam a menores razões I_D/I_G (Tang et al., 2024; Zeng et al., 2020).

Tabela 4 – Tamanho de cristalito dos biocarvões calculados pela Equação proposta por Ferrari; Robertson (2000).

Amostra	Tamanho dos cristalitos (nm)	Variação do tamanho dos cristalitos (%)
TT BC 400 °C 0,5h	5,76	-
TT BC 400 °C 1h	6,79	+ 17,8
TT BC 500 °C 0,5h	8,26	+ 43,3
TT BC 500 °C 1h	8,85	+ 53,6
PR BC 700 °C	6,88	-
PR BC 1000 °C	4,51	- 34,5
PR BC 1300 °C	4,31	- 37,4

Fonte: O autor.

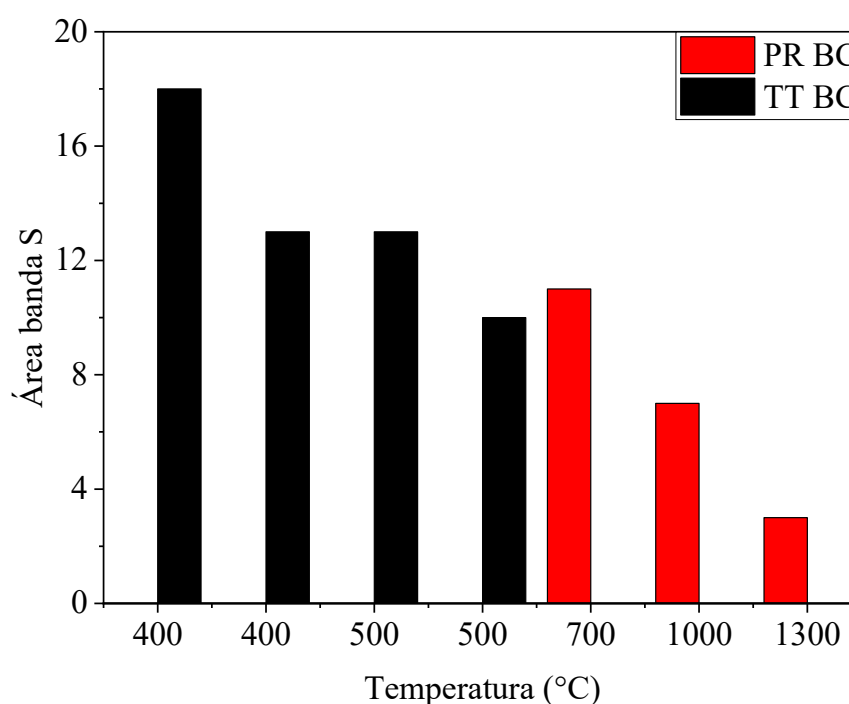
Portanto, a intensidade da banda D foi influenciada pela presença de defeitos, deformações na estrutura e pelo tamanho do cristalito dos biocarvões.

Outra informação importante observada nos espectros Raman deconvoluídos foi a diminuição da área da banda S com o aumento da temperatura do tratamento térmico e da pirólise (Figura 14). A redução relativa da área das bandas S pode estar relacionada ao maior grau de carbonização dos biocarvões, uma vez que, a diminuição da área das bandas acompanha a redução da razão molar H/C e aumento do teor de C. Este comportamento indica que a diminuição de heteroátomos (O, H etc.) nos biocarvões, leva à redução das ligações de carbono sp^2 - sp^3 mistas ou dos defeitos provenientes de arranjos desordenados e, deste modo, a banda S correspondente apresenta redução da área.

Ainda sobre os espectros Raman deconvoluídos (Figura 13), foi observada mudanças na posição e na largura a meia altura da banda G. A largura a meia altura da banda G, assim como a razão I_D/I_G , pode ser utilizada para definir o grau de ordem/desordem relativa das estruturas carbonáceas, sendo que bandas mais estreitas indicam estrutura mais grafitizadas. Em $\sim 1581\text{ cm}^{-1}$ a estrutura apresenta anéis aromáticos pouco ordenados. Quando a banda G se desloca para maiores valores de número de onda, valores próximos a 1600 cm^{-1} , indica condensação

aromática e crescimento de clusters sp^2 , sendo evolução para uma estrutura mais grafítica (Ferrari; Robertson, 2000; Yuan et al., 2025). Na Figura 15, estão apresentadas a relação da posição e largura a meia altura da banda G, para os biocarvões preparados. Foi observado deslocamento da posição da banda G a maiores valores de deslocamento Raman com o aumento da temperatura do tratamento térmico, indicando a condensação de anéis aromáticos e o crescimento de domínios sp^2 .

Figura 14 - Área da banda S determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt.

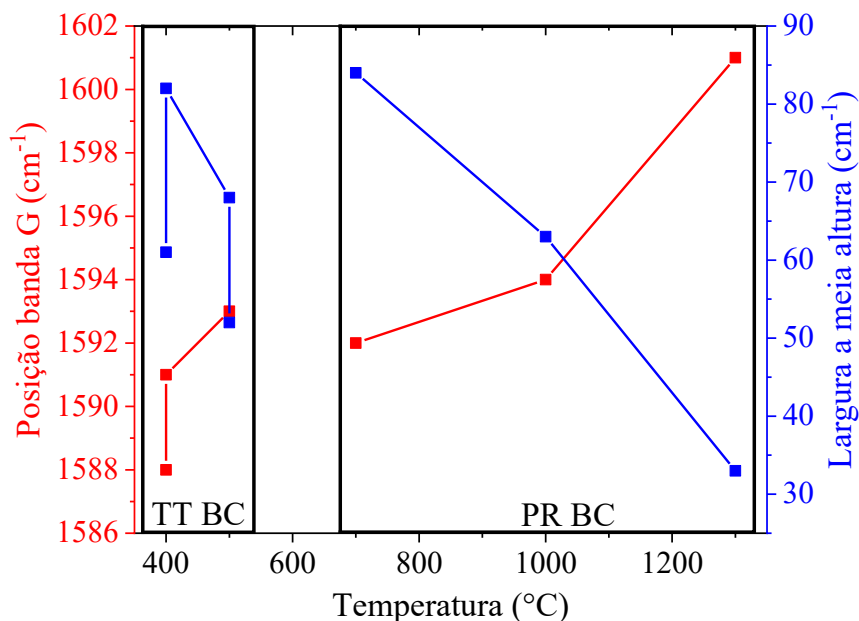


Fonte: O autor.

A largura a meia altura da banda G também diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, exceto para as amostras TT BC 400 °C. Tais amostras apresentaram aumento na largura a meia altura com o aumento no tempo de tratamento, indicado desordenamento estrutural com o aumento no tempo. As amostras TT BC 500 °C apresentaram comportamento contrário, o aumento do tempo de tratamento térmico levou a redução da largura a meia altura da banda G, indicando maior presença de domínios sp^2 . Contudo, para as amostras TT BC 400 °C 1h e TT BC 500 °C 1h observou-se redução da largura a meia altura da banda G em função do aumento da temperatura. Adicionalmente, para os biocarvões PR BC observou-se diminuição da largura a meia altura com o aumento da temperatura, indicando

maior de domínios sp^2 com o aumento da temperatura.

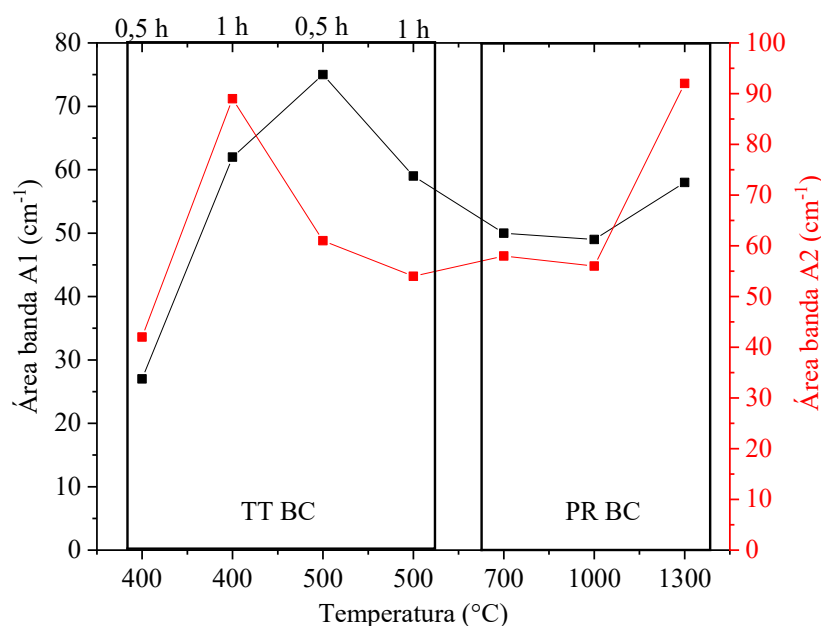
Figura 15 – Posição e largura a meia altura da banda G determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt.



Fonte: O autor.

As variações das áreas das bandas A1 e A2 estão apresentadas na Figura 16. Nos biocarvões TT BC 400 °C 0,5h e TT BC 400 °C 1h foi observado aumento na área das bandas, com o aumento do tempo. Isso indica aumento da desordem local em anéis aromáticos e presença de heteroátomos na estrutura, como também observado pelo aumento da largura a meia altura da banda G. Os biocarvões TT BC 500 °C 0,5 h e TT BC 500 °C 1h apresentam diminuição na área das bandas A1 e A2, com o aumento do tempo de tratamento térmico. O comportamento observado sugere que ocorre a diminuição na proporção de defeitos, possivelmente causados por reorganização e condensação progressiva das estruturas sp^2 , levando a maior grau de ordenamento estrutural, como observado pela diminuição da razão I_D/I_G e da largura a meia altura da banda G para o biocarvão TT BC 500 °C 1h (Shin et al., 2013). Os biocarvões preparados por pirólise, PR BC 700 °C, PR BC 1000 °C e PR BC 1300 °C, apresentaram aumento da área das bandas A1 e A2 com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Para esses biocarvões, o aumento da temperatura proporciona a formação de defeitos, como observado pelo aumento nas razões I_D/I_G (Tabela 3).

Figura 16 - Áreas das bandas A1 e A2 determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt para os biocarvões.



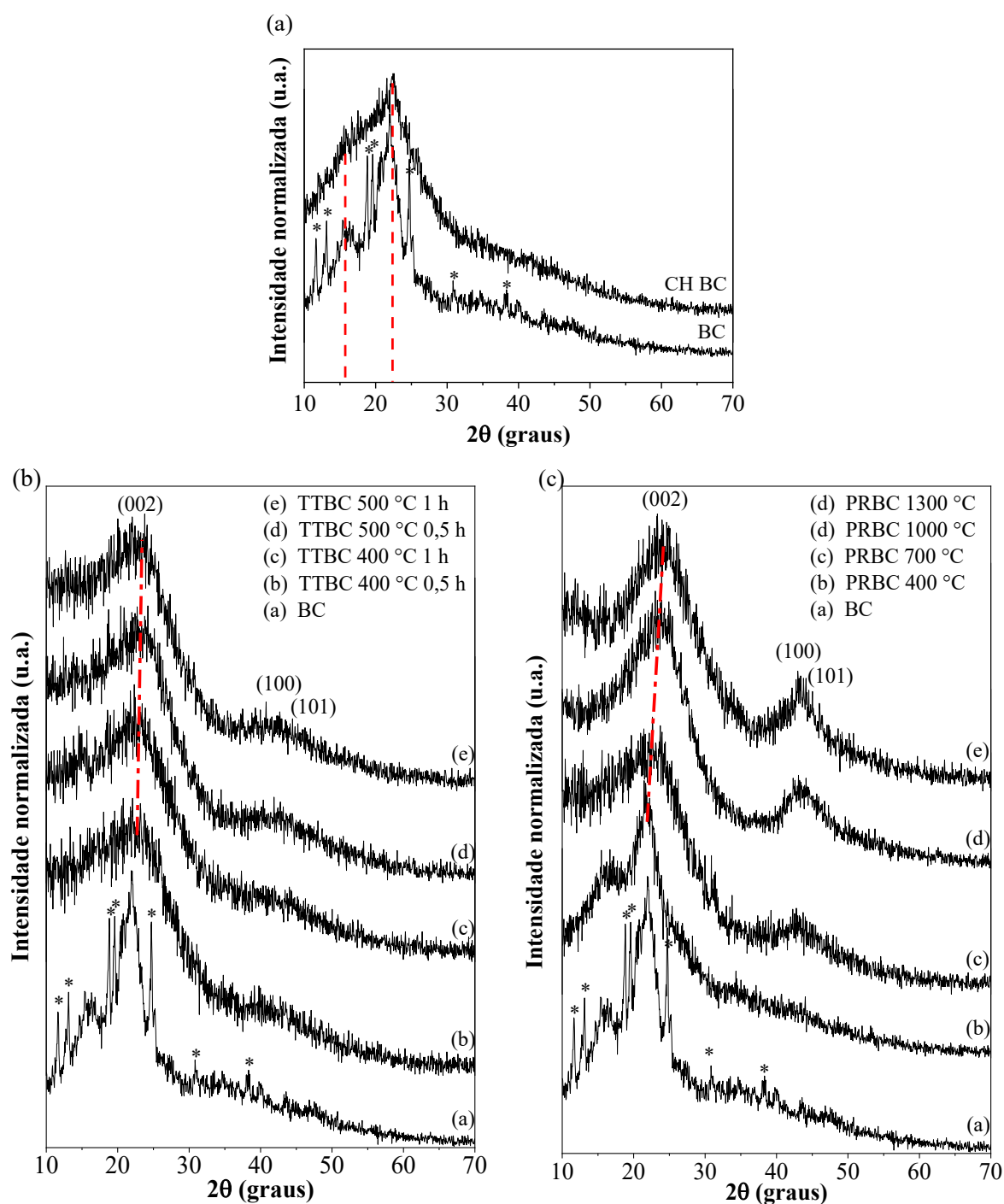
Fonte: O autor.

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras de bagaço de cana-de-açúcar, dos biocarvões preparados por carbonização hidrotérmica, por tratamento térmico em atmosfera estática de ar e por pirólise. O difratograma da amostra BC apresenta picos na região de 16,0 e 23,0° (2θ). Estes picos são característicos da celulose presente na biomassa (Castro, 2018). Adicionalmente, os picos finos indicados com asteriscos (*) foram atribuídos a sacarose presente no bagaço de cana-de-açúcar.

O padrão de difração obtido para a amostra CH BC (Figura 17a), também apresentou os dois picos largos sobrepostos a um halo-amorfo na região de 14 e 30 ° (2θ). Os dois picos poderiam ser atribuídos a celulose da matéria-prima precursora, apenas parcialmente decomposta no processo de carbonização hidrotérmica. A presença concomitante do halo-amorfo sugere a formação de material carbonáceo de baixo ordenamento estrutural (Castro et al., 2025; Sevilla; Fuertes, 2009). Dessa forma, o difratograma de raios X também indicou que a amostra CHBC apresenta decomposição incompleta da biomassa, assim como observado pelos resultados da análise elementar CHNS e espectroscopia FTIR.

Figura 17 - Difratogramas de raios X do bagaço de cana-de-açúcar e dos biocarvões obtidos por (a) carbonização hidrotérmica, (b) tratamento térmico em atmosfera estática de ar e (c)

pirólise. (*) sacarose.



Fonte: O autor.

Nos difratogramas das amostras de biocarvões obtidos por tratamento térmico em atmosfera estática de ar (Figura 17b) e por pirólise (Figura 17c) foi possível identificar um pico largo de baixa intensidade na região de 23° (2θ) que pode ser atribuído a domínios grafiticos de baixo ordenamento estrutural, em referência a reflexão (002) do grafite hexagonal.

Adicionalmente, também se observou pico largo de menor intensidade em aproximadamente 43° (2θ), sendo correspondente as reflexões dos planos (100) e (101) da mesma fase supramencionada. Para a estrutura gráfica hexagonal, ou seja, uma fase altamente ordenada, o pico referente ao plano (002) pode ser observado em aproximadamente $26,5^\circ$ (2θ). Desta forma, o perfil dos picos nos difratogramas e o respectivo deslocamento para menores ângulos (em relação a fase hexagonal), indicam estrutura carbonácea de baixo ordenamento estrutural (Castro et al., 2025; Unur, 2013; Vieira et al., 2025; Zhang et al., 2023a). Contudo, observou-se melhor definição do pico referente ao plano (002) e seu deslocamento para maiores ângulos com o aumento da temperatura. Para os biocarvões obtidos por tratamento térmico a posição do pico (002) foi de $22,4$, $22,6$, $23,0$ e $23,3^\circ$ (2θ) para as amostras TT BC 400°C 0,5 h, TT BC 400°C 1 h, TT BC 500°C 0,5 h e TT BC 500°C 1 h, respectivamente. Para os biocarvões pirolíticos, a posição da reflexão (002) foi de $22,0$, $22,5$, $23,6$ e $24,6^\circ$ (2θ) para as amostras PR BC 400°C , PR BC 700°C , PR BC 1000°C e PR BC 1300°C , respectivamente. Esse deslocamento para maiores ângulos sugere aumento do ordenamento da estrutura dos biocarvões em função do aumento do tempo de tratamento (para os biocarvões produzidos por tratamento térmico) e do aumento da temperatura para ambos biocarvões (porém ainda baixo se comparado ao grafite hexagonal) (Castro et al., 2025; Unur, 2013; Vieira et al., 2025; Zhang et al., 2023a).

A análise de difração de raios X sugere que todos os biocarvões obtidos apresentam baixo ordenamento estrutural a médias e longas distâncias. No entanto, conforme a temperatura do tratamento térmico aumentou, tanto na pirólise quanto no tratamento térmico em atmosfera de ar estático, foi possível observar aumento relativo no ordenamento devido ao deslocamento do pico largo de baixa intensidade em aproximadamente 23° (2θ) para maiores ângulos e a intensificação do pico em 43° (2θ),

Para avaliar as propriedades texturais dos biocarvões preparados foram medidas as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (N_2) a -196°C e determinada a área superficial específica (S_{BET}) pelo método BET, e volume e diâmetro dos poros, pelo método BJH. Os resultados da área superficial S_{BET} , diâmetro e volume de poros, estão apresentados na Tabela 5.

A área superficial específica obtida para o carvão hidrotérmico (CH BC) foi de $26\text{ m}^2/\text{g}$. Tal valor foi próximo daquele obtido por Sevilla e Fuertes (2009), que prepararam carvão hidrotérmico a partir de celulose ($30\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Para os biocarvões preparados por tratamento térmico, observa-se uma tendência de aumento da área superficial específica em função do aumento do tempo, para uma determinada temperatura, e aumento da área em função do

aumento da temperatura. Nos biocarvões pirolíticos não foi possível observar relação clara entre a área superficial e os parâmetros de preparação. Contudo, o aumento da temperatura para 1300 °C promoveu aumento expressivo da área superficial específica ($S_{\text{BET}} = 294 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabela 5 – Propriedades texturais para os biocarvões obtidas a partir das isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio a -196 °C.

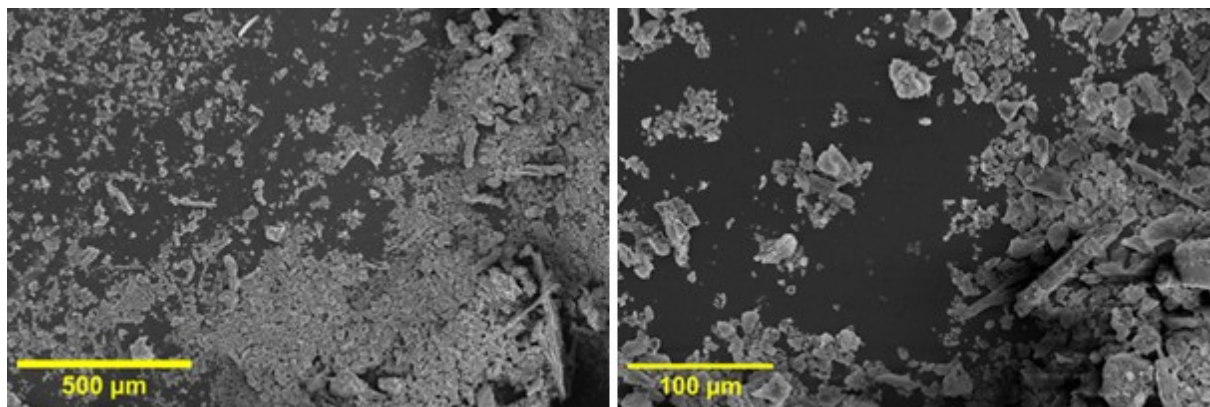
Amostra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	Volumes de poros (cm^3/g)	Raios de poros $D_v(r)$ (nm)
CH BC	26	0,143	8,24
TT BC 400 °C 0,5 h	32	0,005	1,67
TT BC 400 °C 1 h	74	0,007	1,89
TT BC 500 °C 0,5 h	22	0,002	1,88
TT BC 500 °C 1 h	98	0,003	1,68
PR BC 400 °C	18	0,021	1,68
PR BC 700 °C	6	0,012	1,88
PR BC 1000 °C	15	0,021	1,68
PR BC 1300 °C	294	0,026	1,88

Fonte: O autor.

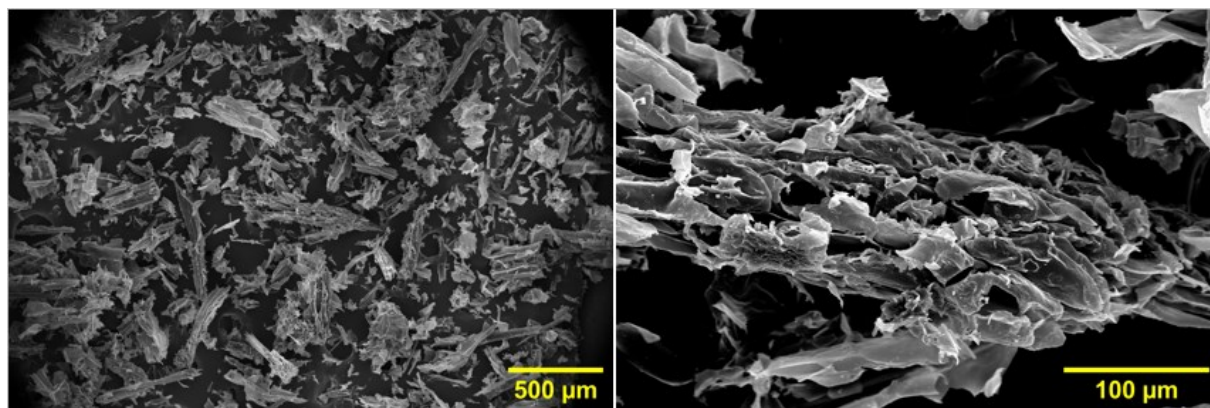
Quanto ao volume e raios dos poros, o carvão hidrotérmico (CH BC) foi o biocarvão que apresentou maiores diferenças em relação aos demais, mesmo possuindo áreas superficiais específicas próximas. Seu volume de poros foi de $0,143 \text{ cm}^3/\text{g}$ e diâmetro de 16,48 nm. Por outro lado, os demais biocarvões apresentaram volume de poros entre 0,002 e $0,026 \text{ cm}^3/\text{g}$ e raios variando entre 3,36 e 3,76 nm.

Para avaliar a morfologia e tamanho das partículas dos biocarvões foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Figura 18). Para melhor visualização dos perfil das partículas foram selecionadas duas ampliações. De modo geral, as partículas dos biocarvões apresentaram morfologia semelhante à das fibras vegetais do precursor, com superfícies heterogêneas, rugosas e contendo muitas fissuras. Esse perfil morfológico pode ser resultante da liberação de compostos voláteis, durante o tratamento térmico e pirólise, devido a decomposição da celulose, hemicelulose e lignina, presentes da biomassa, e da decomposição incompleta da biomassa por meio da carbonização hidrotérmica.

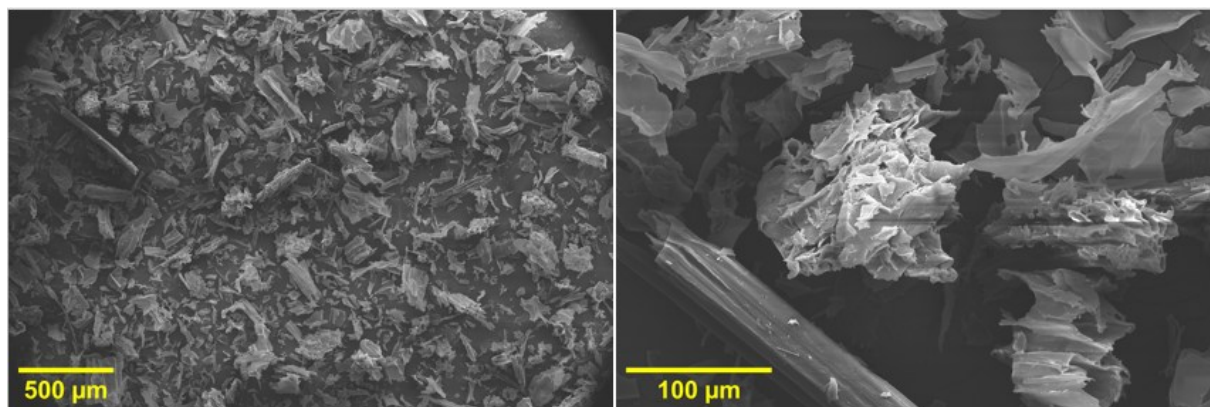
Figura 18 – Imagens SEM dos biocarvões (a) CH BC, (b) TT BC 500 °C 1h, (c) TT BC 400 °C 1h, (d) PR BC 400 °C, (e) PR BC 700 °C e (f) PR BC 1300 °C. Amostras em pó depositadas sobre fita de carbono.



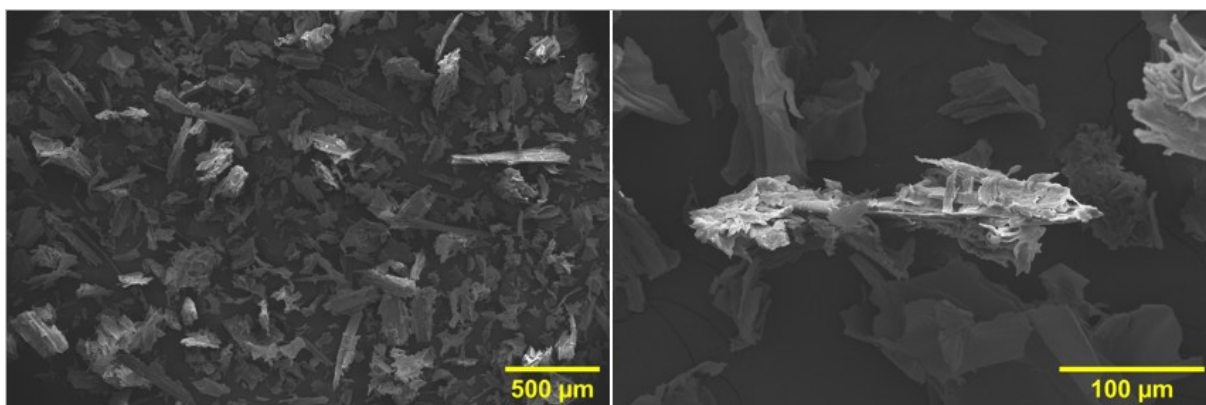
(a) CH BC



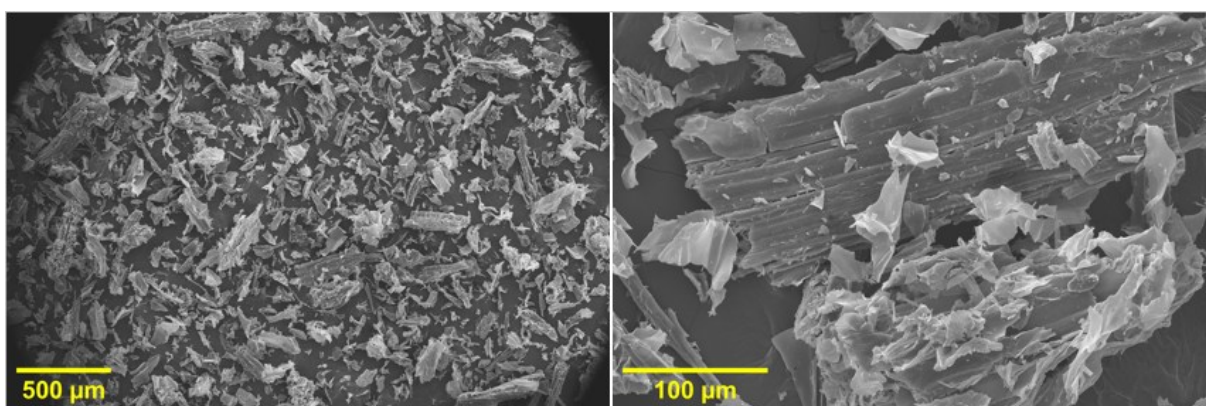
(b) TT BC 500 °C 1h



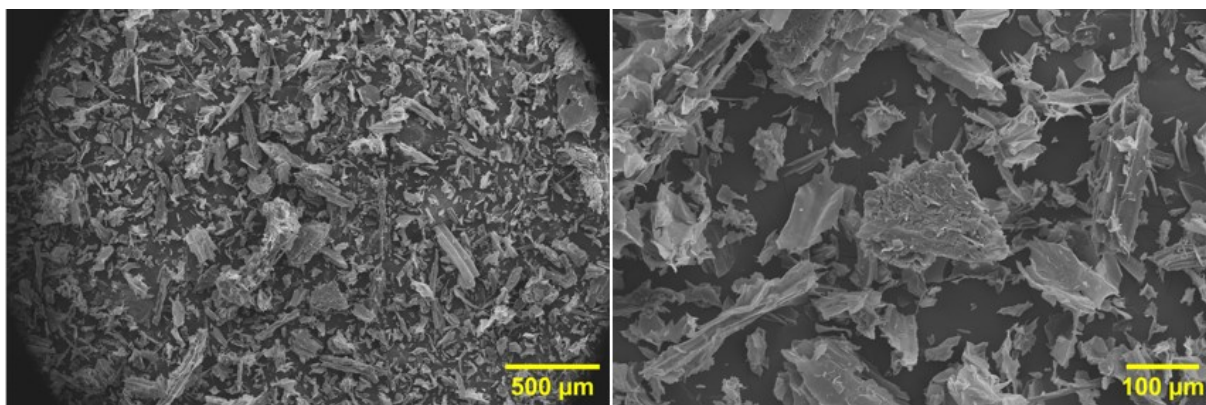
(c) TT BC 400 °C 1h



(d)PR BC 400 °C



(e)PR BC 700 °C



(f)PR BC 1300 °C

Fonte: O autor.

A partir das imagens SEM tentou-se medir o tamanho das partículas utilizando o software ImageJ. No entanto, não foi possível determinar exatamente o tamanho das partículas devido sua irregularidade, tornando as medidas pouco precisas. Ainda assim, com base na escala das imagens foi possível inferir que, de forma geral, as partículas dos biocarvões preparados possuem tamanhos de dezenas de microns.

Mediante as caracterizações realizadas, foi possível identificar diferenças

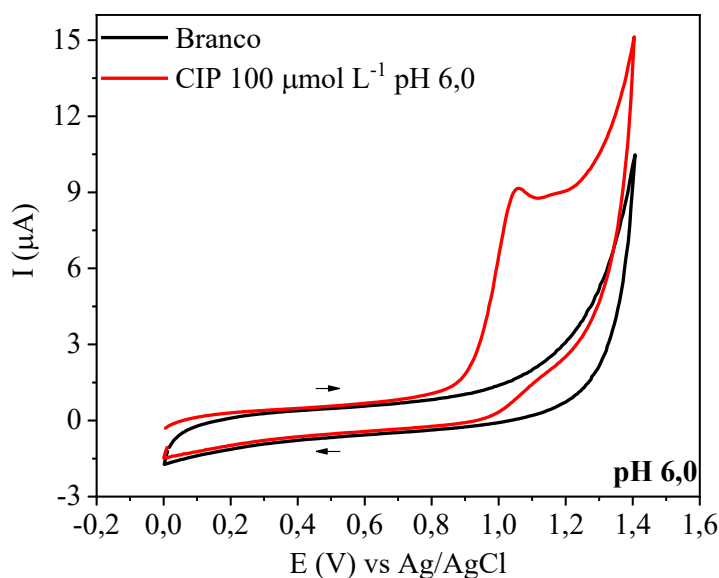
composicionais, estruturais, morfológicas e texturais entre os biocarvões. Para avaliação das propriedades eletroquímicas e das capacidades sensoriais foi selecionado um biocarvão obtido de cada metodologia. A escolha recaiu sobre aquele com maior grau de carbonização, maior ordenamento estrutural e maior área superficial específica, exceto para a amostra de carbonização hidrotérmica que foi obtida em apenas uma condição experimental. Desta forma, foram selecionadas as amostras CH BC, TT BC 500 °C 1h e TT BC 1300 °C.

4.3 AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO PARA DETECÇÃO DE CIPROFLOXACINO COM OS BIOCARVÕES PR BC 1300, TT BC 500 °C 1 h E CH BC

A avaliação da resposta eletroanalítica dos biocarvões PR BC 1300, TT BC 500 °C 1 h e CH BC foi realizada mediante a modificação de um eletrodo de carbono vítreo (GCE) comercial, por meio do gotejamento de 5 μL de uma suspensão de 1 g L^{-1} do biocarvão de interesse. A suspensão foi preparada a partir de 10 mg de amostra em 10 mL de dimetilformamida (DMF) juntamente com 5 μL NafionTM. O analito utilizado foi o ciprofloxacino (CIP). O comportamento eletroquímico do CIP foi descrito na secção 1.4 e caracteriza-se pelo processo de eletro-oxidação com a perda de 2 elétrons e 2 prótons

Nesta Dissertação, para as medidas iniciais, utilizou-se o eletrodo sem modificação para avaliar o comportamento eletroquímico do eletrólito suporte, a solução tampão de fosfato salino (PBS) 0,2 mol L^{-1} (e pH 6,0). Em seguida, foi adicionada uma alíquota da solução de CIP em PBS 0,2 mol L^{-1} (pH 6,0) para obter concentração final de 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 19. Nos voltamogramas observa-se um pico de oxidação irreversível do CIP no potencial de + 1,05 V. Tal resultado foi similar ao observado por outros autores (Faria et al., 2019; Zheng et al., 2025). A corrente do pico anódico foi de 3,94 μA .

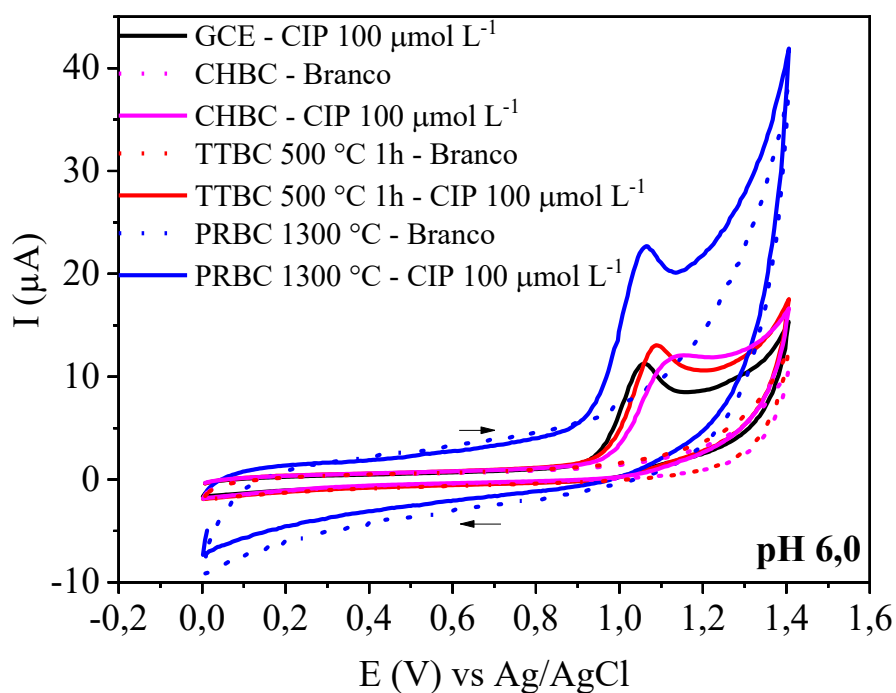
Figura 19 – Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação em solução tampão de PBS 0,2 mol L^{-1} (pH 6,0) e ciprofloxacino (100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS 0,2 mol L^{-1} , pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a + 1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: O autor.

As modificações do eletrodo de carbono vítreo com os biocarvões CH BC, TT BC 500 °C 1 h e PR BC 1300 °C foram realizadas visando obter melhorias na detecção e avaliar os efeitos catalíticos frente à eletro-oxidação de CIP. Os voltamogramas obtidos para os eletrodos modificados com CH BC, TT BC 500 °C 1 h e PR BC 1300 °C em solução tampão PBS 0,2 mol L⁻¹ e concentração de CIP 100 µmol L⁻¹, em comparação ao eletrodo sem modificação está apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação em solução de ciprofloxacino (100 µmol L⁻¹ em PBS 0,2 mol L⁻¹, pH 6,0) e para os eletrodos modificados com CH BC, TT BC 500 °C 1 h e PR BC 1300 °C e solução de ciprofloxacino (100 µmol L⁻¹ em PBS 0,2 mol L⁻¹, pH 6,0) em solução tampão PBS 0,2 mol L⁻¹ (pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a 1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



Fonte: O autor.

Para o eletrodo modificado com CHBC foi observado um pico de anódico em + 1,15 V, levemente superior ao eletrodo de carbono vítreo, bem como um pico de corrente superior de 4,8 µA. No voltamograma obtido para o eletrodo modificado com TTBC 500 °C 1h, foi observado um pico de oxidação em + 1,06 V, com corrente de pico de 9,47 µA. O eletrodo modificado com PR BC 1300 °C apresentou pico de oxidação em + 1,04 V, com corrente de pico de 8,53 µA. O comportamento observado para os eletrodos modificados pode ser atribuído

às propriedades estruturais e superficiais dos biocarvões. Por meio das caracterizações físico-químicas, no biocarvão CHBC foram observados alto teor de grupos funcionais superficiais e, baixo grau de carbonização e menor organização estrutural, quando comparado aos demais. Devido essas características, se espera um filme com menor condutividade eletrônica, por tornar a cinética de transferência de elétrons menos favorável (Rahimpour; Sabeti; Chekin, 2021; Yang et al., 2025; Zheng; Yu; Fu, 2023).

O eletrodo modificado com o biocarvão TT BC 500 °C 1h tem comportamento diferente. Considerando a estrutura dos biocarvões, a amostra TT BC 500 °C 1 h apresentou nos espectros Raman banda G com maior intensidade do que a banda D (menor razão I_D/I_G). Desta forma, esta amostra apresentou maior quantidade relativa de carbonos sp^2 , quando comparado aos demais biocarvões, e menor quantidade relativa de defeitos na estrutura. Isso pode ter favorecido a condutividade do material, que por sua vez, favoreceu o transporte de elétrons e facilitou a oxidação do analito. Os grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão TT BC 500 °C 1 h, identificados por XPS e FTIR, também pode favorecer a interação do eletrodo modificado com o analito e, por isso, apresenta maior corrente de pico. O biocarvão TT BC 500 °C 1 h foi preparado em atmosfera com presença de oxigênio, o que pode ter induzido a formação de maior número grupos funcionais superficiais e/ou maior variedades de grupos químicos superficiais (Rahimpour; Sabeti; Chekin, 2021; Yang et al., 2025; Zheng; Yu; Fu, 2023).

No caso do biocarvão PR BC 1300 °C sua estrutura é distinta. O espectro Raman mostrou que a banda D tem maior intensidade que a banda G (ou seja, menor razão I_D/I_G , ver Tabela 3), logo possuem maior quantidade relativa de defeitos na estrutura cristalina e desordens estruturais. Não apresenta grupos funcionais superficiais, conforme indicado nos espectros FTIR. Além disso, tal amostra apresenta área superficial 3 vezes maior do que aquela medida para o biocarvão TT BC 500 °C 1h. Essas características podem ter favorecido maior adsorção do analito pelo biocarvão tornando-o mais disponível a sítios eletroativos, fornecendo mais sítios ativos para a oxidação do analito, ou mesmo facilitado a difusão de íons, sendo fatores que contribuem para o aumento da corrente de pico (Rahimpour; Sabeti; Chekin, 2021; Yang et al., 2025; Zheng; Yu; Fu, 2023).

Na literatura é relatado que a presença de elétrons π localizados favorecem a difusão e transporte de massa de CIP no eletrodo, porque habilita interações de empilhamento π - π com o grupo aromático do CIP, o que proporcionaria maior sinal analítico na medida (Liang et al., 2025; Rahimpour; Sabeti; Chekin, 2021). Quando comparados os biocarvões, aquele com maior proporção de elétrons π localizados seria o TT BC 500 °C 1h, maior quantidade relativa de

carbonos sp^2 ainda apresentando defeitos estruturais, possibilitando mais interações com o analito, corroborando com os resultados obtidos. Dessa forma, a capacidade de interação do biocarvão TT BC 500 °C 1h com a molécula de CIP advém, provavelmente tanto das interações π - π quanto dos grupos funcionais superficiais.

Devido à sutil maior corrente de pico anódico e condições mais brandas de preparo, o biocarvão TT BC 500 °C 1h foi selecionado para a realização da moagem, visando melhora do sinal analítico após este pós-tratamento. Outro ponto a destacar também, foi que durante os ensaios eletroquímicos observou-se que os filmes formados por *drop-casting* não foram replicáveis para os materiais não moídos. A distribuição de partículas na superfície do eletrodo de carbono vítreo não era uniforme e, em alguns casos, parte da superfície do eletrodo não era recoberta pelo biocarvões. Dessa forma a moagem foi importante para homogeneização do tamanho das partículas, habilitando a preparação de filmes mais uniformes.

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS BIOCARVÕES OBTIDOS POR MOAGEM

Para a etapa de moagem, foi selecionado o biocarvão TT BC 500 °C 1h. O planejamento experimental adotado seguiu delineamento fatorial 2^3 com ponto central. No entanto, esse delineamento foi adotado exclusivamente para organização e definição das condições experimentais, não sendo realizada análise ou discussão estatística dos efeitos. Os biocarvões moídos foram nomeados a partir das condições do tratamento, sendo elas: tempo de moagem, velocidade de rotação do moinho e razão massa de esferas:massa de biocarvão. Por exemplo, a amostra “2 h 300 rpm 50:1” indica que o biocarvão foi moído por 2 h, com velocidade de rotação de 300 rpm e razão massa de esferas:massa de biocarvão de 50:1.

As amostras moídas foram submetidas às mesmas caracterizações físico-químicas do que as amostras como preparadas. A composição elementar CHNS destas amostras está apresentada na Tabela 6. Para comparação da composição, os resultados da análise elementar CHNS do biocarvão precursor (amostra TT BC 500 °C 1 h) também foram descritos

Os biocarvões obtidos pela moagem possuem composição elementar similar ao biocarvão precursor. O mesmo pode ser observado para as razões molares H/C (Tabela 6). As pequenas variações podem estar relacionadas a flutuações dos valores de água adsorvida e heterogeneidade composicional das amostras. Vale salientar que, como a composição CHNS é similar para as amostras antes e após a moagem, o grau de contaminação com elementos das esferas e jarro de moagem (aço inoxidável) foi bastante reduzido, conforme indicaram os resultados das análises TGA e XPS.

Tabela 6 - Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) do biocarvão preparado por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 1 h e dos biocarvões moídos em diferentes condições.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Razões molares H/C
TT BC 500 °C 1h	78,23	2,96	0,83	0,02	0,453
2h 300 rpm 50:1	77,61	3,11	0,56	0,18	0,480
2h 300 rpm 20:1	79,87	2,97	0,54	0,20	0,446
2h 150 rpm 50:1	81,05	3,31	0,62	0,25	0,490
2h 150 rpm 20:1	80,51	3,20	0,58	0,24	0,478
1,5h 230 rpm 35:1	79,84	2,89	0,63	0,10	0,435
1h 300 rpm 50:1	78,25	3,14	0,56	0,17	0,433
1h 300 rpm 20:1	80,53	3,19	0,56	0,22	0,482
1h 150 rpm 50:1	80,60	3,22	0,58	0,24	0,475
1h 150 rpm 20:1	82,50	3,12	0,60	0,18	0,479

Fonte: O autor.

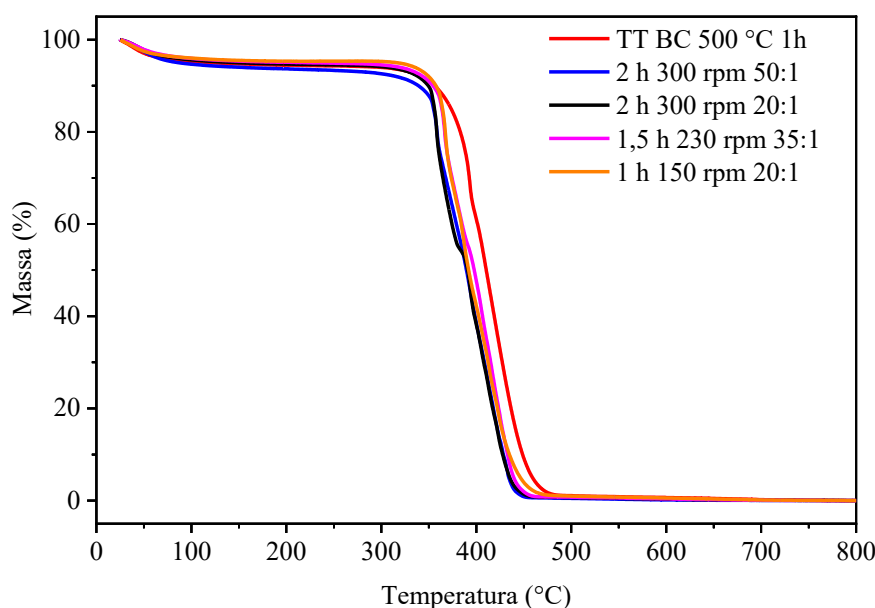
Também foram realizadas análises termogravimétricas para algumas amostras de biocarvão moído. As amostras foram selecionadas buscando avaliar os efeitos dos parâmetros de moagem sobre o comportamento térmicos e, para tal, utilizou-se amostras obtidas nas condições mais distintas. As curvas TGA destas amostras estão apresentadas na Figura 21.

As amostras apresentaram curvas TGA com dois eventos térmicos principais. O primeiro, caracterizado por perda de massa em até aproximadamente 150 °C, sendo atribuído à eliminação de água adsorvida. A perda foi de 4,5, 4,7, 5,0 e 6,0% para as amostras 1h 150 rpm 20:1, 1,5h 230rpm 35:1, 2h 300rpm 20:1 e 2h 300rpm 50:1, respectivamente.

O segundo evento ocorre entre 250 e 470 °C, sendo atribuído a combustão do material carbonáceo. De forma geral, observou-se um deslocamento para menores temperaturas do início da combustão da matriz carbonácea de aproximadamente 40 °C para as amostras moídas, com consequente redução da temperatura final de decomposição. Os biocarvões moídos tiveram combustão encerrada entre 460 e 480 °C, enquanto para o biocarvão como preparado finalizou em 490 °C. Tal resultado pode estar relacionado a redução do tamanho de partículas do biocarvão, diminuindo a energia necessária para o início da decomposição térmica. As diferentes condições de moagem promoveram apenas leves alterações no comportamento térmico entre os biocarvões moídos. A diferença mais destacada foi uma pequena perda de

massa (entre 300 e 370 °C) antes da queda abrupta (370 – 460 °C) para a amostra 2 h 300 rpm 50:1 (condição mais drástica de moagem), atribuída ao início da combustão. Para os demais biocarvões, foi observado apenas uma grande perda de massa entre 370 e 480 °C (a combustão do material carbonáceo).

Figura 21 – Curvas de TGA obtidas em fluxo de ar sintético para os biocarvões moídos e a amostra TT BC 500 °C 1h como preparada.



Fonte: O autor.

O biocarvão 1h 150 rpm 20:1 apresentou fim da combustão em 480 °C, apresentando resíduo (cinzas) a 700 °C igual a 0,14%. O biocarvão 1,5h 230 rpm 35:1 teve o fim da combustão em 470 °C, apresentando resíduo (cinzas) a 700 °C de 0,08%. Para o biocarvão 2h 300rpm 20:1 a combustão cessou em aproximadamente 465 °C, com resíduo (cinzas) a 700 °C de 0,07%. E por fim, O biocarvão moído 2h 300rpm 50:1 apresentou fim da combustão em 460 °C, com resíduo (cinzas) igual a 0,04% a 700 °C.

Para compreender os efeitos da moagem sobre a composição superficial dos biocarvões moídos, foram realizadas medidas de XPS para as mesmas amostras analisadas por análise termogravimétrica. Os espectros estão apresentados na Figura 22 e a respectiva composição atômica na Tabela 7. Nos espectros foram identificados picos referentes aos elementos carbono (C_{1s}), oxigênio (O_{1s}), silício (Si_{2p}) e potássio (K_{2p}) (Barr, 1983; Gao et al., 2022; Kuch et al., 1993; Mao et al., 2022a; Yang et al., 2025).

Tabela 7- Fração atômica dos elementos constituintes da amostra TT BC 500 °C 1h antes e após as moagens: carbono (C_{1s}), oxigênio (O_{1s}), silício (Si_{2p}) e potássio (K_{2p}).

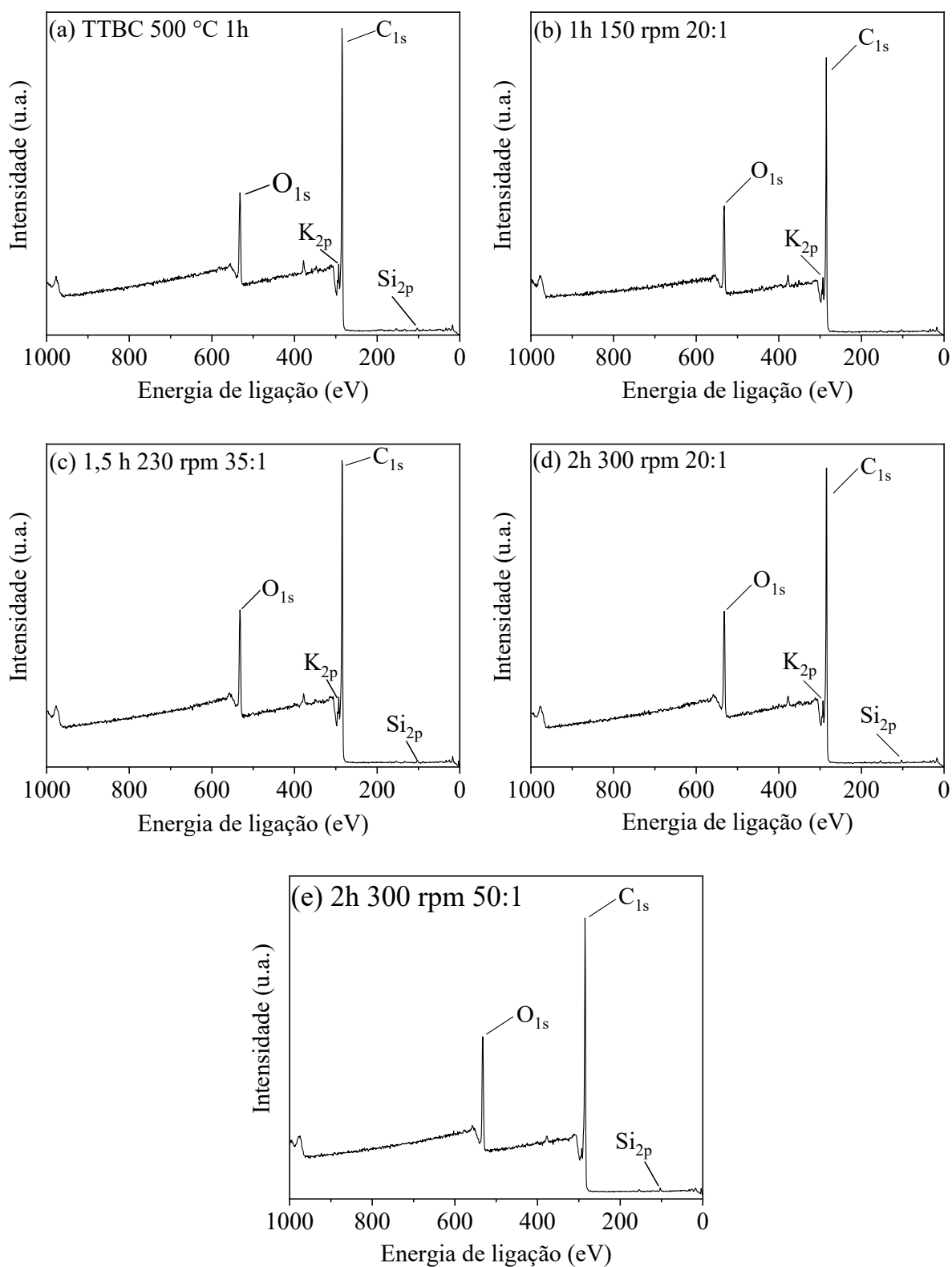
Amostra	Fração atômica (%)			
	C_{1s}	O_{1s}	K_{2p}	Si_{2p}
TT BC 500 °C 1h	84,71	12,63	1,44	1,22
1h 150rpm 20:1	83,67	14,78	1,54	-
1,5h 230rpm 35:1	84,53	13,68	1,26	0,53
2h 300rpm 20:1	83,16	14,87	1,12	0,85
2h 300rpm 50:1	80,48	18,30	-	1,23

Fonte: O autor.

A partir dos espectros XPS (Figura 22) de baixa resolução (*survey*), foi observado diminuição da fração atômica de C_{1s} e aumento relativo para O_{1s} após moagem, indicando a oxidação das amostras. Em comparação a amostra precursora, a amostra moída 2h 300 rpm 50:1 apresentou aumento da fração de O_{1s} de 12,63% para 18,30%, sendo um aumento de 5,67%. As demais amostras também apresentaram aumento no teor de O_{1s} , embora menor proporção, de 14,78, 13,68 e 14,87%, para as amostras 1h 150rpm 20:1, 1,5h 230rpm 35:1 e 2h 300rpm 20:1, respectivamente.

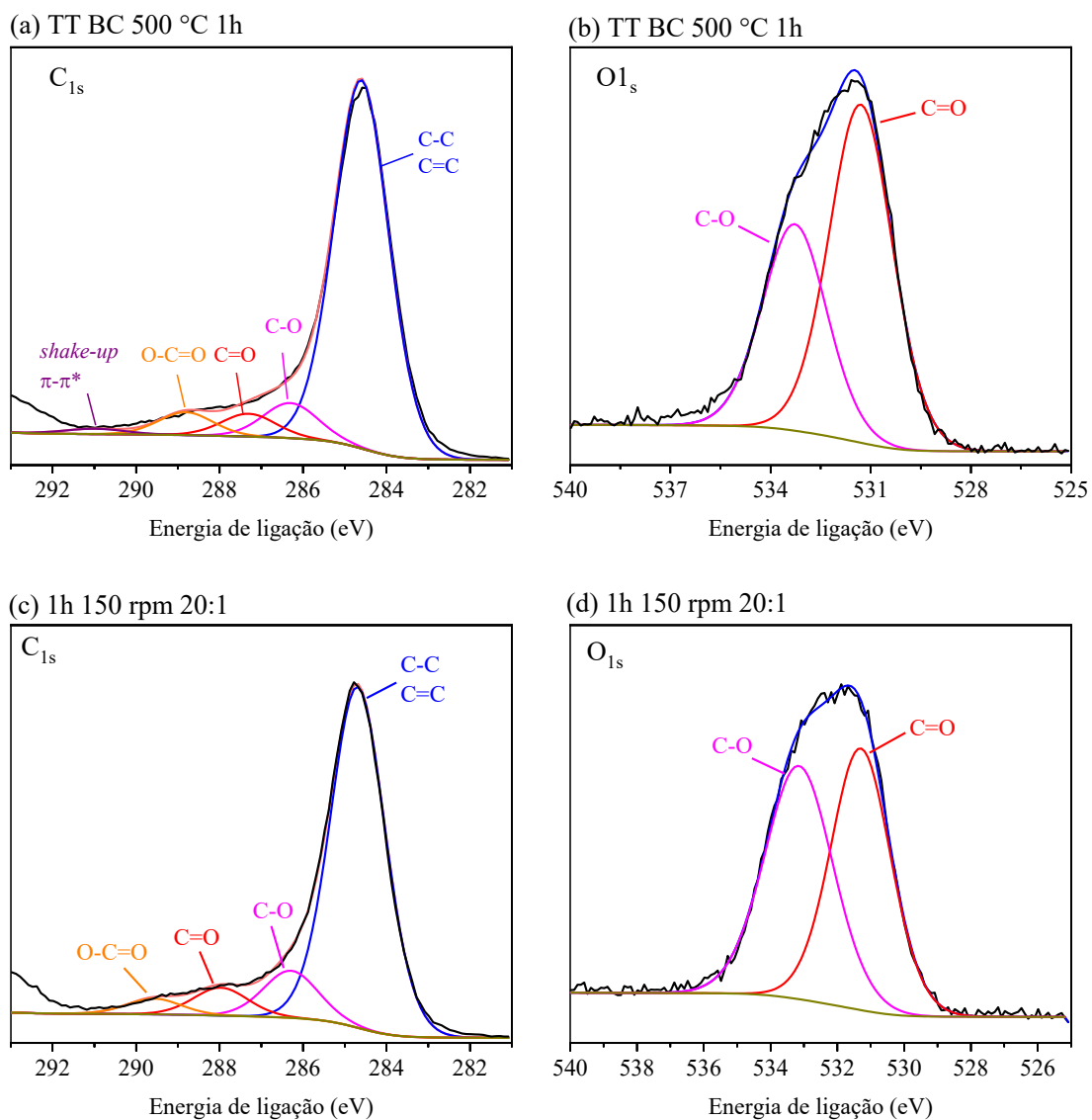
Nos espectros de alta resolução foram feitas deconvoluções dos picos referentes ao C_{1s} e O_{1s} (Figura 23). Na Tabela 8 estão apresentadas as frações relativas dos componentes em C_{1s} e na Tabela 9 as frações relativas dos componentes em O_{1s} .

Figura 22 – Espectros XPS de baixa resolução (*survey*) dos biocarvões (a) TTBC 500°C 1h, (b) 1h 150rpm 20:1, (c) 1,5h 230rpm 35:1, (d) 2h 300rpm 20:1 e (e) 2h 300rpm 50:1.

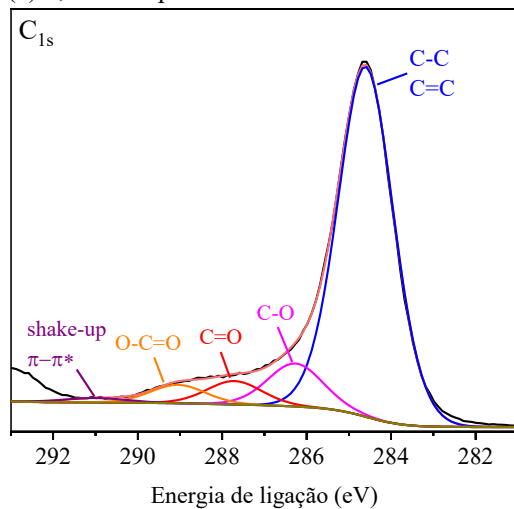


Fonte: O autor.

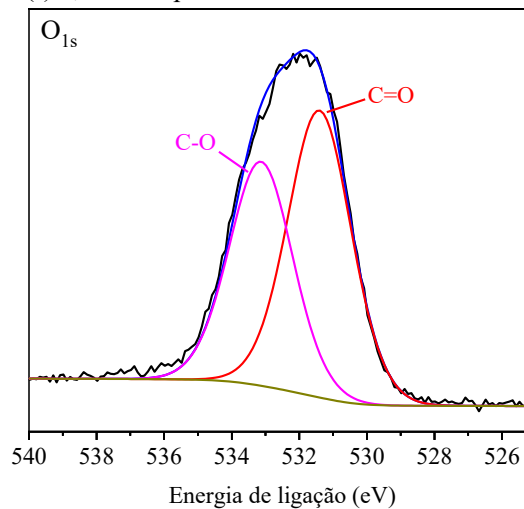
Figura 23 – Espectros de fotoelétrons excitados por raios X, de alta resolução, de (a) C1s-TT BC 500 °C, (b) O1s-TT BC 500 °C, (c) C1s-1h 150 rpm 20:1, (d) O1s-1h 150 rpm 20, (e) C1s-1,5h 230 rpm 35:1, (f) O1s-1,5h 230 rpm 35:1, (g) C1s-2h 300rpm 20:1, (h) O1s-2h 300rpm 20:1, (i) C1s-2h 300rpm 50:1, (j) O1s-2h 300rpm 50:1.



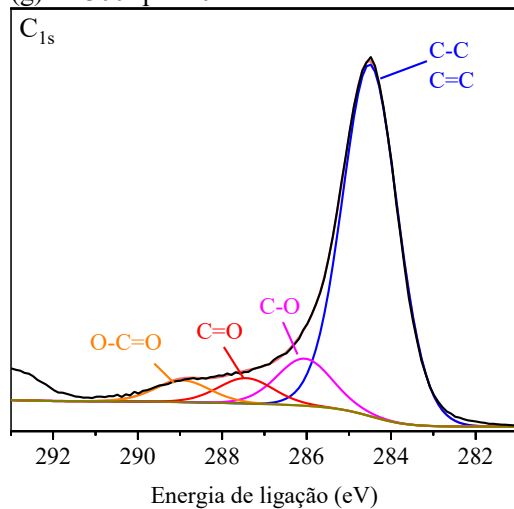
(e) 1,5h 230 rpm 35:1



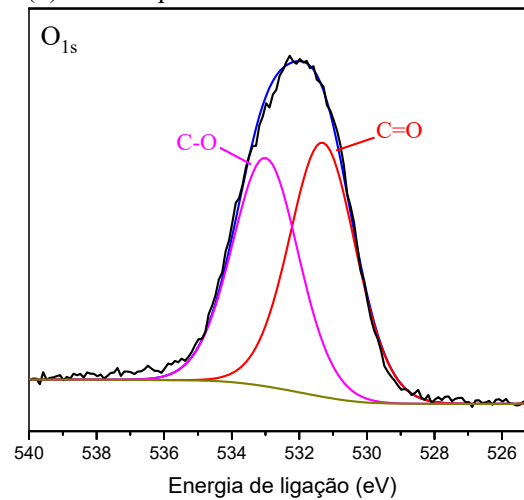
(f) 1,5h 230 rpm 35:1



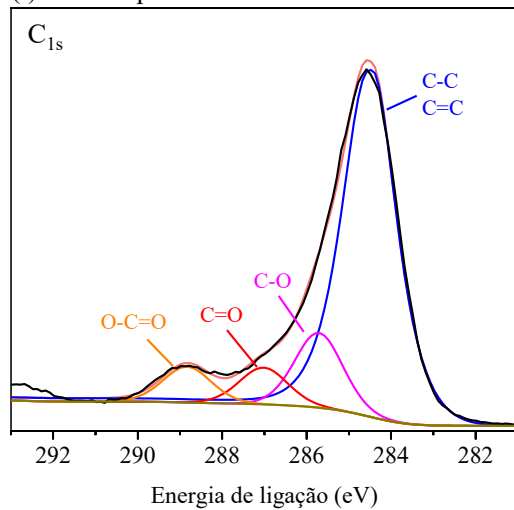
(g) 2h 300 rpm 20:1



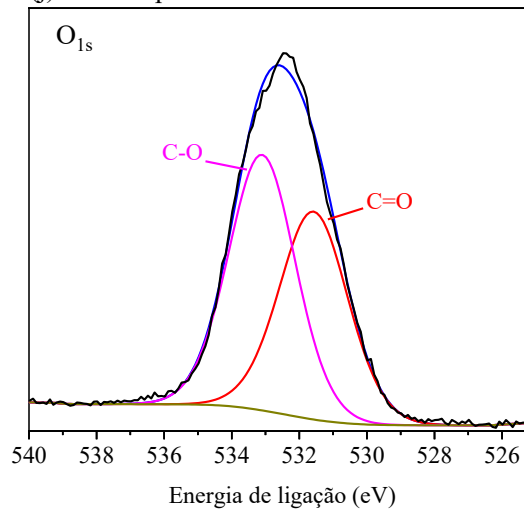
(h) 2h 300 rpm 20:1



(i) 2h 300 rpm 50:1



(j) 2h 300 rpm 50:1



Nos espectros XPS de alta resolução para o C1s, foram identificados cinco picos que podem ser atribuídos as ligações C-C/C=C ($284,6 \pm 0,1$ eV), C-O ($286,0 \pm 0,3$ eV), C=O ($287,5 \pm 0,5$ eV), O-C=O ($289,0 \pm 0,2$ eV) e o pico satélite shake-up $\pi-\pi^*$ (291,0 eV). Nos espectros O1s, foram identificados picos referentes a C=O ($531,3 \pm 0,1$ eV) e C-O ($533,3 \pm 0,3$ eV) (Gao et al., 2022; Mao et al., 2022; Nan et al., 2024; Yang et al., 2025; Zhang et al., 2023b).

Tabela 8 - Frações relativas dos componentes em C_{1s} obtidas após deconvolução dos espectros XPS de alta resolução.

Amostra	Frações relativas dos componentes em C _{1s} (%)				
	C-C + C=C	C-O	C=O	O-C=O	Shake-up $\pi-\pi^*$
TT BC 500 °C 1h	80,9	7,7	5,05	5,05	1,3
1h 150rpm 20:1	78,9	10,9	6,5	3,7	-
1,5h 230rpm 35:1	79,5	9,8	5,3	4,2	1,2
2h 300rpm 20:1	78,8	10,6	5,7	4,9	-
2h 300rpm 50:1	74,7	12,8	6,3	6,2	-

Fonte: O autor.

Tabela 9 - Frações relativas dos componentes em O_{1s} obtidas após deconvolução dos espectros XPS de alta resolução.

Amostra	Frações relativas dos componentes em O _{1s} (%)	
	C-O	C=O
TT BC 500 °C 1h	38,3	61,7
1h 150rpm 20:1	50,4	49,6
1,5h 230rpm 35:1	43,9	56,1
2h 300rpm 20:1	47,4	52,6
2h 300rpm 50:1	54,4	45,6

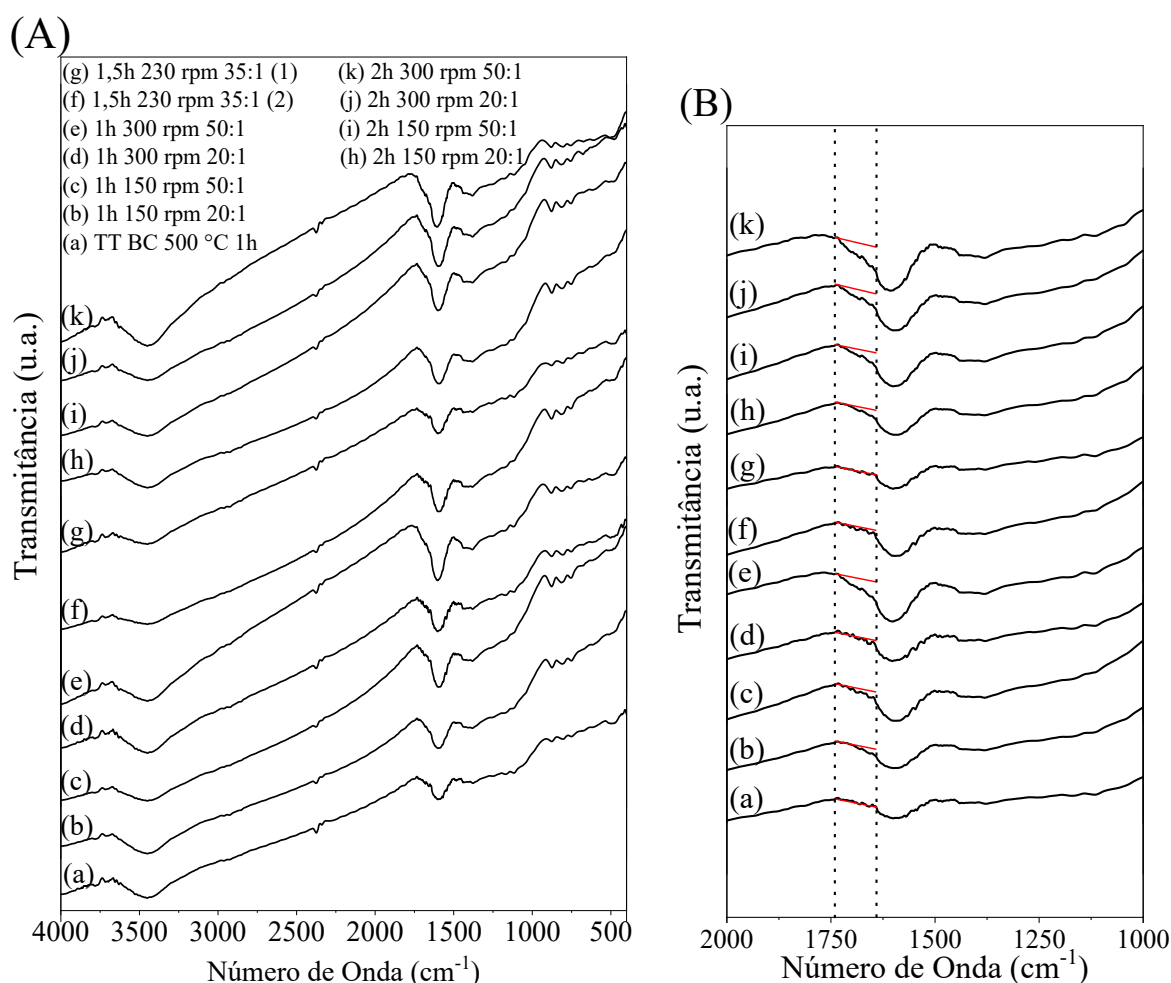
Fonte: O autor.

A partir dos espectros XPS de alta resolução para o C1s, também foi observado que a moagem proporcionou a oxidação superficial das amostras, devido ao aumento da porcentagem das ligações do carbono com oxigênio (C-O, C=O e O-C=O) (Tabela 8), resultando na redução das ligações C-C/C=C. Analisando os resultados para amostras moídas, às condições mais drásticas de moagem (2h 300 rpm 50:1) proporcionou maior oxidação, seguida pelas amostras 2h 300 rpm 20:1, 1h 150 rpm 20:1. A amostra com menor oxidação foi a 1,5h 230 rpm 35:1. Desta forma, os espectros XPS indicaram claramente que as condições de moagem podem influenciar diretamente na composição superficial dos biocarvões, conforme também observado por outros autores (Gao et al., 2022; Nan et al., 2024).

O perfil espectral XPS da amostra 1,5h 230 rpm 35:1 está mais próximo daquele do biocarvão como preparado, quando comparado aos demais biocarvões moídos. Isso pode ser constatado por apresentar, além dos picos presentes nas amostras moídas, o pico satélite *shake-up* π - π^* em C1s, marcador para sistemas π conjugados de compostos aromáticos. Contudo, tal amostra também apresentou aumento na porcentagem relativa de grupos oxigenados, indicando a sua oxidação, embora, em menor proporção (Majumdar et al., 2013).

As amostras dos biocarvões moídos também foram caracterizadas por espectroscopia FTIR. Os espectros estão apresentados na Figura 24A. Ao comparar os espectros FTIR dos biocarvões antes e após a moagem em diferentes condições verificou-se apenas leves alterações estruturais e composicionais. Nos espectros dos biocarvões moídos observa-se apenas leve alteração no perfil de linha, para as amostras moídas em condições mais drásticas, na região das bandas entre 1750 e 1490 cm^{-1} , atribuídas aos modos vibracionais de grupos C=O e C=C (Dos Santos et al., 2022; Melo et al., 2017; Sevilla; Fuertes, 2009; Yang et al., 2019). Na Figura 24B foram traçadas linhas vermelhas seguindo o perfil de linha da região entre 1750 e 1490 cm^{-1} para biocarvão TTBC 500 °C 1h e sobrepostas aos espectros dos biocarvões moídos. Ao comparar os perfis de linha espectral e posição das linhas vermelhas (Figura 24B) inseridas, podem ser observadas leves diferenças nos espectros de algumas amostras. Tal resultado também sugere a oxidação dos biocarvões após as moagens, sobretudo, nas condições mais drásticas, levando a formação de grupos C=O, uma vez que as principais alterações espectrais estão na região da banda de 1700 cm^{-1} . Esta observação corrobora com as análises de XPS, na qual foi constatado o aumento na quantidade de grupos oxigenados após a moagem, confirmando a oxidação dos biocarvões pelo processo.

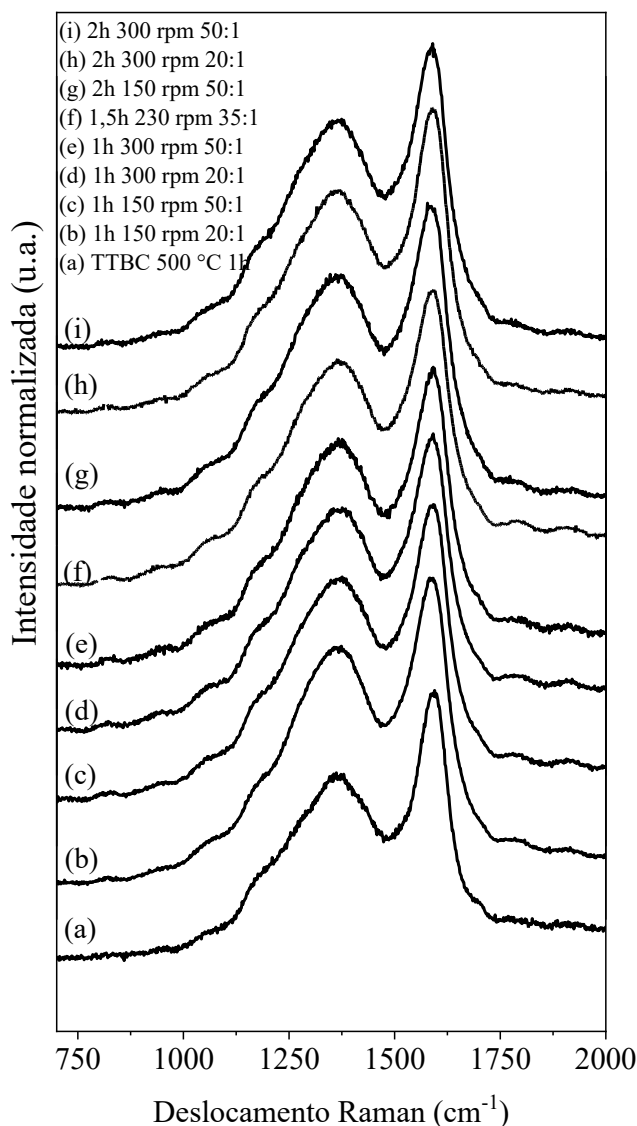
Figura 24 - Espectros de FTIR (A) na região de 4000 a 500 cm^{-1} e (B) indicando a alteração do perfil de linha na região de 1750 a 1490 cm^{-1} por meio das linhas vermelhas que possuem todas a mesma inclinação obtidas a partir do espectro do biocarvão TT BC 500 °C. Para (a) do biocarvão TT BC 500 °C e dos biocarvões moídos (b) 1h 150 rpm 20:1; (c) 1h 150 rpm 50:1; (d) 1h 300 rpm 20:1; (e) 1h 300 rpm 50:1; (f) 1,5h 230 rpm 35:1(2); (g) 1,5h 230 rpm 35:1(1); (h) 2h 150 rpm 20:1; (i) 2h 150 rpm 50:1; (j) 2h 300 rpm 20:1 e (k) 2h 300 rpm 50:1.



Fonte: O autor.

Espectros Raman também foram medidos para os biocarvões obtidos após moagem na região espectral de 700 a 2000 cm^{-1} (Figura 25).

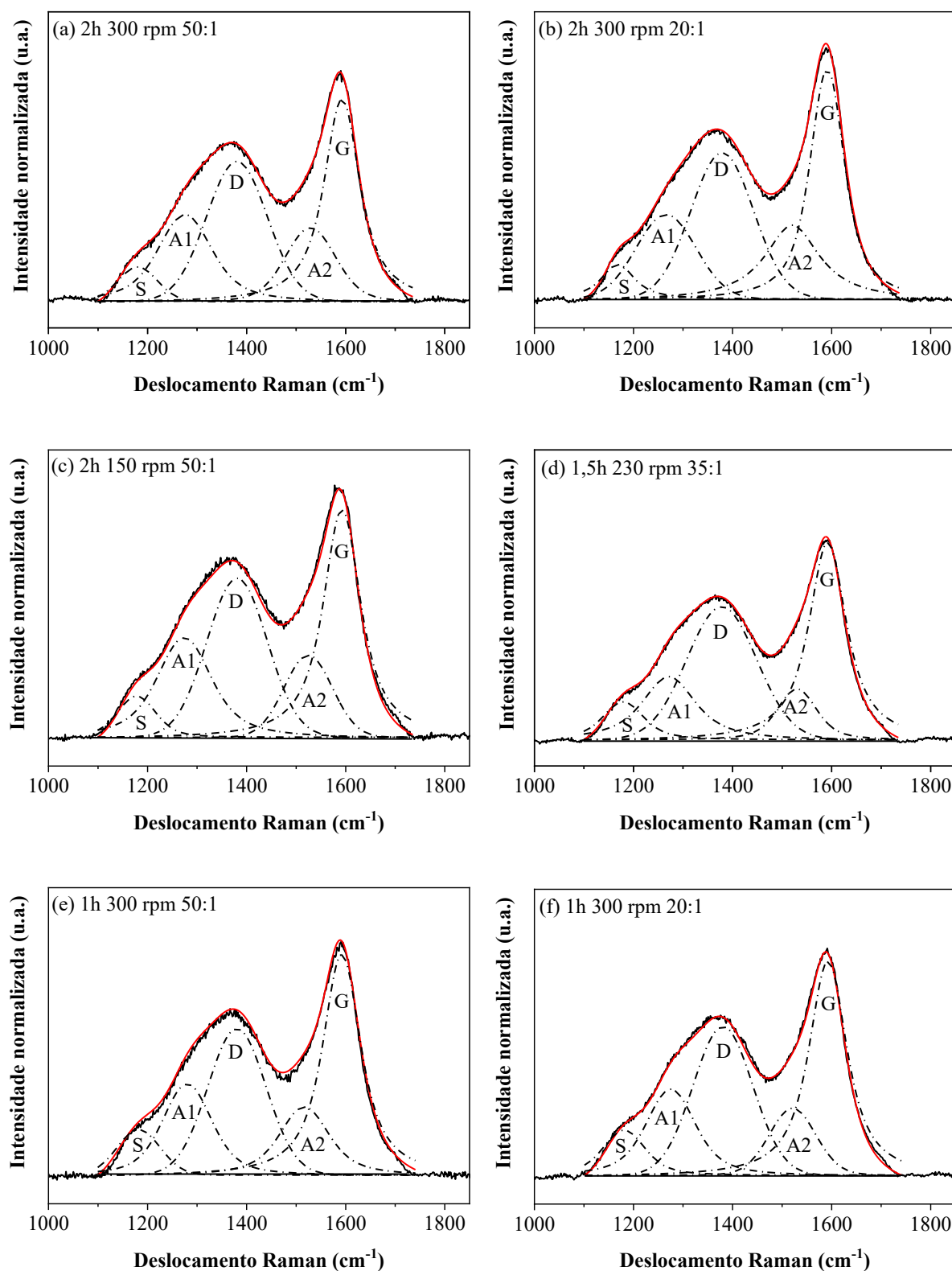
Figura 25 – Espectros Raman na região de 700 a 2000 cm^{-1} para o biocarvão TT BC 500 °C 1 h moído nas condições (a) 2h 300 rpm 50:1, (b) 2h 300 rpm 20:1, (c) 2h 150 rpm 50:1, (d) 1,5h 230 rpm 35:1, (e) 1h 300 rpm 50:1, (f) 1h 300 rpm 20:1, (g) 1h 150 rpm 50:1 e (h) 1h 150 rpm 20:1.

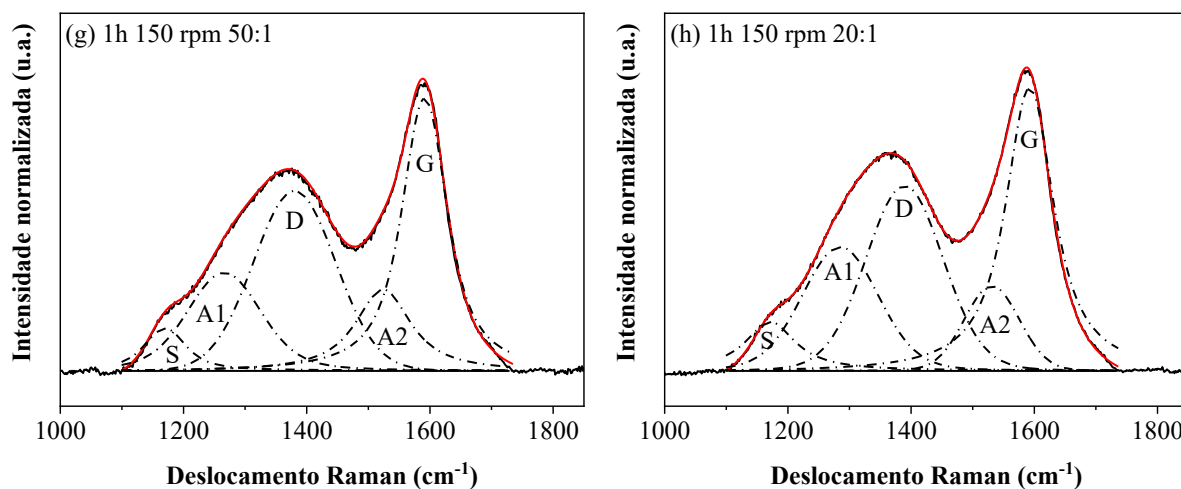


Fonte: O autor

A inspeção visual dos espectros dos biocarvões moídos revela que estes foram semelhantes entre si e semelhante ao espectro do biocarvão precursor apresentando as bandas D e G características de material carbonáceo. Nos espectros a banda D apresenta-se também com assimetrias. Para melhor investigar as alterações espectrais em função dos diferentes parâmetros de moagem foram realizadas deconvoluções dos espectros Raman utilizando a função de Voigt na região de 1100 a 1750 cm^{-1} . Os espectros deconvoluídos estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Deconvolução dos espectros Raman aplicando função de Voigt na região de 1100 a 1750 cm^{-1} para o biocarvão TT BC 500 °C 1 h moídos nas condições (a) 2h 300 rpm 50:1, (b) 2h 300 rpm 20:1, (c) 2h 150 rpm 50:1, (d) 1,5h 230 rpm 35:1, (e) 1h 300 rpm 50:1, (f) 1h 300 rpm 20:1, (g) 1h 150 rpm 50:1 e (h) 1h 150 rpm 20:1.





Fonte: O autor.

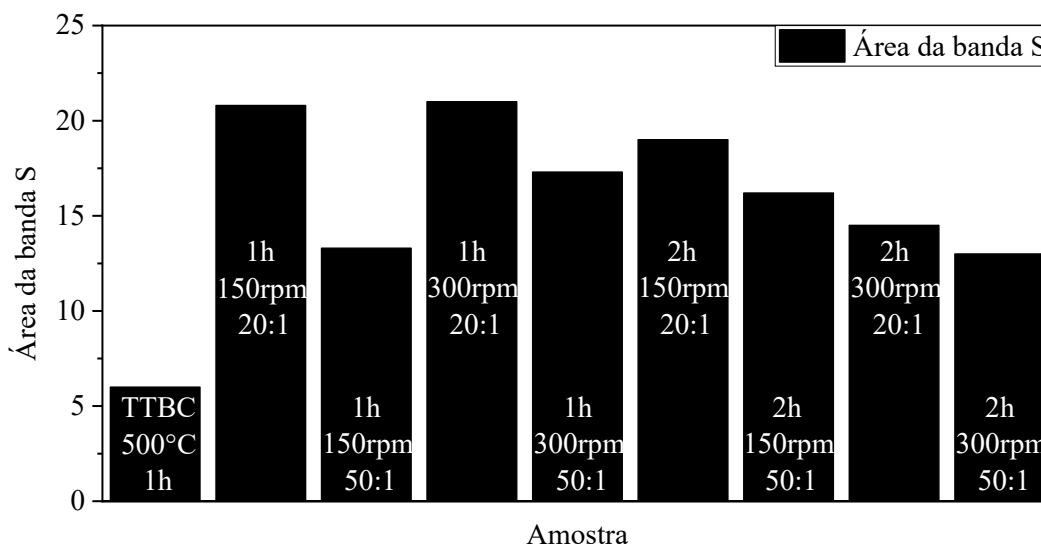
Após a deconvolução dos espectros Raman das amostras moídas, além das bandas D e G, foram identificadas as bandas S, A₁ e A₂, como no espectro do biocarvão precursor (Figura 13d). Para o entendimento do efeito da moagem na estrutura do material carbonáceo na Tabela 10 foram agrupadas as razões I_D/I_G calculadas e na Figura 27 está apresentada a evolução da área da banda S.

Tabela 10 – Razões I_D/I_G calculadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos, aplicando função de Voigt, para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h).

Amostra	Razões I_D/I_G
TT BC 500 °C 1h	0,56
2h 300 rpm 50:1	0,68
2h 300 rpm 20:1	0,63
2h 150 rpm 50:1	0,69
1,5h 230 rpm 35:1	0,67
1h 300 rpm 50:1	0,66
1h 300 rpm 20:1	0,69
1h 150 rpm 50:1	0,65
1h 150 rpm 20:1	0,65

Fonte: O autor.

Figura 27 - Área da banda S determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos, aplicando a função de Voigt, para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h).



Fonte: O autor.

As razões I_D/I_G após a moagem dos biocarvões aumentaram (Tabela 10), indicando a formação de defeitos decorrentes da moagem, também pode ser atribuído ao aumento de bordas decorrente da diminuição do tamanho das partículas, contribuindo com aumento da razão I_D/I_G (Tang et al., 2024; Zeng et al., 2020). Na literatura esse efeito também foi descrito por Gao et al. (2022) e Nan et al. (2024). Os autores sugerem que, devido a tensão mecânica e o calor gerado pela moagem ocorreu a quebra de ligações C=C, o que formaria defeitos na estrutura dos biocarvões.

Foi calculado o tamanho do cristalito e a variação do tamanho do cristalito para os biocarvões obtidos após a moagem, por meio da Equação 1, Tabela 11. O tamanho inicial utilizado foi da amostra TT BC 500 °C 1h, sendo a variação negativa o quanto diminuiu o tamanho do cristalito em relação a referência. Observou-se a diminuição do tamanho do cristalito dos biocarvões após a moagem, indicando que, a intensidade da banda D, assim como observado para os biocarvões como preparados, é influenciada pela formação de defeitos, desordem na estrutura do material e o tamanho de cristalito, por proporcionar efeitos de borda (Tang et al., 2024; Zeng et al., 2020).

Tabela 11 – Tamanho de cristalito para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h) calculados por meio da Equação proposta por Ferrari; Robertson, (2000).

Amostras	Tamanho dos cristalitos (nm)	Variação do tamanho dos cristalitos (%)
TT BC 500 °C 1h	8,85	-
2h 300 rpm 50:1	7,29	- 17,6
2h 300 rpm 20:1	7,87	- 11,1
2h 150 rpm 50:1	7,18	- 18,8
1,5h 230 rpm 35:1	7,40	- 16,4
1h 300 rpm 50:1	7,51	- 15,2
1h 300 rpm 20:1	7,18	- 18,8
1h 150 rpm 50:1	7,62	- 13,8
1h 150 rpm 20:1	7,62	- 13,8

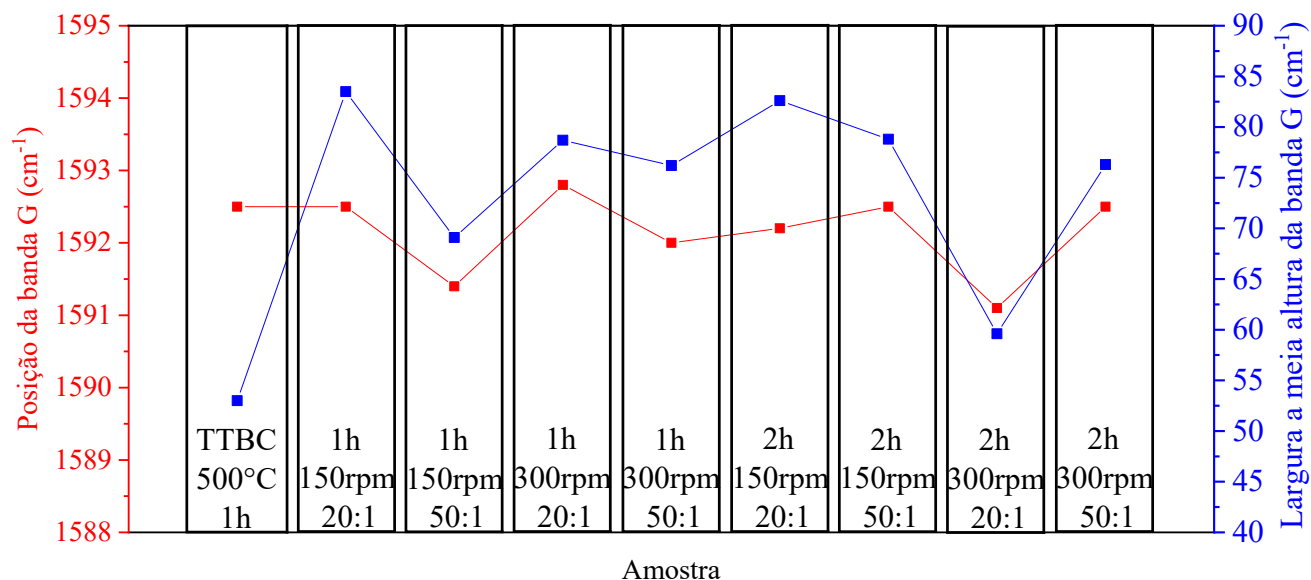
Fonte: O autor.

Também foi observado aumento na área da banda S para todas as amostras moídas analisadas (Figura 27). Sabendo que tal banda é referente as porções amorfas (menor ordem estrutural) dos biocarvões, isso indica que a moagem contribui para a “amorfização” das amostras, possivelmente pela quebra das ligações C=C e aumento das bordas dos cristalitos de biocarvão.

A Figura 28 apresenta a posição (cm^{-1}) e largura a meia altura da banda G para as amostras moídas. A posição da banda G teve apenas leves alterações em função da moagem, não representando mudanças estruturais relevantes nos domínios sp^2 remanescentes. Por outro lado, a largura a meia altura da banda G apresentou maiores alterações. De modo geral, o valor máximo da largura a meia altura foi de $83,5 \text{ cm}^{-1}$ para o biocarvão 1h 150 rpm 20:1 comparado a 53 cm^{-1} da amostra como preparada. Esse aumento indica maior proporção de defeitos na estrutura decorrentes da moagem, como observado pelo aumento das razões I_D/I_G .

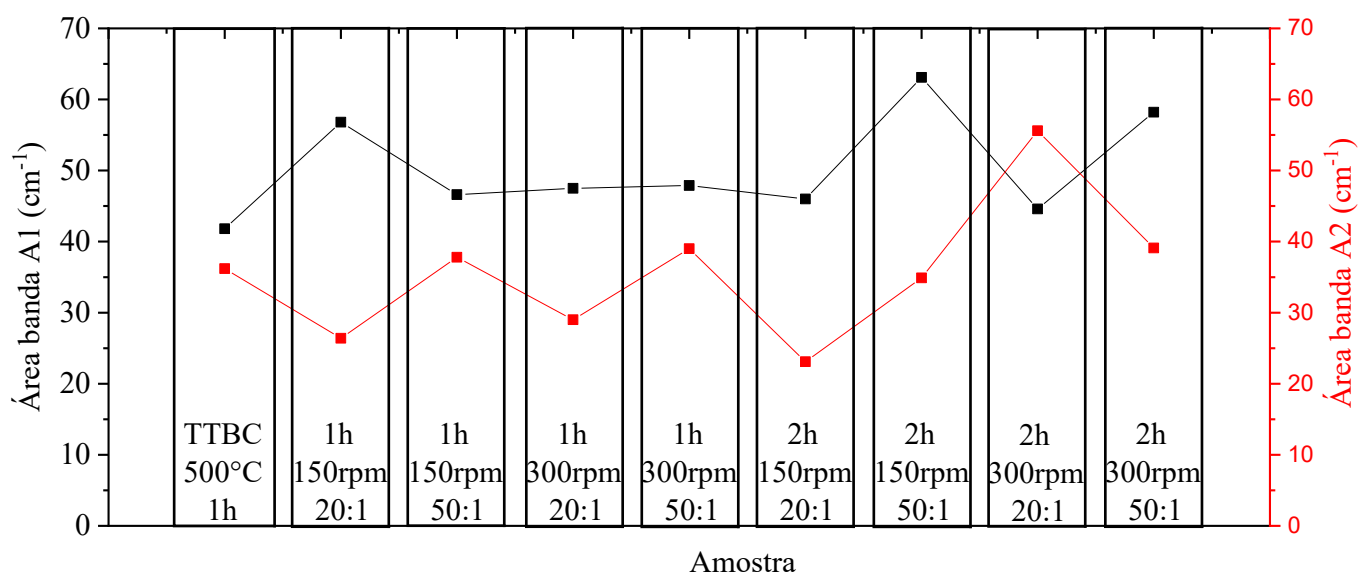
Na Figura 29 está apresentada a evolução das áreas das bandas A1 e A2 dos biocarvões moídos. Não foi observada uma tendência clara das áreas destas bandas em função das condições de moagem. Em alguns casos, como o biocarvão 1h 150rpm 20:1, foi observado aumento na área da banda A1, mas diminuição na área da banda A2. Isso sugere mudanças no tipo de defeito estrutural gerado em cada condição, mas ainda corrobora com o aumento do número de defeitos, visto que, também foi observado pelo aumento das razões I_D/I_G (Tabela 10) e aumento na largura a meia altura da banda G (Figura 28).

Figura 28 - Posição e largura a meia altura da banda G determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h).



Fonte: O autor.

Figura 29 - Áreas das bandas A1 e A2 determinadas a partir dos espectros Raman deconvoluídos aplicando a função de Voigt para os biocarvões moídos em comparação ao biocarvão precursor (TT BC 500 °C 1h).

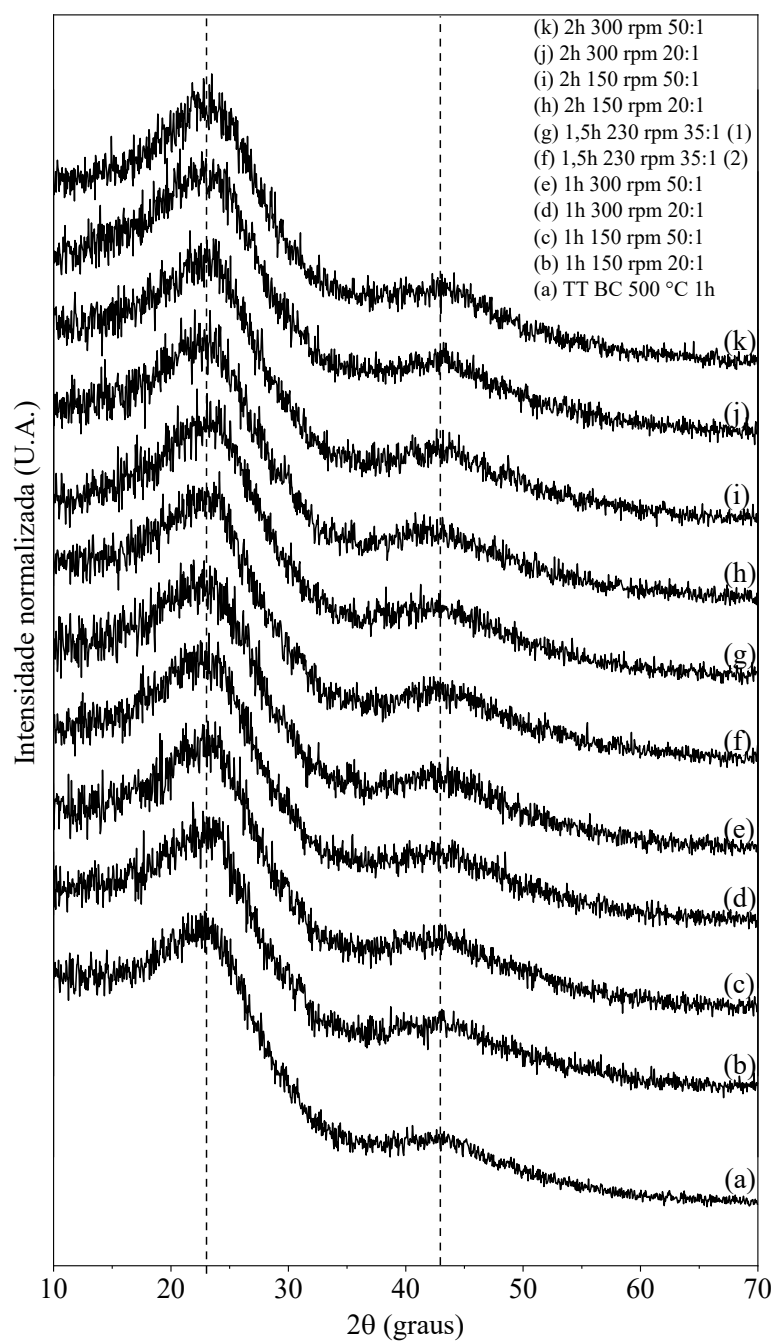


Fonte: O autor.

Nos difratogramas de raios X das amostras de biocarvões moídos (Figura 30b-i) foi possível identificar padrão de difração semelhante àquele encontrados para o biocarvão sem a moagem (Figura 30a). Os picos largos e de baixa intensidade em aproximadamente 23° (2θ), também seria atribuído ao plano (002) do grafite hexagonal. O deslocamento para menores ângulos, em relação a fase gráfitica, e a elevada largura do pico indicam que o material carbonáceo apresenta baixo ordenamento estrutural a médias e longas distâncias. O pico largo de menor intensidade em aproximadamente 43° (2θ), pode ser atribuído as reflexões dos planos (100) e (101) da fase grafite hexagonal (Castro et al., 2025; Unur, 2013; Vieira et al., 2025; Zhang et al., 2023a). O perfil do pico em 43° (2θ), para algumas amostras (por exemplo, 1,5h 230rpm 35:1 e 1h 150rpm 20:1), de biocarvões moídos sofreram leves alterações no tocante a diminuição da intensidade relativa e aumento da largura do pico. Tal observação pode indicar leve redução do ordenamento estrutural dos biocarvões moídos, conforme também sugerido pelas medidas de espectroscopia Raman.

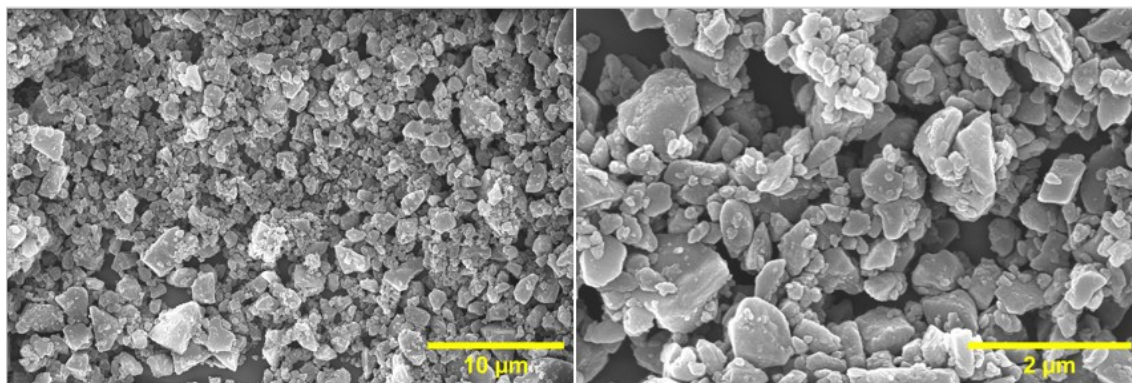
Imagens SEM foram obtidas para os biocarvões moídos (Figura 31) para avaliar os efeitos da moagem sobre a morfologia e o tamanho das partículas. Verifica-se drástica alteração morfológica das partículas nas amostras moídas (para comparação ver Figura 18b). De forma geral, as partículas apresentaram formas irregulares, pontiagudas e interfaces típicas de fratura. Na literatura, também foram reportadas alterações morfológicas nos biocarvões após a moagem, os descrevendo as partículas com formas irregulares e menor tamanho de partícula (Gao et al., 2022; Nan et al., 2024; Ng et al., 2022). Adicionalmente, nas imagens SEM também se observa claramente a redução do tamanho de partículas de dezenas de microns (amostra antes de moer) para submicron após a moagem.

Figura 30 – Difratogramas de raios X do (a) biocarvão obtido por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 1 h e dos biocarvões moídos (b) 1h 150 rpm 20:1, (c) 1h 150 rpm 50:1, (d) 1h 300 rpm 20:1, (e) 1h 300 rpm 50:1, (f) 1,5h 230 rpm 35:1(2), (g) 1,5h 230 rpm 35:1(1), (h) 2h 150 rpm 20:1, (i) 2h 150 rpm 50:1, (j) 2h 300 rpm 20:1 e (k) 2h 300 rpm 50:1.

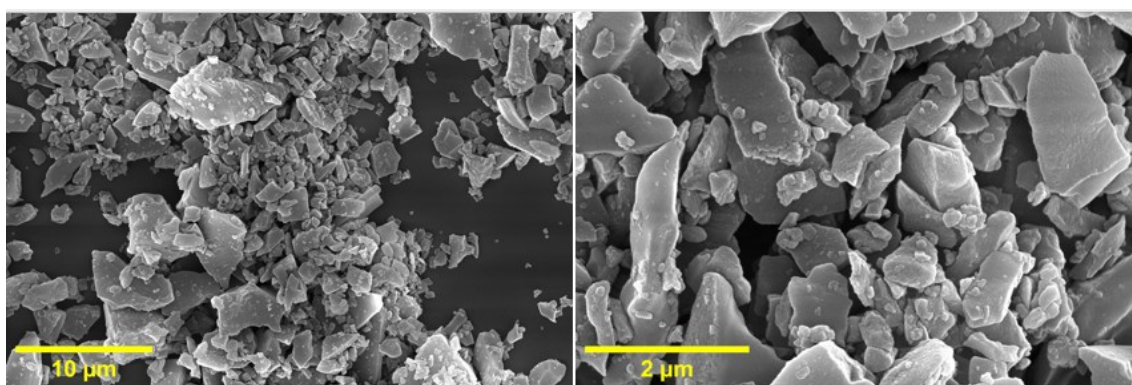


Fonte: O autor.

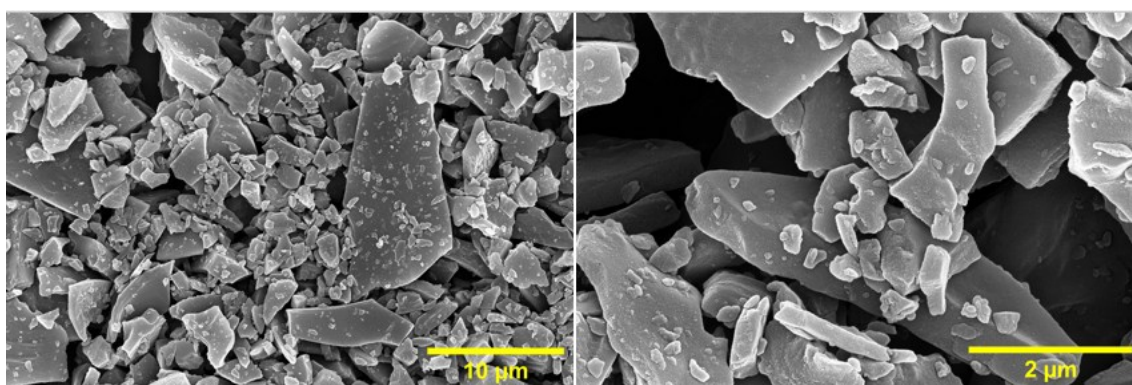
Figura 31 – Imagens SEM dos biocarvões moídos (a) 2 h 300 rpm 50:1, (b) 2 h 300 rpm 20:1, (c) 1,5 h 230 rpm 35:1, (d) 1h 300 rpm 50:1, (e) 1h 300 rpm 50:1 e 1h 300 rpm 20:1. Amostras preparadas em dispersão de álcool isopropílico e gotejadas sobre lâmina de vidro.



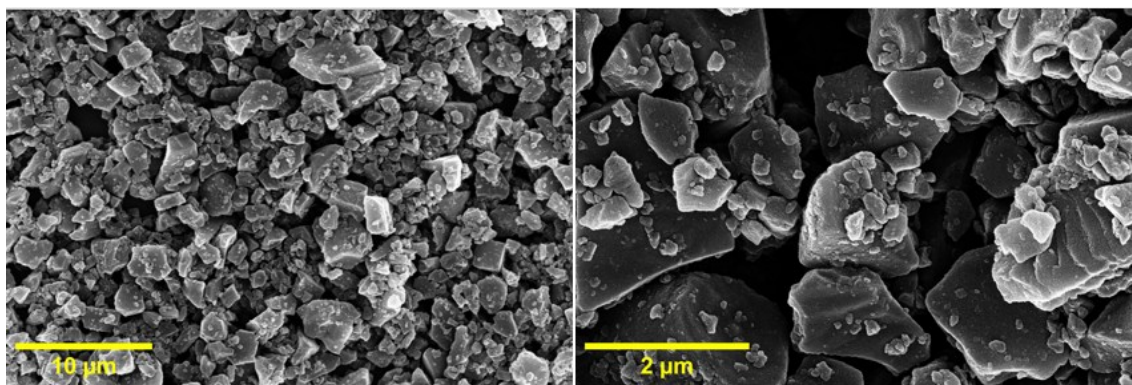
(a) 2h 300rpm 50:1



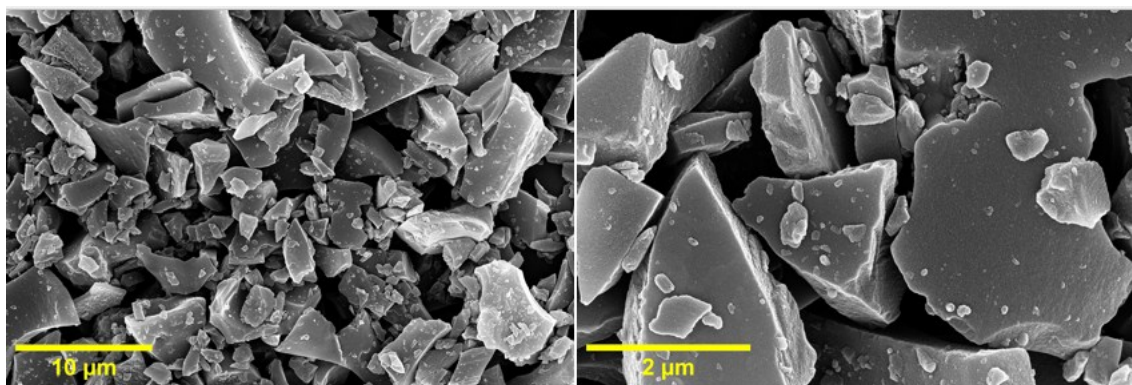
(b) 2h 300rpm 20:1



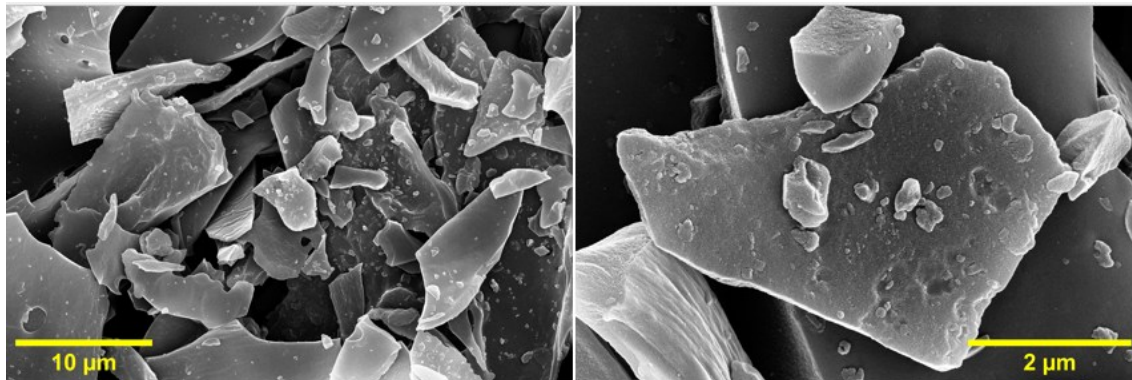
(c) 1,5h 230rpm 35:1



(d) 1h 300rpm 50:1



(e) 1h 150rpm 50:1

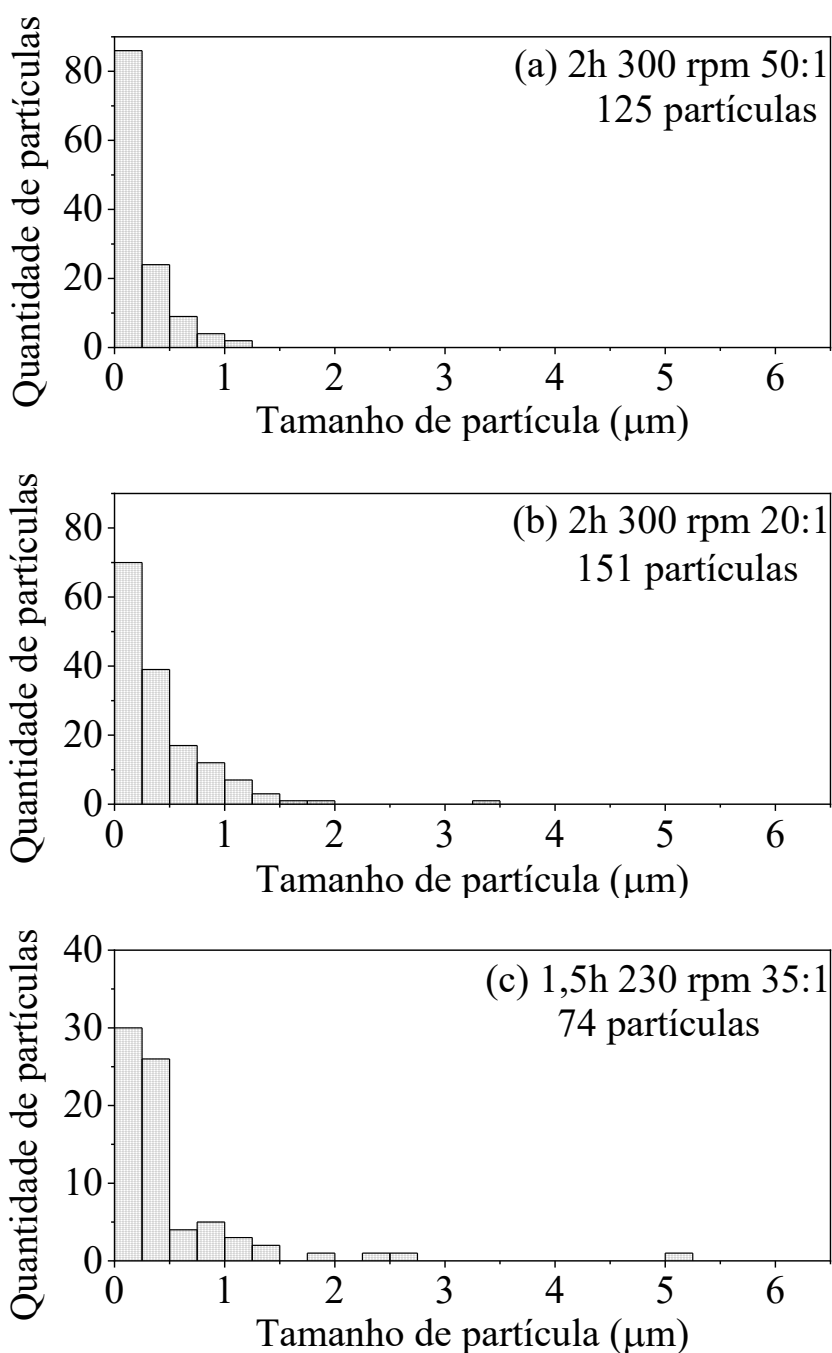


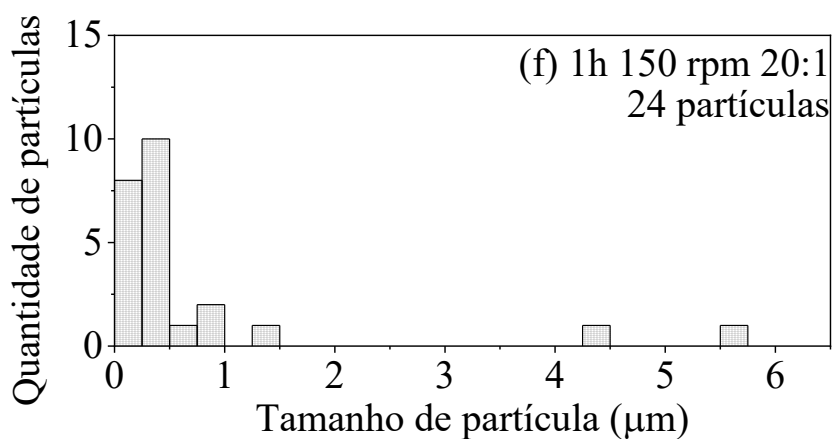
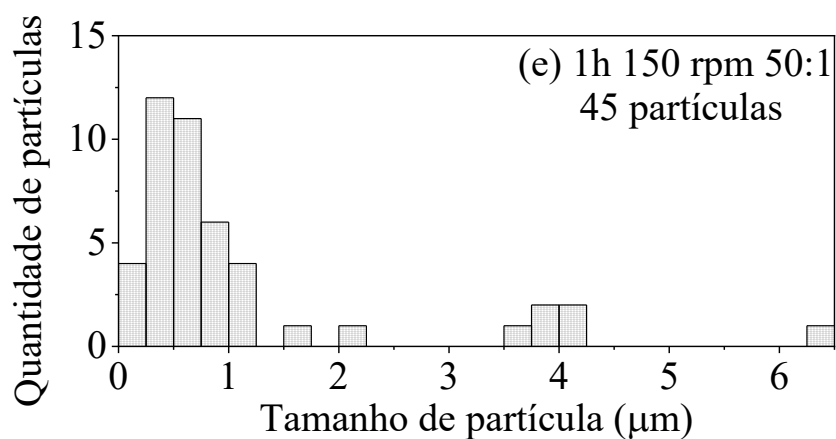
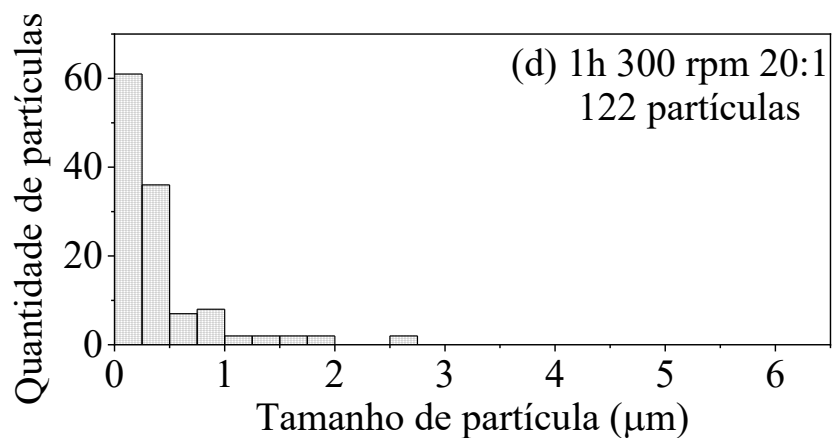
(f) 1h 150rpm 20:1

Fonte: O autor.

Os histogramas da distribuição de tamanho foram obtidos por meio de medidas realizadas utilizando o software ImageJ (Figura 32), sendo a medida de cada partícula realizada partir da face que apresentou maior tamanho. As imagens SEM e os histogramas de tamanho, sugerem que as diferentes condições de moagem têm forte relação com os tamanhos distintos das partículas. Partículas de menores tamanhos (e maior fração de quantidade) foram obtidas por meio de moagens em condições mais drásticas (maiores tempos e velocidades de rotação). De forma geral, para os biocarvões moídos, as menores partículas têm tamanho entre 80 e 500 nm, sendo encontradas em maior quantidade nas amostras 2h 300 rpm 50:1 e 2h 300 rpm 20:1.

Figura 32 – Histogramas da distribuição de tamanhos das partículas medidos utilizando o software livre ImageJ a partir das imagens SEM para os biocarvões moídos (a) 2 h 300 rpm 50:1, (b) 2 h 300 rpm 20:1, (c) 1,5 h 230 rpm 35:1, (d) 1h 300 rpm 50:1, (e) 1h 300 rpm 50:1 e (f) 1h 300 rpm 20:1. A quantidade de partículas medidas foi registrada dentro de cada figuras, sendo o número variável de partículas em cada histograma devido ao conjunto de imagens SEM obtidas para cada amostra.





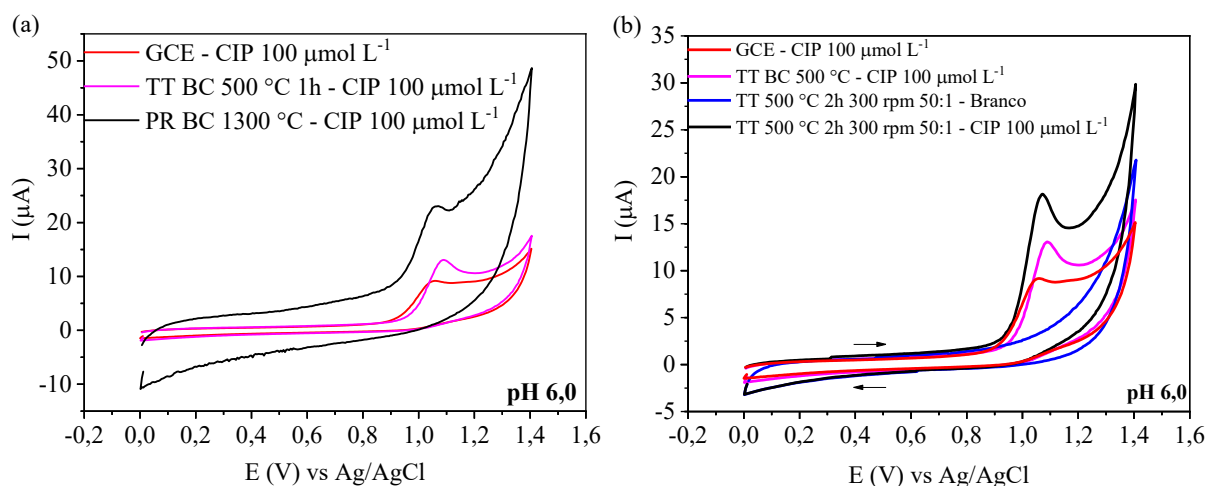
Fonte: O autor.

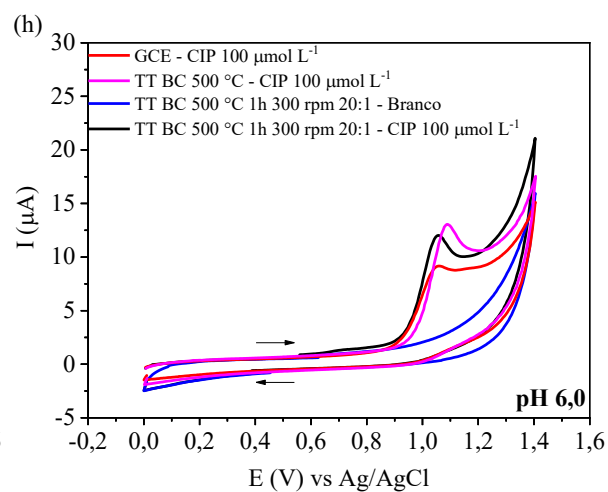
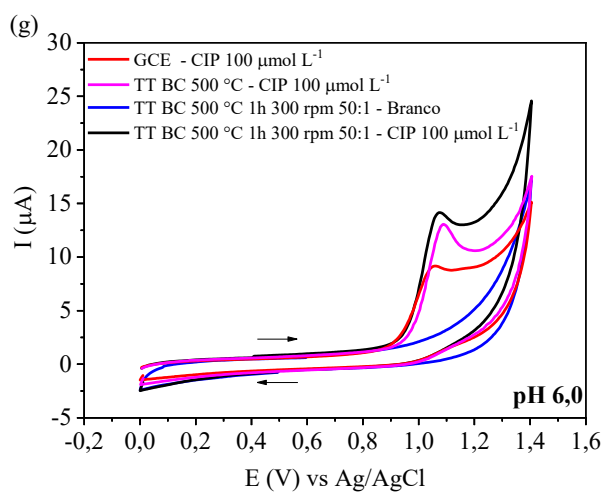
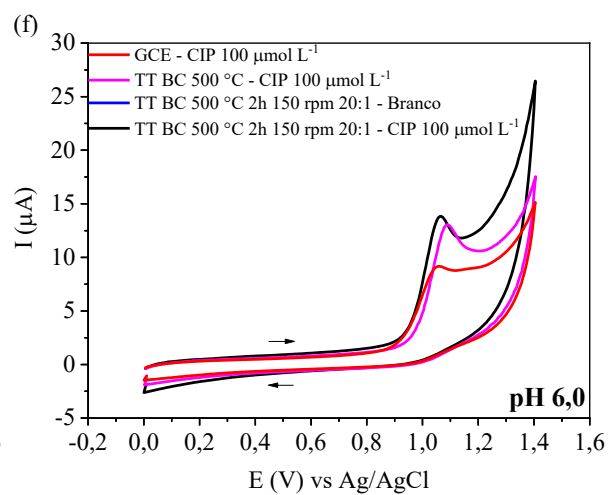
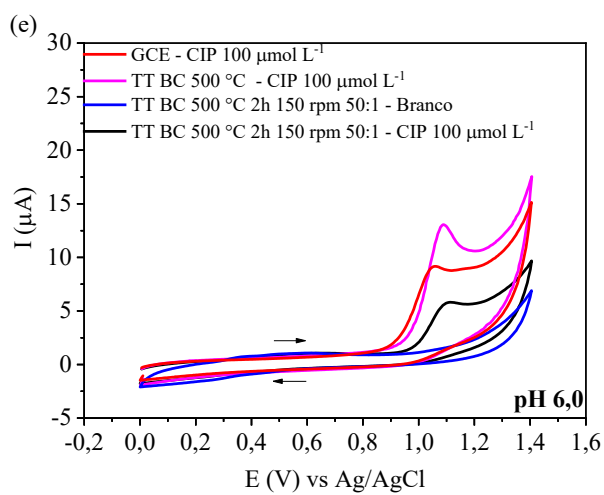
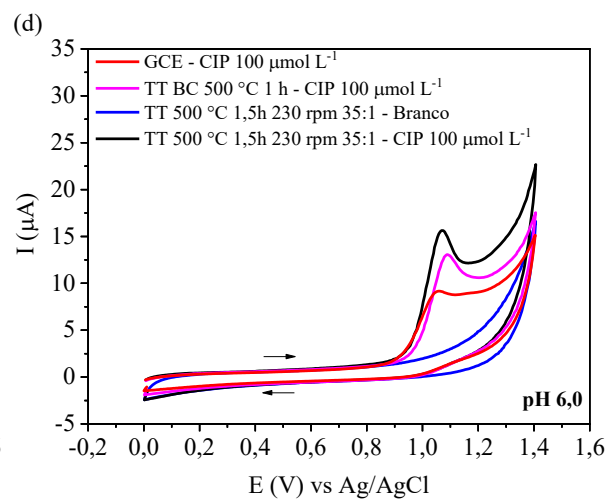
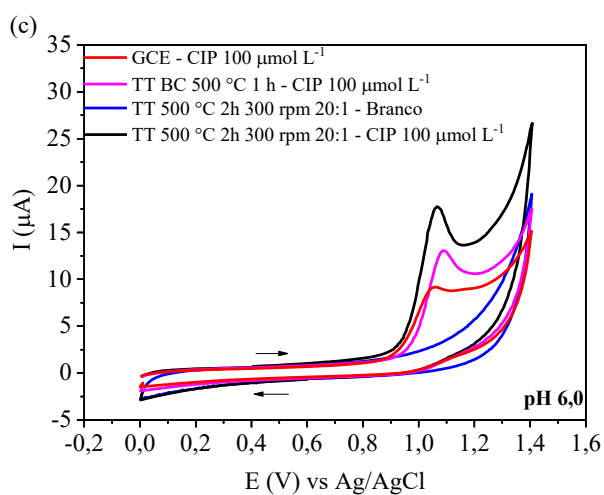
Mediante isso, a moagem foi um pós-tratamento importante para a homogeneização do tamanho das partículas do biocarvão em escala submícron, podendo impactar positivamente na formação dos filmes para a modificação dos eletrodos nos ensaios eletroquímicos e de determinação do ciprofloxacino.

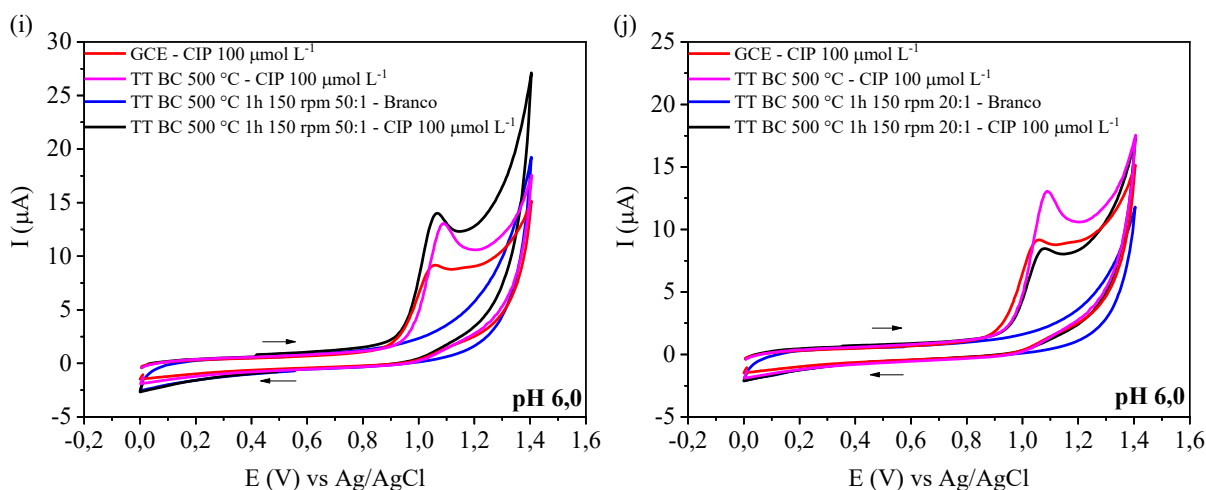
4.5 AVALIAÇÃO DOS BIOCARVÕES OBTIDOS PELA MOAGEM NA MODIFICAÇÃO DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO PARA DETECÇÃO DE CIPROFLOXACINO

Os eletrodos modificados com os biocarvões moídos foram preparados por *drop casting*, ou seja, gotejamento de uma dispersão contendo o biocarvão em dimetilformamida (DMF) e NafionTM. Para avaliação do efeito das moagens, foram comparados os resultados voltamétricos para o eletrodo sem modificação e os modificados com o biocarvão antes e após a moagem (Figura 33). O valor da corrente de pico anódica e do potencial de oxidação estão apresentados na Tabela 12. Foi realizada uma nova medida para o eletrodo modificado com TTBC 500 °C 1h, a fim de, ser realizado as mesmas condições dos biocarvões porque foram preparadas novas soluções de tampão PBS e CIP (Figura 33a). Foi observada menor corrente de pico de oxidação, mediante isso, foi realizada a medida do CIP para o eletrodo modificado com PR BC 1300 °C, o qual, também apresentou menor corrente de oxidação (Tabela 12). A variação da corrente pode ser causada pela não uniformidade dos filmes, nos dois casos, mas também pelas novas soluções preparadas, por isso os valores da corrente do pico anódico são diferentes dos relatados na seção 4.3.

Figura 33 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodo de carbono vítreo (GCE) sem modificação e ciprofloxacino ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0), em comparação (a) ao eletrodo modificado com TT BC 500 °C 1h e PR BC 1300 °C, e para o eletrodo modificado com TT BC 500 °C 1h e ciprofloxacino ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0) e eletrodos modificados com o biocarvão (b) 2h300rpm50:1, (c) 2h300rpm20:1, (d) 2h150rpm50:1, (e) 2h150rpm20:1, (f) 1,5h 230rpm 35:1, (g) 1h300rpm50:1, (h) 1h300rpm20:1, (i) 1h150rpm50:1e (j) 1h150rpm20:1 e ciprofloxacino ($100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em PBS $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .







Fonte: O autor.

Tabela 12 – Corrente de pico anódico e potencial de oxidação de ciprofloxacino nos eletrodos modificados com os biocarvões moídos.

Amostra	Corrente (μA)	Potencial (V)
TT BC 500 °C 1H	6,40	1,08
PR BC 1300 °C	5,75	1,07
2h 300 rpm 50:1	8,60	1,07
2h 300 rpm 20:1	9,59	1,07
2h 150 rpm 50:1	2,42	1,11
2h 150 rpm 20:1	7,43	1,07
1,5h 230 rpm 35:1	8,53	1,07
1h 300 rpm 50:1	7,28	1,08
1h 300 rpm 20:1	5,89	1,06
1h 150 rpm 50:1	7,20	1,07
1h 150 rpm 20:1	4,55	1,08

Fonte: O autor.

Os eletrodos modificados apresentaram pico de oxidação semelhante ao da amostra não moída TT BC 500 °C 1h, a maioria foi aproximadamente + 1,07 V. O eletrodo modificado com o biocarvão 2h 300 rpm 20:1 foi aquele que apresentou maior corrente de pico de oxidação (9,589 μA). Os eletrodos modificados com as amostras 2h 300 rpm 50:1 e 1,5h 230 rpm 35:1 também apresentaram elevada corrente de pico de 8,596 μA e 8,530 μA, respectivamente. Embora a corrente de pico da amostra 2h 300 rpm 20:1 foi maior do que os demais, também se realizou uma análise criteriosa dos resultados obtidos por XPS, FTIR, DLS e SEM para definir

qual biocarvão seria utilizado na otimização dos estudos analíticos de sensoriamento e quantificação do CIP.

A partir dos resultados da análise de XPS (Figura 23a) foi observada maior oxidação da amostra 2h 300rpm 50:1, seguida da amostra 2 h 300 rpm 20:1, sendo a amostra menos oxidada a 1,5h 230 rpm 35:1. Ao comparar os espectros FTIR (Figura 24a) das três amostras, estes são muito semelhantes, embora a alteração do perfil da linha das bandas entre 1750 e 1590cm⁻¹ foi maior para a amostra 2h 300rpm 50:1, indicando aumento da banda em 1700 cm⁻¹ referente à ligação C=O, sugerindo maior oxidação comparada a amostra 1,5h 230 rpm 35:1, por exemplo. Outro parâmetro considerado foi a razão I_D/I_G dos biocarvões a partir dos espectros Raman. A menor razão foi observada para a amostra 2h 300 rpm 20:1, o que indica menor quantidade de defeitos, maior quantidade relativa de carbono sp², menor tamanho de cristalito, proporcionando mais superfície ao biocarvão, o que possibilita mais interações de empilhamento π - π com o analito, proporcionando maior sinal analítico (Liang et al., 2025; Rahimpour; Sabeti; Chekin, 2021). Quando avaliada as morfologias e tamanhos dos materiais, foi observado pelas imagens SEM que as partículas são distintas. Nos biocarvões 2h 300rpm 50:1 e 2h 300rpm 20:1 foi observado menor distribuição de tamanho e partículas menores. A amostra 2h 300rpm 50:1 foi aquela que apresentou menores tamanhos de partícula. De forma geral, no biocarvão 1,5h 230 rpm 35:1 ainda existem partículas muito maiores (escala micrométrica) do que nas demais amostras. A diminuição do tamanho das partículas resulta em aumento da área de superfície nos biocarvões, o que pode proporcionar aumento de sítios eletroativos e favorecimento da difusão de íons, resultando em aumento do sinal analítico (Zheng; Yu; Fu, 2023).

Mediante essas informações, o biocarvão selecionado para otimização foi o 2h 300rpm 20:1, por apresentar maior corrente de pico, menor oxidação relativa, tamanho de partícula menores do que a maioria das amostras e possibilitar mais interações com o analito.

4.6 ESTUDO DO EFEITO DO PH NA CORRENTE DE PICO PARA DETERMINAÇÃO DE CIPROFLOXACINO

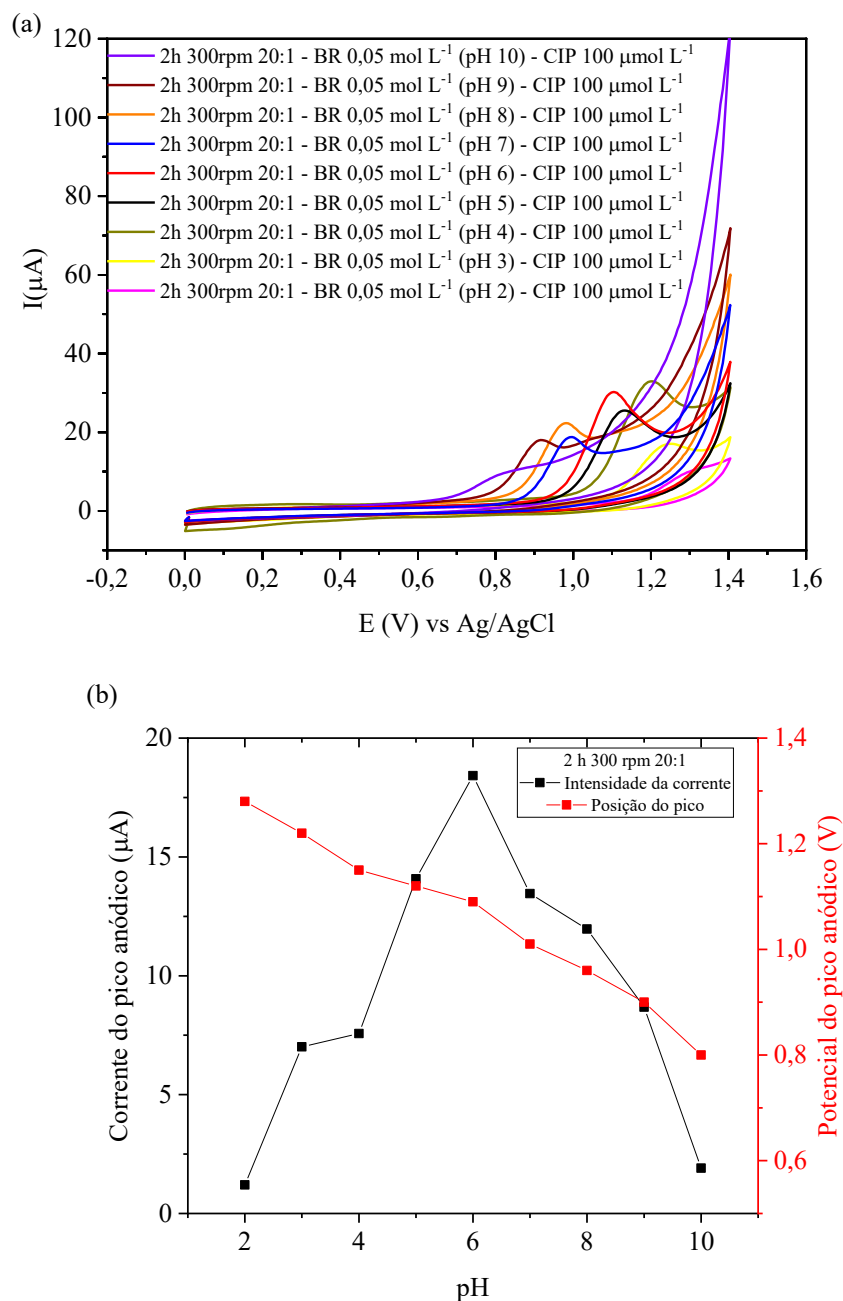
O efeito do pH da solução para determinação de CIP utilizando o eletrodo modificado com o biocarvão 2h 300 rpm 20:1 foi estudado na faixa de 2 a 12, utilizando a solução tampão BR 0,05 mol L⁻¹. Foi utilizado o tampão BR no estudo do efeito do pH devido ao seu amplo intervalo tamponante, abrangendo a faixa de pH 2 a 12. Na Figura 34 estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos no estudo do efeito do pH e a relação entre a corrente do pico

de oxidação e o pH da solução, sendo observado maior corrente de pico em pH 6,0. Em pH acima de 10 não foi possível obter a corrente de oxidação devido baixo sinal nos voltamogramas. Também foi observado que, com o aumento do pH ocorre o deslocamento da posição do pico de oxidação para potenciais menores, indicando que a transferência de elétrons é facilitada com o aumento do pH.

A variação do pH define o estado de protonação dos grupos funcionais presentes na superfície do biocarvão. Isso altera tanto a polaridade quanto a organização da camada de hidratação na interface sólido-líquido (Zheng; Yu; Fu, 2023; Zheng et al., 2025). Em condições de pH intermediário, observa-se um equilíbrio entre a molhabilidade da superfície e a adsorção do analito. Esse equilíbrio potencializa a pré-concentração do CIP e melhora a cinética de transferência de elétrons durante a medida eletroquímica (Zheng; Yu; Fu, 2023; Zheng et al., 2025). Em pH 6,0, a forma zwitteriônica da molécula está presente, sendo favorecida a solubilidade em meio aquoso e sua interação com a interface dos eletrodos (Crapnell; Adarakatti; Banks, 2023; Shepa et al., 2025; Zheng et al., 2025). Em pH menores ou maiores, as formas catiônicas e aniônicas são predominantes, juntamente à carga superficial do biocarvão, pode resultar na repulsão eletrostática do analito, reduzindo a adsorção efetiva na interface. Assim, em pH 6,0, ocorreria um equilíbrio entre a forma zwitteriônico do CIP e a densidade de carga superficial do biocarvão. Esse balanço minimiza a repulsão e favorece a interação entre o biocarvão e o CIP, intensificando a corrente de oxidação (Shepa et al., 2025; Zheng; Yu; Fu, 2023; Zheng et al., 2025). A corrente de pico aumentou de pH 2 para pH 6 e diminui para pHs maiores. Dessa forma, o pH 6,0 foi selecionado para sequência dos experimentos.

Além disso, foi verificado o valor do coeficiente angular da relação pH x E(V), foi igual a -0,05617 V/pH, sendo semelhante ao valor teórico previsto pela equação de Nernst para processos acoplados de próton-elétron, no qual, se houver a participação da mesma quantidade de prótons e elétrons, se obtém $-0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}^{-1}$, a 25 °C (Bard; Faulkner, 2001). Esse resultado indica que a oxidação do CIP envolve o mesmo número de prótons e elétrons, como descrito no mecanismo da reação de oxidação (Shepa et al., 2025; Zheng et al., 2025).

Figura 34 – (a) Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado com 2h 300 rpm 20:1 na determinação de ciprofloxacino $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ em BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes pH. Faixa de potencial: 0,0 a + 1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . (b) Relação entre o pH, a corrente de pico e o potencial de oxidação na detecção de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ciprofloxacino em tampão BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.



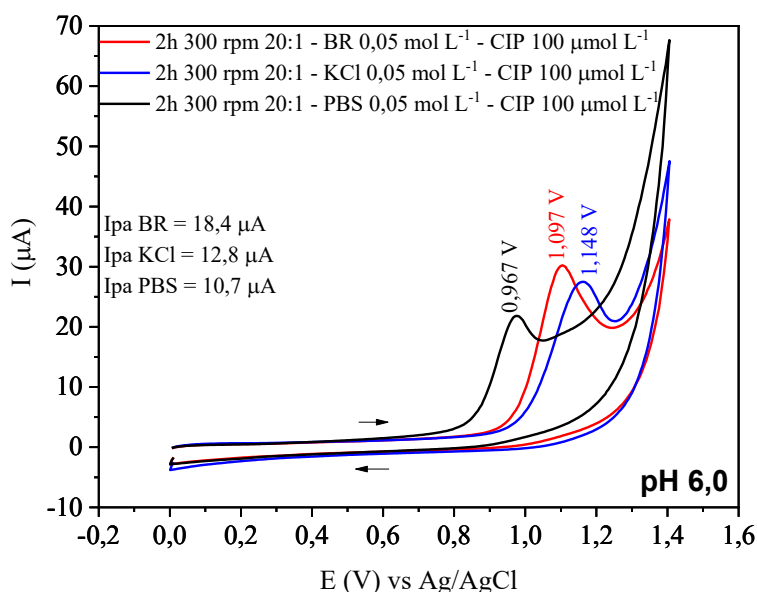
Fonte: O autor.

4.7 ESTUDO DO TIPO E CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE

Foi realizado o estudo de três soluções como eletrólito suporte: solução de KCl, solução tampão fosfato (PBS) e solução tampão Britton-Robinson (BR), todas na concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6,0. Na Figura 35 estão apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos para o CIP a $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ nos diferentes eletrólitos suporte, juntamente da corrente de pico anódico obtida. A maior corrente de pico anódico foi obtida utilizando a solução tampão BR como eletrólito suporte, com corrente de pico de $18,4 \text{ } \mu\text{A}$, sendo utilizado para os experimentos seguintes.

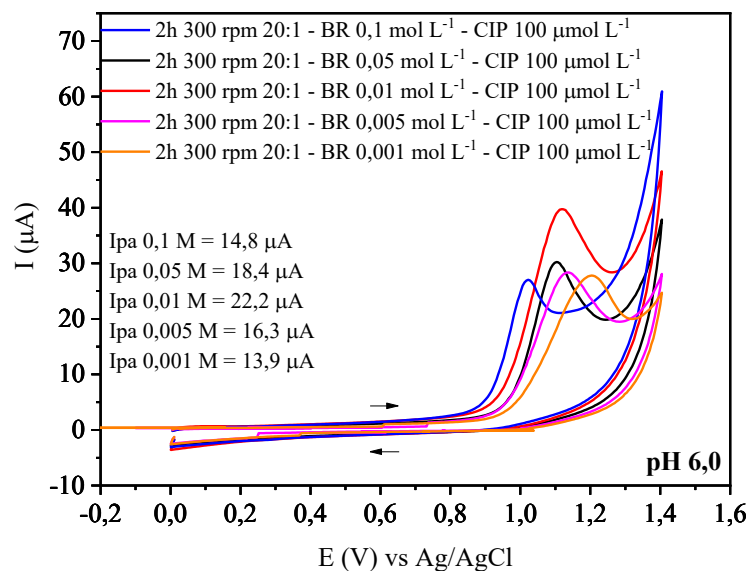
Em seguida, foi realizado o estudo da concentração eletrólito suporte (solução tampão BR): 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 e 0,001 mol L^{-1} em pH 6,0. Na Figura 36 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos com as diferentes concentrações das soluções tampão e concentração de CIP $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Na Figura 37 está apresentada a relação entre a corrente do pico de oxidação do CIP e a concentração do eletrólito suporte. Foi observado que a solução tampão BR na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (em pH 6,0) apresentou a maior corrente para a solução de CIP de $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Desta forma, tal concentração foi selecionada os estudos subsequentes.

Figura 35 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo modificado com 2h 300 rpm 20:1 na determinação de ciprofloxacino $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em BR $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e PBS $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



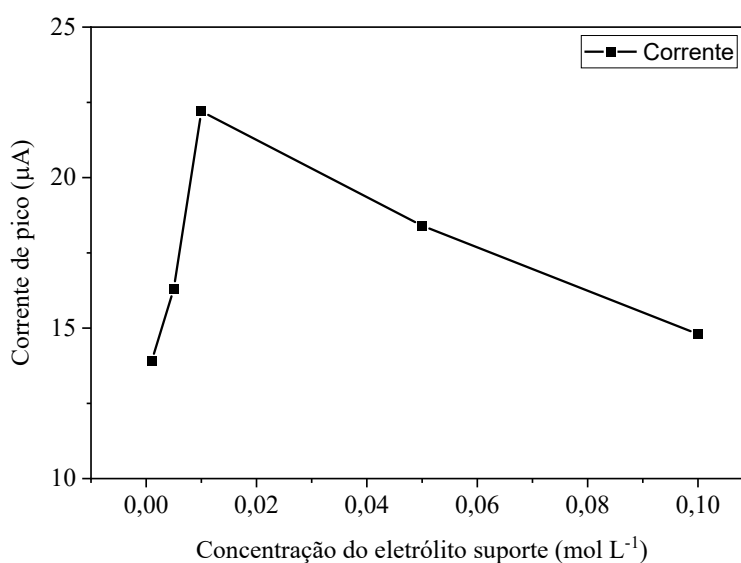
Fonte: O autor.

Figura 36 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de carbono vítreo modificado com 2h 300 rpm 20:1 em diferentes concentrações de eletrólito suporte tampão BR (pH 6,0) e concentração de ciprofloxacino de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$. Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} .



Fonte: O autor.

Figura 37 - Relação entre a intensidade da corrente (μA) de pico e a concentração do eletrólito suporte (tampão BR) em pH 6,0 usando concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ciprofloxacino. Voltamogramas cíclicos medidos na faixa de potencial entre 0,0 a + 1,4 V e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

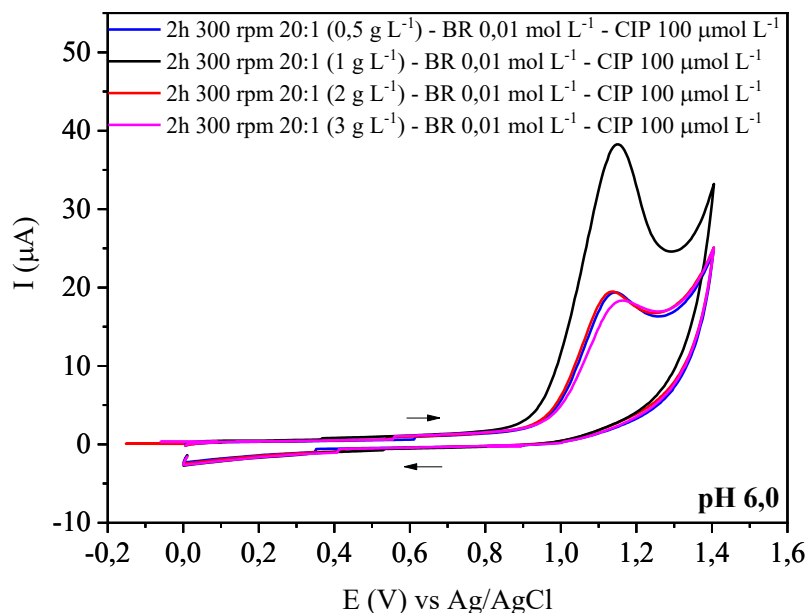


Fonte: O autor.

4.8 ESTUDO DA QUANTIDADE DE BIOCARVÃO NA SUSPENSÃO MODIFICADORA DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

Foram testadas 4 concentrações de biocarvão para preparação da suspensão utilizada na modificação do eletrodo, sendo elas: 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 g L⁻¹. Todas as suspensões foram preparadas adicionando biocarvão em tubos tipo Eppendorf® de 2,0 mL. Em seguida foi adicionado 1,5 mL de DMF e 5 µL de Nafion®. Na Figura 38 estão apresentados os voltamogramas cíclicos utilizando as diferentes concentrações de biocarvão nas suspensões modificadoras. Dentre os eletrodos modificados foi observado que a suspensão contendo 1 g L⁻¹ do biocarvão 2h 300 rpm 20:1 proporcionou maior corrente de pico anódico (22,7 µA). Assim, a concentração de biocarvão moído para os demais experimentos foi de 1 g L⁻¹.

Figura 38 – Voltamogramas cíclicos obtidos para diferentes concentrações (0,5, 1,0, 2,0 e 3,0 g L⁻¹) das suspensões modificadoras do eletrodo de carbono vítreo contendo biocarvão moído (2h 300 rpm 20:1). A concentração de ciprofloxacino foi de 100 µmol L⁻¹ em solução tampão BR 0,01 mol L⁻¹ (pH 6,0). Faixa de potencial: 0,0 a +1,4 V. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹.



Fonte: O autor.

4.9 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CIPROFLOXACINO

Para a determinação do ciprofloxacino, já foram previamente avaliadas as condições ótimas de pH, eletrólito suporte e concentração de biocarvão na suspensão empregando a técnica de voltametria cíclica. Nesta seção, procede-se à otimização das técnicas de voltametria de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV), por apresentarem maior sensibilidade analítica e melhor relação sinal/ruído para a quantificação do analito.

Inicialmente foi feita uma triagem em busca das condições que apresentam maiores corrente de pico anódico para detecção de CIP, variando em 4 ou 5 níveis cada variável, sendo realizadas medidas em duplicata (Tabela 13). Para DPV foram analisados os seguintes parâmetros: amplitude de pulso (AP) de 25 a 400 mV, tempo de pulso (TP) de 5 a 100 ms e velocidade de varredura (Vv) de 10 a 100 mV/s. Para a técnica de SWV os parâmetros estudados foram: frequência (F) de 5 a 20 Hz, amplitude de pulso (Ap) de 20 a 300 mV e potencial de step (Ps) de 5 a 25 mV.

Tabela 13 – Triagem inicial em busca das melhores condições para otimização dos parâmetros das técnicas de voltametria de pulso diferencial e onda quadrada.

	Parâmetro	Faixa estudada	Maior corrente
DPV	Amplitude de pulso	25 - 400 (mV)	300 (mV)
	Tempo de pulso	5 - 100 (ms)	15 (ms)
	Velocidade de varredura	10 - 100 (mV/s)	10 (mV/s)
SWV	Frequência	5 - 20 (Hz)	10 (Hz)
	Amplitude de pulso	20 - 300 (mV)	200 (mV)
	Potencial de step	5 - 25 (mV)	25 (mV)

Fonte: O autor.

A partir destes resultados foi possível definir as condições mais promissoras para a realização da otimização multivariada das técnicas eletroanalíticas por meio da Matriz de Doehlert. Foram selecionadas 3 variáveis e, desta forma, cada matriz possui 13 experimentos, com triplicata no ponto central. O ponto central definido para a técnica de DPV foi amplitude de pulso 250 mV, tempo de pulso de 20 ms e velocidade de varredura de 20 mV/s. Para a SWV o ponto central definido foi pela amplitude de pulso a 175 mV, potencial de step de 21 mV e Frequência de 15 Hz. Nas Tabelas 14 e 15 estão apresentadas as matrizes de Doehlert para as técnicas de DPV e SWV, respectivamente.

Os resultados obtidos por meio dos planejamentos experimentais geraram os modelos quadráticos descritos nas Equações 2 e 3 para as técnicas SWV e DPV, respectivamente

$$I(\mu A) = -402,174 + 2,256A_p - 0,006 A_p^2 + 18,920P_s - 0,371P_s^2 + 8,470F - 0,340F^2$$

(Equação 2)

$$I(\mu A) = -332,683 + 1,578A_p - 0,003 A_p^2 + 11,058T_p - 0,189T_p^2 + 8,472V_e - 0,151V_e^2$$

(Equação 3)

A validação dos modelos quadráticos foi realizada por ANOVA com nível de confiança de 95%. Os resultados da ANOVA são apresentados nas Tabelas 16 e 17-, sendo referentes aos resultados das técnicas de SWV e DPV, respectivamente.

Tabela 14 - Matriz de Doehlert para otimização da amplitude de pulso, tempo de pulso e velocidade de varredura da técnica voltametria de pulso diferencial.

Ap (mV)*	Tp (ms)*	Vv (mV s⁻¹)*	Corrente (μA)
250 (0)	20 (0)	20 (0)	64,99
250 (0)	20 (0)	20 (0)	59,99
250 (0)	20 (0)	20 (0)	61,2
250 (0)	30 (1,0)	20 (0)	40,9
340 (0,866)	25 (0,5)	20 (0)	29,96
280 (0,289)	25 (0,5)	30 (0,817)	39,93
250 (0)	10 (-1,0)	20 (0)	45,4
150 (-0,866)	15 (-0,5)	20 (0)	27,7
220 (-0,289)	15 (-0,5)	10 (-0,817)	27,03
150 (-0,866)	25 (0,5)	20 (0)	30,87
220 (-0,289)	25 (0,5)	10 (-0,817)	47,6
340 (0,866)	15 (-0,5)	20 (0)	39,71
310 (0,577)	20 (0)	10 (-0,817)	40,24
280 (0,289)	15 (-0,5)	30 (0,817)	41,38
180 (-0,577)	20 (0)	30 (0,817)	33,2

*O primeiro valor se refere ao valor do parâmetro, entre parênteses se encontra o valor na matriz de Doehlert.

Fonte: O autor.

Tabela 15 - Matriz de Doehlert para otimização da amplitude de pulso, do potencial de step e da frequência da técnica de voltametria de onda quadrada.

Ap (mV)	Ps (mV)	F (Hz)	Corrente (µA)
175(0)	21(0)	15(0)	66,5
175(0)	21(0)	15(0)	64,8
175(0)	21(0)	15(0)	67,5
225(1)	21(0)	15(0)	46,57
200(0,5)	27(0,866)	15(0)	51,85
200(0,5)	23 (0,289)	20 (0,817)	59,96
125(-1)	21(0)	15(0)	52,09
150(-0,5)	15 (-0,866)	15(0)	44,62
150(-0,5)	19 (-0,289)	10 (-0,817)	50,9
200(0,5)	15 (-0,866)	15(0)	43,6
200(0,5)	19 (-0,289)	10 (-0,817)	44,1
150(-0,5)	27 (0,866)	15(0)	61,37
175(0)	25 (0,577)	10 (-0,817)	48,64
150(-0,5)	23 (0,289)	20 (0,817)	61,85
175(0)	17 (-0,577)	20 (0,817)	51,07

*O primeiro valor se refere ao valor do parâmetro, entre parênteses se encontra o valor na matriz de Doehlert.

Fonte: O autor.

Tabela 16 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para a matriz de Doehlert obtida para a otimização da técnica SWV.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Teste F	p
Ap (L)	57,267	1	57,2671	30,7337	0,031031
Ap (Q)	319,815	1	319,8154	171,6361	0,005776
Ps (L)	118,797	1	118,7974	63,7553	0,015325
Ps (Q)	444,793	1	444,7929	238,7082	0,004163
F (L)	80,216	1	80,2163	43,0499	0,02245
F (Q)	162,746	1	162,7465	87,3416	0,011256
Ap (L) x Ps (L)	18,062	1	18,0625	9,6936	0,089524
Ap (L) x F (L)	13,491	1	13,4908	7,2402	0,114814
Ps (L) x F (L)	0,003	1	0,0025	0,0014	0,973889
Falta de ajuste	45,678	3	15,2259	8,1713	0,110987
Erro puro	3,727	2	1,8633	-	-
Total	1009,197	14	-	-	-

L = linear; Q = quadrático

Fonte: O autor

Tabela 17 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as medidas realizadas por DPV.

ANOVA	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	Teste F	p
Ap (L)	69,676	1	69,676	10,2394	0,085345
Ap (Q)	1335,575	1	1335,575	196,2724	0,005056
Tp (L)	1,888	1	1,888	0,2775	0,650929
Tp (Q)	429,786	1	429,786	63,1601	0,015466
Vel (L)	2,415	1	2,415	0,3548	0,611816
Vel (Q)	680,148	1	680,148	99,9526	0,009857
Ap (L) x Tp (L)	39,151	1	39,151	5,7535	0,138576
Ap (L) x Vel (L)	5,913	1	5,913	0,8689	0,449666
Tp (L) x Vel (L)	74,262	1	74,262	10,9133	0,080696
Falta de ajuste	125,507	3	41,836	6,1481	0,143091
Erro puro	13,609	2	6,805	-	-
Total	2052,83	14	-	-	-

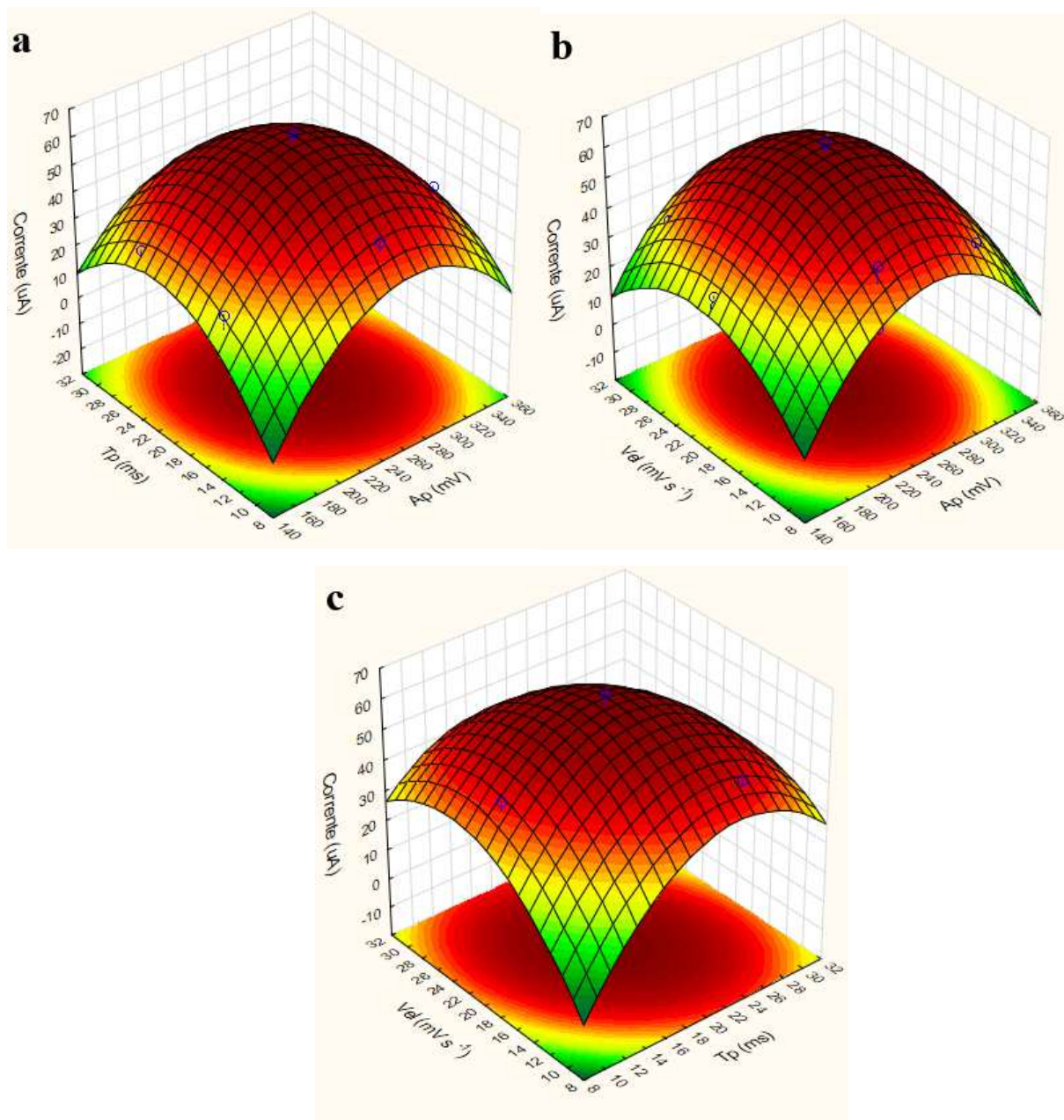
L = linear; Q = quadrático

Fonte: O autor

A partir dos resultados apresentados na ANOVA, foi observado melhor coeficiente de determinação obtido pela técnica de SWV ($R^2 = 0,95105$ e R^2 ajustado = $0,86293$) em comparação a técnica de DPV ($R^2 = 0,93223$ e R^2 ajustado = $0,81025$). Para as duas técnicas não houve falta de ajuste significativa ($p > 0,05$), o que indica a adequação estatística para o modelo nas duas técnicas. A partir dos dados obtidos foram construídas superfícies de resposta para cada modelo. Nas Figuras 39 e 40 estão apresentadas as superfícies de resposta referentes aos resultados obtidos por DPV e SWV, respectivamente.

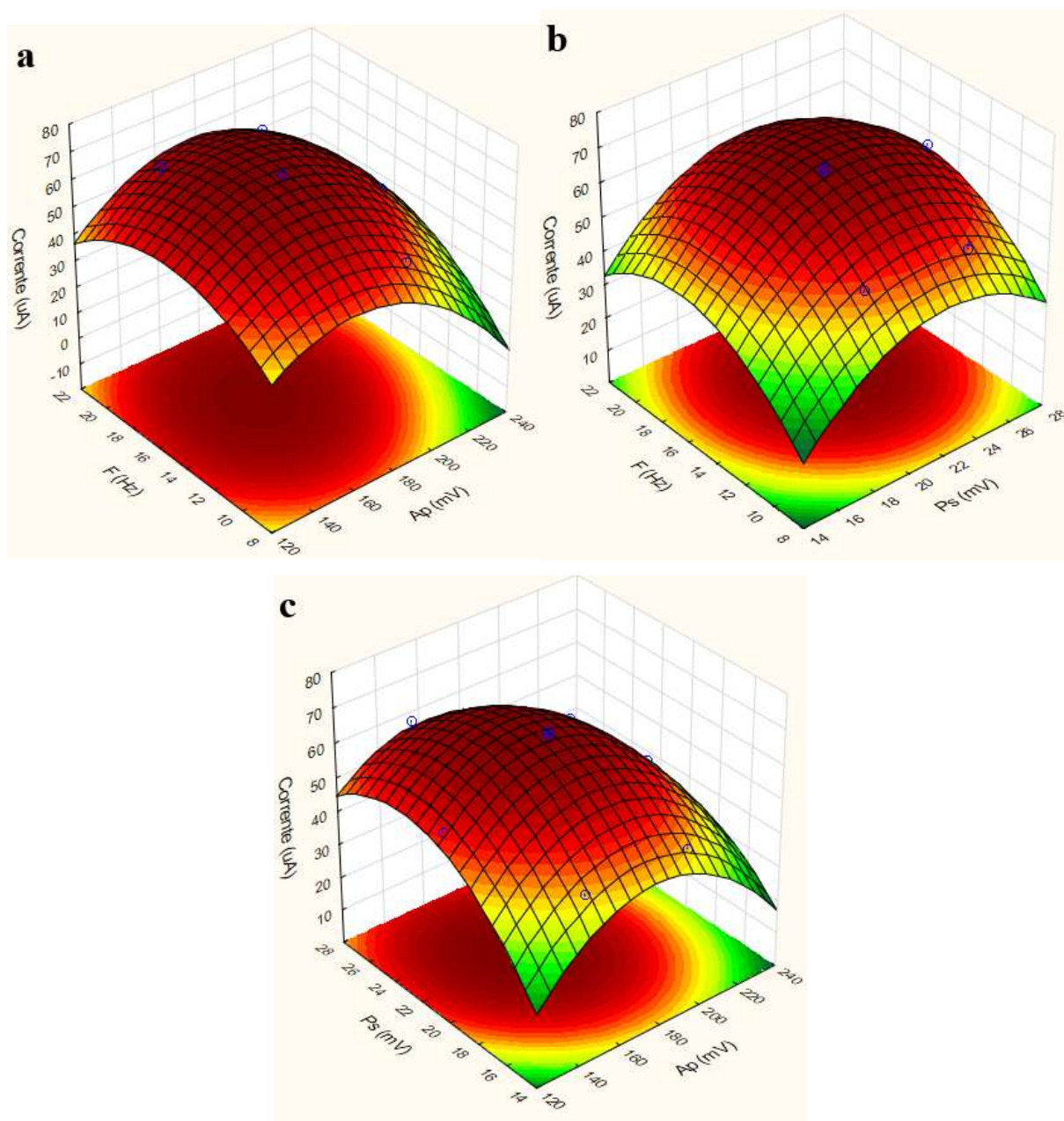
As superfícies de resposta mostram que o ponto crítico para a técnica de SWV é amplitude de pulso de 169,3 mV, potencial de step de 22,2 mV e frequência de 16,2 Hz. Para a técnica de DPV o ponto crítico é amplitude de pulso de 251,7 mV, tempo de pulso de 20 ms e velocidade de varredura de 20,1 mV/s.

Figura 39 - Superfícies de resposta obtidas a partir da matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) para (a) $T_p \times A_p$, (b) $V_v \times T_p$ e (c) $V_v \times A_p$.



Fonte: O autor.

Figura 40 - Superfícies de resposta obtidas a partir da matriz de Doehlert para a técnica de voltametria de onda quadrada para (a) F x Ap, (b) F x Ps e (c) Ps x Ap.



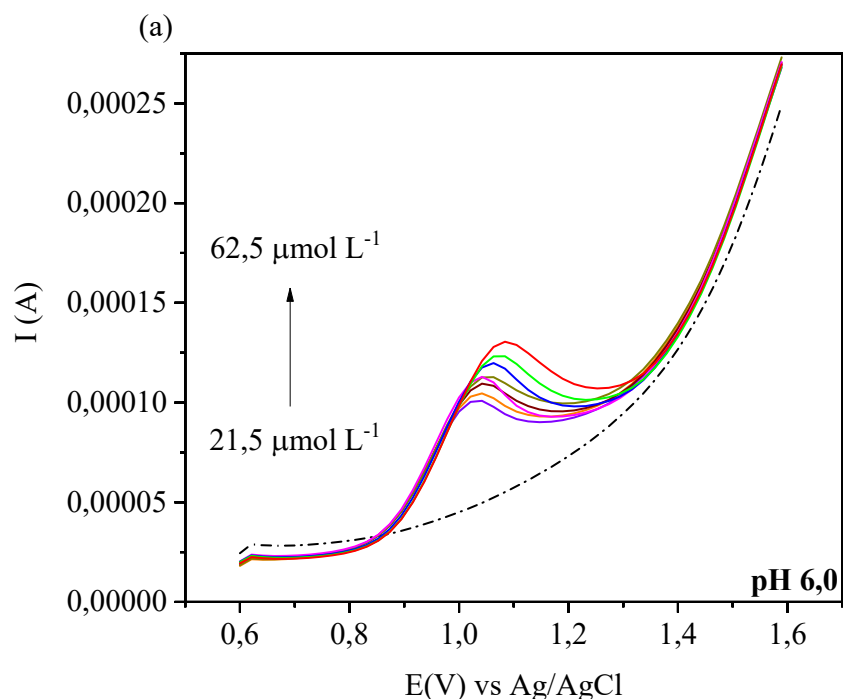
Fonte: O autor.

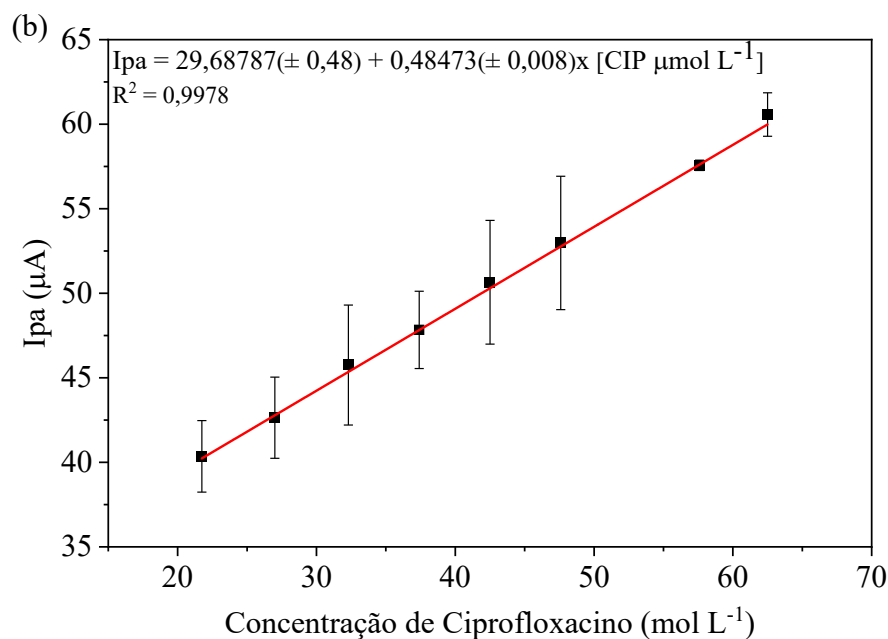
A partir dos resultados obtidos nestes experimentos adotou-se a técnica SWV para o desenvolvimento do método eletroanalítico, por apresentar maior coeficiente de determinação do modelo quadrático do que da técnica DPV, bem como por ser uma técnica de mais rápida execução. As correntes de pico anódico entre as duas técnicas foram similares no ponto crítico, resultando do processo de oxidação irreversível da CIP.

4.10 DETERMINAÇÃO DE CURVA E PARÂMETROS ANALÍTICOS

Foi construída uma curva analítica para determinação de ciprofloxacino utilizando a técnica de SWV, em condições otimizadas. Todos os pontos da curva foram medidos em triplicata. A faixa linear encontrada foi de 21,5 a 62,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 41). Para a realização das triplicatas na curva analítica, foi retirado o filme depositado anteriormente e feita a limpeza da superfície do eletrodo e depositado novamente a suspensão do biocarvão. As medidas foram realizadas com um único filme, sendo feita a agitação da solução entre as medidas. Não foi observado passivação do eletrodo.

Figura 41 – (a) Voltamogramas obtidos utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada para diferentes concentrações de ciprofloxacino (21,5, 27,0, 32,3, 37,4, 42,5, 47,6, 57,6, 62,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$); (b) corrente de pico anódico versus concentração de ciprofloxacino. Faixa de potencial: +0,6 a +1,6 V. Amplitude de pulso: 175 mV. Potencial de step: 21 mV. Frequência: 15 Hz.





Fonte: O autor.

O cálculo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foi realizado de acordo com a recomendação da IUPAC, utilizando a inclinação da curva analítica e o desvio padrão de dez medidas do branco (solução tampão BR 0,01 mol L^{-1} , pH 6,0) (Long; Winefordner, 1983). O LD representa a menor concentração de analito que, estatisticamente, pode ser diferenciada do branco, sendo detectada, mas não quantificada com precisão pelo método proposto (Equação 4). Por outro lado, o LQ é referente a menor concentração possível para determinação com precisão e exatidão pelo método proposto (Equação 5). A partir da curva analítica obteve-se LD de 5,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ de 18,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

$$LD = \frac{3 \times S_B}{b} \quad (\text{Equação 4})$$

$$LQ = \frac{10 \times S_B}{b} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo S_B o desvio padrão obtido de dez medidas do branco analítico e b o coeficiente angular da curva analítica obtida.

Na Tabela 18 estão reportados os parâmetros de outros métodos eletroanalíticos de detecção e determinação do CIP. Comparando o método desenvolvido nesta Dissertação com aqueles selecionados da literatura, foi observado limites de detecção e faixas lineares de concentração próximas. Adicionalmente, três destes trabalhos também realizam a modificação de um eletrodo de carbono vítreo (GCE). No trabalho desenvolvido por Faria et al. (2019) foi

utilizado eletrodo GCE modificado com óxido de grafeno quimicamente reduzido (GRGO), utilizando a voltametria de onda quadrada, em tampão BR (pH 6,0) com pico de oxidação em +1,10 V vs Ag/AgCl. Garrido et al. (2017) reportam a determinação de CIP realizando a modificação de um eletrodo GCE utilizando um filme composto poli(anilina) (PANI), β -ciclodextrina (β -CD) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados (fMWCNT). Para as medidas eletroquímicas foram utilizadas a técnica de voltametria cíclica, sendo solução tampão fosfato o eletrólito suporte (em pH 6,0), obtendo o pico de oxidação em, aproximadamente, +0,93 V vs Ag/AgCl. Por fim, o trabalho realizado por Zheng et al. (2025) descreve a modificação de um eletrodo GCE com biocarvão ativado com ZnCl_2 a 900 °C para a determinação de CIP por DPV em tampão fosfato (pH 6,0), com pico de oxidação em torno de +1,0 V vs Ag/AgCl. Nesta Dissertação, o pico de oxidação de CIP foi observado entre +1,0 e +1,06 V vs Ag/AgCl, em tampão BR pH 6,0.

Tabela 18 - Comparação dos parâmetros analíticos obtidos por outros métodos reportados na literatura para a determinação de ciprofloxacino.

Sensor	Técnica	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
CRGO/GCE	SWV	6 - 40	0,21	0,70	(Faria et al., 2019)
PANI- β -CD/fMWCNT/GCE	VC	10 - 80	0,05	-	(Garrido et al., 2017)
GaTCPP(Ni)-Nafion/SPCE	DPV	200 - 1000	118	-	(Shepa et al., 2025)
ZnBC-900 °C/GCE	DPV	0,08 – 10	0,23	-	(Zheng et al., 2025)
N-prGO/CPE	DPV	0,1 - 10	0,039	-	(Rahimpour; Sabeti; Chekin, 2021)
2h300rpm20:1-Nafion/GCE	SWV	21,5-62,5	5,4	18,03	Este trabalho

Fonte: O autor.

Zheng et al. (2025) utilizando biocarvão ativado obtiveram menores valores de LD e LQ. Tal resultado poderia ser atribuído a maior área de superfície específica ($1448 \text{ m}^2/\text{g}$) e maior grau de carbonização (teor de C: 84,5% e razão molar H/C de 0,014) do biocarvão, contribuindo para a interação do eletrodo com o analito, amplificado a pré-concentração do analito e atribuído melhor detectabilidade. Contudo, há uma etapa de ativação no preparo do material.

Quando comparados aos trabalhos da literatura, como os mencionados anteriormente, os biocarvões desta Dissertação foram preparados por um método energeticamente mais favorável, devido a menor temperatura do tratamento térmico e não gerar bio-óleo e, deste modo, não necessitando da separação dos produtos e subprodutos quando comparado, por exemplo, à pirólise. Tal método, também se mostrou ambientalmente adequado e de baixo custo, devido ao uso apenas da biomassa como matéria-prima e não necessitando de atmosfera inerte e agentes de ativação.

4.11 APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CIPROFLOXACINO EM AMOSTRAS DE MEDICAMENTOS

A fim de atestar a funcionalidade do sensor proposto e a metodologia desenvolvida, foi realizada a determinação da concentração de CIP em amostras de medicamentos. Para estes ensaios foram selecionadas duas marcas diferentes (adquiridas em farmácias na cidade de Londrina), cloridrato de ciprofloxacino 1 (CP1) e 2 (CIP2). Segundo as bulas dos medicamentos, cada comprimido contém, exatamente, 0,582 g de cloridrato de ciprofloxacino, equivalente a 0,500 g de ciprofloxacino, sendo iguais em concentração.

Para a determinação foram selecionados três comprimidos, que foram pesados, macerados e misturados para homogeneização da amostra e preparadas soluções de concentração esperada de 500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de CIP, como descrito na seção 3.7. A partir dessas soluções, foi realizada a determinação, por SWV, em amostras com concentração esperada de 27 e 47,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A partir da concentração encontrada para cada medida, pode ser calculada a quantidade de CIP dos comprimidos. Os resultados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Quantidade de ciprofloxacino determinada nas amostras de medicamentos de ciprofloxacino 1 e 2.

Amostra	Valor declarado	Valor encontrado	Recuperação (%)
	pelo fabricante (mg comprimido ⁻¹)	(média $\pm$ DP, n = 6 mg comprimido ⁻¹)	
CIP 1	500	535 $\pm$ 60	107
CIP 2	500	490 $\pm$ 79	98

Fonte: O autor.

A partir dos resultados obtidos, foi observado que, a amostra A apresenta concentração de CIP acima do indicado, a concentração média medida foi de 535 mg de CIP por comprimido. Já a amostra B, apresentou concentração de média de CIP menor do que o indicado, sendo de 490 mg por comprimido.

De acordo com a ANVISA e a Farmacopeia Brasileira (2019), comprimidos de cloridrato de ciprofloxacino devem conter entre 90 e 110 % da quantidade informada de ciprofloxacino. Para as duas amostras, as quantidades determinadas pelo método desenvolvido foram < 10% da quantidade indicada pelo fabricante, estando de acordo com as normas vigentes.

Em seguida, foi realizado teste t pareado entre as amostras de CIP 1 e 2, para avaliar se há diferenças significativas entre as médias das amostras. O teste t pareado ($t = 2,09$; GL = 5; $p = 0,09$) indicou que, estatisticamente, não houve diferença significativa na concentração média de CIP para as duas amostras ($p > 0,05$), sendo a diferença observada relativa à variabilidade experimental, podendo ser causada pelas diferentes matrizes(excipientes) empregadas(os) por cada fabricante.

5 CONCLUSÃO

Nesta Dissertação foram preparados nove biocarvões, sendo quatro preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar, quatro preparados por pirólise e um por carbonização hidrotérmica. A partir das caracterizações realizadas, foi constatado que os biocarvões apresentaram propriedades composicionais, estruturais e texturais distintas em função dos diferentes métodos de preparação. Os biocarvões preparados por tratamento térmico em atmosfera estática de ar têm características próximas aos preparados por pirólise, embora os biocarvões pirolíticos tenham maior grau de carbonização e, conseqüentemente, maior número de defeitos estruturais.

Os eletrodos de carbono vítreo (CGE) modificados com os biocarvões apresentaram sensibilidade ao analito ciprofloxacina. Dentre eles, o biocarvão preparado por tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 500 °C por 1 h (TT BC 500 °C 1 h) apresentou melhor resposta analítica. Quando comparados aos demais biocarvões preparados, o biocarvão TT BC 500 °C 1h apresenta maior proporção de elétrons π localizados, maior quantidade relativa de carbonos sp^2 (ainda apresentando defeitos estruturais) e grupos funcionais superficiais que possibilitaram melhor interação com o analito, sendo o biocarvão selecionado para a moagem, visando melhorar o sinal analítico.

A moagem foi realizada em 9 diferentes condições variando o tempo de moagem, a velocidade de rotação do moinho e a razão entre massa de esferas e massa de biocarvão. Os biocarvões moídos apresentaram tamanho de partícula menores e diferentes morfologias comparadas a amostra como preparada. Para as amostras analisadas, a maioria das partículas apresentaram tamanho variando entre 80 e 500 nm, com porcentagem muito pequena de partículas com tamanho superior a 1,0 μm . Desta forma, a moagem mostrou-se como um pós processamento importante para a homogeneização do tamanho de partícula dos biocarvões na escala submícrom.

Na determinação do ciprofloxacino com os biocarvões moídos, destacaram-se as amostras moídas por 2h, 300 rpm e razões massa de esferas:massa de biocarvão de 50:1 e 20:1. Dentre os biocarvões moídos a amostra 2 h 300 rpm 20:1 apresentou tamanhos de partícula ligeiramente menores (medidas realizadas por meio de imagens SEM) em relação à 2 h 300 rpm 50:1 e significativamente menores quando comparada às demais. As imagens de SEM também confirmaram diferenças morfológicas entre os materiais. A redução do tamanho de partícula implica aumento da área de superfície específica, favorecendo a geração de sítios eletroativos e a difusão de íons até a superfície do eletrodo, o que refletiu em intensificação do

sinal analítico. Adicionalmente, a análise estrutural advinda da espectroscopia Raman indicou menor razão I_D/I_G para a amostra 2h 300 rpm 20:1, o que indica menor quantidade de defeitos, maior quantidade relativa de carbono sp^2 , em comparação ao biocarvão não moído (TT BC 500 °C 1h) menor tamanho de cristalito, proporcionando maior superfície de contato biocarvão/analito, possibilitando mais interações de empilhamento π - π o que contribui para o aumento da resposta eletroanalítica. Mediante esses resultados, a amostra do biocarvão (TT 500 °C 1h) moído (2h 300 rpm 20:1) foi selecionada para o desenvolvimento do método analítico com aplicação em amostra real de medicamento.

Em condições otimizadas obteve-se aumento do sinal analítico para determinação do ciprofloxacino. No método analítico desenvolvido, o limite de detecção foi de $5,40 \mu\text{mol L}^{-1}$ e limite de quantificação de $18,03 \mu\text{mol L}^{-1}$. Quando aplicado em amostras de medicamentos de uso humano, o método foi capaz de fazer a determinação do ciprofloxacino, não observando interferência de seus excipientes. A modificação do eletrodo no método proposto é simples e realizada em poucas etapas, sendo possível utilizar um mesmo eletrodo modificado diversas vezes (não foi observada sua passivação).

Mediante isso, a modificação de eletrodos para determinação de CIP com os biocarvões preparados nesta Dissertação apresentam vantagens em relação aos trabalhos da literatura voltados a essa aplicação. Os biocarvões apresentam maior eficiência energética no tocante ao método de preparação, porque são preparados em menor temperatura de tratamento térmico (500 °C) e não geram bio-óleo, excluindo etapas de separação dos produtos e ativação. Adicionalmente, o método de preparação se mostrou ambientalmente adequado e de baixo custo, por utilizar apenas biomassa como matéria-prima e não necessitar de atmosfera específica inerte.

A partir das caracterizações realizadas, foi determinado que a partir dos diferentes métodos de preparo resultam em biocarvões com propriedades e características muito distintas. A moagem como forma de pós-tratamento, foi funcional para homogeneização do tamanho das partículas do biocarvão tratado em escala submicron nas condições usadas, contudo também foi observado oxidação do material carbonáceo no processo e leve amorfização, alterando, desta forma, a composição e estrutura do biocarvão. Para trabalhos futuros, estudo mais amplo da influência da moagem visando o controle do tamanho de partícula e dos aspectos composicionais, estruturais e morfológicos dos biocarvões pode ser vantajoso para diversas aplicações, como no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos.

REFERÊNCIAS

- ASHRAF, Humza; KARAHAN, B. Deniz. Biowaste valorization into valuable nanomaterials: Synthesis of green carbon nanodots and anode material for lithium-ion batteries from watermelon seeds. **Materials Research Bulletin**, v. 169, p. 1–11, 1 jan. 2024.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- BARR, Terry L. AN XPS STUDY OF Si AS IT OCCURS IN ADSORBENTS, CATALYSTS, AND THIN FILMS. **Applications of Surface Science**, v. 15, p. 1–35, 1983.
- BEHNAM, Hedieh; FIROUZI, Ahmad Farrokhian. Effects of synthesis method, feedstock type, and pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar nanoparticles. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 15, p. 13859–13869, 1 out. 2023.
- BENTO, Lucas Raimundo *et al.* Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. **Geoderma**, v. 334, p. 24–32, 15 jan. 2019.
- BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Farmacopéia Brasileira: Cloridrato de ciprofloxacino comprimidos**. 6. ed. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019. v. II
- CASTRO, Antônio J. R. *et al.* Synthesis and detailed characterization of hydrochars and biochars from chitosan. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 15, n. 9, p. 14123–14136, 1 maio 2025.
- CASTRO, Antônio Joel Ramiro DE. **Carbonização hidrotérmica de celulose e nanocelulose e preparação de compósitos magnéticos em única etapa**. Fortaleza: Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2018.
- CHA, Jin Sun *et al.* Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 25 ago. 2016.
- CHACÓN, Francisco J. *et al.* Understanding, measuring and tuning the electrochemical properties of biochar for environmental applications. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 16, n. 4, p. 695–715, 1 dez. 2017.
- CHAUBEY, Abhishek Kumar *et al.* Definitive Review of Nanobiochar. **ACS Omega**, v. 9, p. 12331–12379, 2024.
- CHEN, Dezhi *et al.* Formation and evolution mechanism of persistent free radicals in biochar during biomass pyrolysis: Insights from biochar's element composition and chemical structure. **Fuel**, v. 357, p. 1–11, 1 fev. 2024.
- COSTA, Rubens S. *et al.* Carbon-dots from babassu coconut (*Orbignya speciosa*) biomass: Synthesis, characterization, and toxicity to *Daphnia magna*. **Carbon Trends**, v. 5, p. 1–12, 1 out. 2021.

CRAPNELL, Robert D.; ADARAKATTI, Prashanth S.; BANKS, Craig E. Electroanalytical overview: the measurement of ciprofloxacin. **Sensors and Diagnostics**, v. 3, n. 1, p. 40–58, 23 out. 2023.

DA SILVA, Napoleão Evangelista Pereira *et al.* Coconut shell-based biochars produced by an innovative thermochemical process for obtaining improved lignocellulose-based adsorbents. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 275, p. 1–14, 1 ago. 2024.

DAMARTZIS, Th *et al.* Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6230–6238, maio 2011.

DE OLIVEIRA, Paulo Roberto *et al.* The use of activated biochar for development of a sensitive electrochemical sensor for determination of methyl parathion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 799, p. 602–608, 15 ago. 2017.

DONG, Xinwei *et al.* Preparation of highly conductive biochar nanoparticles for rapid and sensitive detection of 17 β -estradiol in water. **Electrochimica Acta**, v. 292, p. 55–62, 1 dez. 2018.

DOS SANTOS, João Vitor *et al.* Hydrothermal carbonization of sugarcane industry by-products and process water reuse: structural, morphological, and fuel properties of hydrochars. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, p. 153–161, 2022.

DURAI, Lignesh; GOPALAKRISHNAN, Arthi; BADHULIKA, Sushmee. Facile synthesis of biomass-derived sulfonated carbon microspheres and nanosheets for the electrochemical detection of glutathione in biological samples. **Materials Letters**, v. 282, p. 1–4, 17 set. 2021.

ERCAN, Betül *et al.* Comparative studies of hydrochars and biochars produced from lignocellulosic biomass via hydrothermal carbonization, torrefaction and pyrolysis. **Journal of the Energy Institute**, v. 109, p. 1–8, 1 ago. 2023.

ESPRO, C. *et al.* Orange peels-derived hydrochar for chemical sensing applications. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 341, 15 ago. 2021.

FAKUDZE, Sandile; CHEN, Jianqiang. A critical review on co-hydrothermal carbonization of biomass and fossil-based feedstocks for cleaner solid fuel production: Synergistic effects and environmental benefits. **Chemical Engineering Journal**, v. 457, p. 1–17, 1 fev. 2023.

FARIA, Lucas V. *et al.* Square-wave voltammetry determination of ciprofloxacin in pharmaceutical formulations and milk using a reduced graphene oxide sensor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 9, p. 1947–1954, 2019.

FERLAZZO, A. *et al.* Electrochemical determination of nitrites and sulfites by using waste-derived nanobiochar. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 928, p. 1–9, 1 jan. 2023.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 14, p. 95–107, 15 maio 2000.

FERREIRA, Sérgio L. C. *et al.* Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1061–1067, 8 jul. 2004.

FU, Wen *et al.* Oxidative pyrolysis of plywood waste: Effect of oxygen concentration and other parameters on product yield and composition. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 173, p. 1–11, 1 ago. 2023.

GAO, Miao *et al.* Ball-milled biochar for efficient neutral electrosynthesis of hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 434, 15 abr. 2022.

GARRIDO, Jorge M. P. J. *et al.* β -Cyclodextrin carbon nanotube-enhanced sensor for ciprofloxacin detection. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 52, n. 4, p. 313–319, 21 mar. 2017.

GE, Lin *et al.* Photoluminescence of carbon dots prepared by ball milling and their application in Hela cell imaging. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 125, n. 9, 1 set. 2019.

GUO, Jiazhuang *et al.* Green Synthesis of Carbon Dots toward Anti-Counterfeiting. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 3, p. 1566–1572, 27 jan. 2020.

JIANG, Mengyuan *et al.* Nanobiochar for the remediation of contaminated soil and water: challenges and opportunities. **Biochar**, v. 5, p. 1–21, dez. 2023.

KALINKE, Cristiane *et al.* Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. **Electroanalysis**, v. 28, n. 4, p. 764–769, 1 abr. 2016.

KHAN, Tanveer Ahmed *et al.* Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 1–19, 23 set. 2019.

KUCH, W. *et al.* XPS lineshape analysis of potassium coadsorbed with water on Ni(111). **Surface Science**, v. 287/288, p. 600–604, 1993.

LARANJA, Márcio J. *et al.* Valorisation of sugar cane bagasse using hydrothermal carbonisation in the preparation of magnetic carbon nanocomposite in a single-step synthesis applied to chromium adsorption. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 97, n. 8, p. 2032–2046, 1 ago. 2022a.

LARANJA, Márcio Justi *et al.* Factorial design of experiments for extraction and screening analysis of organic compounds in hydrochar and its process water of sugar cane bagasse and vinasse. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 12, n. 1, p. 81–90, 1 jan. 2022b.

LAURILA, Tomi; SAINIO, Sami; CARO, Miguel A. Hybrid carbon based nanomaterials for electrochemical detection of biomolecules. **Progress in Materials Science**, v. 88, p. 499–594, 2017.

LEE, Jong-Min; KIM, Dong-Won; KIM, Jae-Sung. Reactivity study of combustion for coals

and their chars in relation to volatile content. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 506–512, 2009.

LI, Yunxiao *et al.* Recent Advances of Biochar-Based Electrochemical Sensors and Biosensors. **Biosensors**, v. 12, n. 6, p. 1–20, 1 jun. 2022.

LIANG, Yuqi *et al.* Sensitive electrochemical sensor for the detection of ciprofloxacin by reduced graphene oxide-loaded spherical silver nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 213, 1 jun. 2025.

LIU, Chang *et al.* Specific temperature-modulated crab shell-derived porous carbon as a typical recycling material for nitrofurazone electrochemical sensor. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 374, 15 jun. 2024.

LIU, Ning *et al.* Effects of pretreatment procedure, compositional feature and reaction condition on the devolatilization characteristics of biomass during pyrolysis process: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 118, p. 1–38, 1 fev. 2025.

LONG, Gary L.; WINEFORDNER, J. D. Limit of Detection: A Closer Look at the IUPAC Definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 712–724, 1983.

LYU, Honghong *et al.* Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 54–63, 1 fev. 2018.

MA, Chaowei *et al.* Kinetics, reaction mechanism and product distribution of lignocellulosic biomass pyrolysis using triple-parallel reaction model, combined kinetics, Py-GC/MS, and artificial neural networks. **Industrial Crops and Products**, v. 224, 1 fev. 2025.

MA, Yongfei *et al.* Ball milling and acetic acid co-modified sludge biochar enhanced by electrochemistry to activate peroxydisulfate for sustainable degradation of environmental concentration neonicotinoids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 444, 15 fev. 2023.

MAHFOZ, Wael *et al.* Ball Milling Approaches for Biomass-Derived Nanocarbon in Advanced Sustainable Applications. **Chemical Record**, v. 25, n. 11, p. 1–34, 27 nov. 2025.

MAJUMDAR, Abhijit *et al.* Shake up satellites and fluorescence property of carbon nitride and hydrogenated carbon nitride: Annealing effect. **Surface Science**, v. 609, p. 53–61, mar. 2013.

MAO, Dongpeng *et al.* Ultrasensitive and highly reusable electrochemical sensor with ion imprinted nanobiochar. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 371, 15 nov. 2022.

MELO, Camila Almeida *et al.* Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 1 jun. 2017.

MIERNICKI, Martin *et al.* Legal and practical challenges in classifying nanomaterials according to regulatory definitions. **Nature Nanotechnology**, v. 14, n. 3, p. 208–216, 1 mar. 2019.

NAGHDI, Mitra *et al.* A green method for production of nanobiochar by ball milling-optimization and characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 1394–1405, 15 out. 2017.

NAN, Hongyan *et al.* How does ball-milling elevate biochar as a value-added peroxydisulfate activator for antibiotics removal? **Industrial Crops and Products**, v. 214, 1 ago. 2024.

NG, Lawrence Yee Foong *et al.* High-Energy Ball Milling for High Productivity of Nanobiochar from Oil Palm Biomass. **Nanomaterials**, v. 12, n. 18, 1 set. 2022.

NGUYEN, Minh Kim *et al.* Recent advances in porous graphitic frameworks: a critical mini-review. **RSC Advances**, v. 15, n. 58, p. 50019–50035, 2025.

NOGUEIRA, Gabriela A. *et al.* Magnetic activated carbonaceous materials from sugarcane bagasse: Preparation, characterization, and hexavalent chromium removal. **Materials Today Sustainability**, v. 28, p. 1–12, 1 dez. 2024.

NUGROHO, Fairuz Gianirfan *et al.* Utilizing Indonesian Empty Palm Fruit Bunches: Biochar Synthesis via Temperatures Dependent Pyrolysis. **Nanomaterials**, v. 15, n. 1, p. 1–15, 1 jan. 2025.

NUNES ANGELIS, Pedro *et al.* Feasibility of a Nano-Carbon Black Paste Electrode for Simultaneous Voltammetric Determination of Antioxidants in Food Samples and Biodiesel in the Presence of Surfactant. **Electroanalysis**, v. 32, n. 6, p. 1198–1207, 1 jun. 2020.

OUYANG, L. *et al.* Effects of biochar amendment on soil aggregates and hydraulic properties. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 13, n. 4, p. 991–1002, 2013.

PANIZIO, Roberta *et al.* Investigation of biochars derived from waste lignocellulosic biomass and insulation electric cables: A comprehensive TGA and Macro-TGA analysis. **Heliyon**, v. 10, n. 18, 30 set. 2024.

PAVKOV, I. *et al.* Hydrothermal Carbonization of Agricultural Biomass: Characterization of Hydrochar for Energy Production. **Solid Fuel Chemistry**, v. 56, n. 3, p. 225–235, 1 jun. 2022.

PUSCEDDU, E. *et al.* Chemical-physical analysis and exfoliation of biochar-carbon matter: From agriculture soil improver to starting material for advanced nanotechnologies. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, p. 1–15, 18 out. 2019.

RACZKIEWICZ, Monika *et al.* Effect of the pyrolysis conditions and type of feedstock on nanobiochars obtained as a result of ball milling. **Journal of Cleaner Production**, v. 458, 15 jun. 2024.

RAHIMPOUR, Reyhane; SABETI, Bahare; CHEKIN, Fereshteh. Electrochemical Sensor Based on Nitrogen Doped Porous Reduced Graphene Oxide to Detection of Ciprofloxacin in Pharmaceutical Samples. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 57, n. 6, p. 654–662, 1 jun. 2021.

RAMANAYAKA, Sammani *et al.* Nanobiochar: Production, properties, and multifunctional applications. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 11, p. 3279–3302, 1 nov. 2020.

RAWAT, Shivam *et al.* Sustainable biochar for advanced electrochemical/energy storage applications. **Journal of Energy Storage**, v. 63, p. 1–14, 1 jul. 2023.

SÁDOVSKÁ, Galina *et al.* The thermal stability of carbon materials in the air: Quantitative structural investigation of thermal stability of carbon materials in air. **Carbon**, v. 206, p. 211–225, 25 mar. 2023.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, ago. 2009.

SHARIFPOUR, Narges *et al.* Evaluation of the activated carbon coated with multiwalled carbon nanotubes in removal of ciprofloxacin from aqueous solutions. **Applied Water Science**, v. 10, n. 6, 1 jun. 2020.

SHARMA, Ronit *et al.* A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications. **Chemistry Africa**, v. 3, n. 1, p. 1–19, 1 mar. 2020.

SHEPA, Jana *et al.* Determination of ciprofloxacin using metal-organic frameworks-modified electrochemical sensors for environmental and clinical applications. **Microchemical Journal**, v. 218, 1 nov. 2025.

SHIN, Hyunho *et al.* Effect of ball size and powder loading on the milling efficiency of a laboratory-scale wet ball mill. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 8963–8968, dez. 2013.

SHIN, Soon Mo; PARK, Jin Kook; JUNG, Sung Mo. Changes of aromatic CH and aliphatic CH in in-situ FT-IR spectra of bituminous coals in the thermoplastic range. **ISIJ International**, v. 55, n. 8, p. 1591–1598, 2015.

SILVA, Camila Centurion *et al.* Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 2017.

SMITH, Matthew W. *et al.* Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. **Carbon**, v. 100, p. 678–692, 1 abr. 2016.

SNOUSSI, Youssef *et al.* Green, zero-waste pathway to fabricate supported nanocatalysts and anti-kinetoplastid agents from sugarcane bagasse. **Waste Management**, v. 155, p. 179–191, 1 jan. 2023.

SONG, Xiao Yi *et al.* Preparation and electrochemical properties of biochar from pyrolysis of pomelo peel via different methods. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 27, n. 5, p. 453–458, 4 maio 2019.

SPAGNUOLO, Damiano *et al.* Using the Aqueous Phase Produced from Hydrothermal Carbonization Process of Brown Seaweed to Improve the Growth of *Phaseolus vulgaris*. **Plants**, v. 12, n. 14, 1 jul. 2023.

TANG, Mengqi *et al.* Pyrolysis temperature effect on the efficacy of biochar/CuNi composite

catalysts for emerging pollutant degradation. **Surfaces and Interfaces**, v. 50, p. 1–15, 1 jul. 2024.

TU, Ren *et al.* Effect of surfactant on hydrothermal carbonization of coconut shell. **Bioresource Technology**, v. 284, p. 214–221, 1 jul. 2019.

UNUR, Ece. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 92–101, 1 mar. 2013.

VIEIRA, Laís H. S. *et al.* Thin films from agroindustrial waste via liquid/liquid interfacial route: a proposal for sustainable energy storage materials. **Carbon**, v. 239, p. 120319, 10 maio 2025.

VIEIRA, Laís Helena Sousa *et al.* Strategic design of magnetic carbonaceous nanocomposites and its application as multifunctional adsorbent. **Carbon**, v. 161, p. 758–771, 1 maio 2020.

WANG, Huihui *et al.* Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 444–449, 2018.

WANG, Yu *et al.* Insight into biomass feedstock on formation of biochar-bound environmentally persistent free radicals under different pyrolysis temperatures. **RSC Advances**, v. 12, n. 30, p. 19318–19326, 4 jul. 2022.

WEI, Xiao *et al.* Hydrothermal carbonization characteristics and mechanism of penicillin mycelial residues and CO₂ gasification performance of hydrochars. **Biomass and Bioenergy**, v. 183, 1 abr. 2024.

XUE, Mingyue *et al.* Green preparation of fluorescent carbon dots from lychee seeds and their application for the selective detection of methylene blue and imaging in living cells. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 3, n. 33, p. 6783–6789, 19 jul. 2015.

XUE, Mingyue *et al.* Green synthesis of stable and biocompatible fluorescent carbon dots from peanut shells for multicolor living cell imaging. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 1698–1703, 1 fev. 2016.

XUE, Mingyue *et al.* Dual functionalized natural biomass carbon dots from lychee exocarp for cancer cell targetable near-infrared fluorescence imaging and photodynamic therapy. **Nanoscale**, v. 10, n. 38, p. 18124–18130, 14 out. 2018.

YANG, Fan *et al.* A hydrothermal process to turn waste biomass into artificial fulvic and humic acids for soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 686, p. 1140–1151, 10 out. 2019.

YANG, Jiantao *et al.* Pyrolysis and hydrothermal carbonization of biowaste: A comparative review on the conversion pathways and potential applications of char product. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 33, p. 1–17, 1 jun. 2023.

YANG, Yicheng *et al.* Ball-Milled Spent Coffee Ground Biochar Effectively Removes Caffeine from Water. **Water (Switzerland)**, v. 17, n. 6, 1 mar. 2025.

YUAN, Ruichuan *et al.* Raman spectroscopy analysis of disordered and amorphous carbon materials: A review of empirical correlations. **Carbon**, v. 238, p. 1–14, 5 maio 2025.

ZENG, Kuo *et al.* Characterization of char generated from solar pyrolysis of heavy metal contaminated biomass. **Energy**, v. 206, 1 set. 2020.

ZHANG, Xiaokai *et al.* Nanobiochar-rhizosphere interactions: Implications for the remediation of heavy-metal contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 299, p. 1–12, 15 abr. 2022.

ZHANG, Yue rong *et al.* Microstructure and electrochemical properties of porous carbon derived from biomass. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 7, p. 1–9, 2023a.

ZHANG, Yue rong *et al.* Microstructure and electrochemical properties of porous carbon derived from biomass. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 18, n. 7, 2023b.

ZHENG, Yuhong; YU, Chaoguang; FU, Li. Biochar-based materials for electroanalytical applications: An overview. **Green Analytical Chemistry**, v. 7, 1 dez. 2023.

ZHENG, Zhishuo *et al.* Electrochemical detection ciprofloxacin by waste soybean straw derives biochar: Performance and structure-property relationship study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1010, p. 1–15, 5 jan. 2025.