

## PREHĽAD STRATÉGIÍ VYUŽITIA BIOUHĽIA PRE ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY PRIPRAVENÉ SIEŤOTLAČOU

Venované prof. RNDr. Jiřímu Barekovi, CSc. k 75. výročiu narodenia.

OLHA SARAKHMAN, ĽUBOMÍR ŠVORC a JÁN LABUDA

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko  
olha.sarakhman@stuba.sk

Prišlo 1.7.24, prijaté 15.9.24.

Tento prehľadový článok sleduje využitie biouhľia, cenovo dostupného materiálu získaného z biomasy, na vývoj sieťotlačených senzorov. Podrobne sa analyzujú kľúčové parametre ovplyvňujúce konečné vlastnosti biouhľia vrátane teploty pyrolýzy, času trvania pyrolýzy, rýchlosti ohrevu a aktivačných úprav. Prehľadový článok poukazuje na význam biouhľia pri príprave elektrochemických (bio)senzorov s dôrazom na pokroky v oblasti sieťotlačených elektrochemických zariadení. Demonštruje tiež príklady aplikácie biouhľia pri tvorbe flexibilných sieťotlačených elektród a senzorov vlhkosti. Diskutujú sa aj ďalšie perspektívy a výzvy v oblasti vývoja sieťotlačených (bio)senzorov na báze biouhľia, čo poskytuje komplexný pohľad na túto sľubnú oblasť vedeckého výskumu.

Kľúčové slová: biomasa, biouhlie, (bio)senzory pripravené sieťotlačou, elektroanalytické metódy

### Obsah

1. Úvod
2. Biouhlie – príprava a hlavné parametre ovplyvňujúce jeho vlastnosti
3. Úloha biouhľia pri príprave elektrochemických senzorov a biosenzorov
4. Využitie biouhľia pri vývoji sieťotlačených senzorov
5. Výzvy a vyhliadky do budúcnosti
6. Záver

### 1. Úvod

V súlade s pokračujúcim trendom miniaturizácie vo vede sa elektrochémia posunula od veľkých prístrojov a materiálov k používaniu jednoduchých, prenosných a testovacích platforiem na mieste poskytovania starostlivosti. Príkladom tohto posunu sú sieťotlačou pripravované elektródy (SPE, z angl. screen-printed electrode) s jednoduchou a rýchlou hromadnou výrobou s nízkymi nákladmi. Druhou hlavnou výhodou spojenou s miniaturizáciou elektrochemických senzorov je zníženie potrebného objemu vzorky až na niekoľko mikrolitrov, čo pomáha znížiť celkovú veľkosť diagnostického systému, do ktorého je meracie zariadenie integrované. Povrch SPE sa dá ľahko upraviť tak, aby vyhovoval účelom súvisiacim s rôznymi

analytmi a aby sa dosiahli ďalšie zlepšenia. Existuje niekoľko účinných stratégií na modifikáciu senzorov pripravených sieťotlačou, vrátane hromadnej modifikácie (zmiešania všetkých požadovaných zložiek do atramentu pred procesom tlače), modifikácie po vrstvách (tlač zložiek senzora v postupných vrstvách) a metódy kvapkovej vrstvy (postupné nanosenie kvapiek roztoku obsahujúceho požadované modifikátory a odparenie rozpúšťadla)<sup>1-4</sup>. Výber zloženia atramentu a príslušnej modifikačnej stratégie je pri konštrukcii SPE kľúčový, pretože významne ovplyvňuje selektivitu, citlivosť a vhodnosť senzora pre rôzne aplikácie.

Cieľom tohto prehľadového článku je predstaviť využitie odpadu z biomasy pri vývoji rôznych senzorov a biosenzorov založených na báze SPE. Odpad z biomasy, obnoviteľný a hojný zdroj, ponúka totiž udržateľnú alternatívu na výrobu pokročilých materiálov s výnimočnými vlastnosťami. Biouhlie (BC, z angl. biochar) sa stáva kľúčovým hráčom a z hľadiska analytickej chémie predstavuje rovnako dynamicky sledovaný materiál. Jeho použitie vykazuje značný environmentálny prínos nielen preto, že sa získava z rôznych druhov bioodpadov, ale aj z dôvodu jeho uplatnenia pri degradácii kontaminantov<sup>5</sup>, remediácii pôdy a vody<sup>6,7</sup>, mikroextrakcii na tuhej fáze<sup>8</sup> a inde. Zaujímavou oblasťou využitia biouhľia je vývoj elektrochemických zariadení, najmä zariadení na uskladňovanie energie (napríklad na báze superkondenzátorov) a tiež príprava

chemicky modifikovaných elektród. Aj keď elektrochemické aplikácie možno považovať za relatívne nové, publikované štúdie naznačujú veľký potenciál biouhlia aj v tomto smere.

Tento prehľadový článok sleduje taktiež najnovší vývoj a uvádza príklady využitia biouhlia pri konštrukcii senzorov, biosenzorov na báze enzýmov, imunosenzorov ako aj senzorov vlhkosti. Sleduje hlavné parametre ovplyvňujúce výrobu a vlastnosti biouhlia vrátane teploty pyrolýzy, času trvania pyrolýzy, rýchlosti ohrevu a aktivačných úprav. Diskutujú sa budúce perspektívy a výzvy v oblasti SPE na báze biouhlia, čo poskytuje komplexný pohľad na túto sľubnú oblasť výskumu.

## 2. Biouhlie – príprava a hlavné parametre ovplyvňujúce jeho vlastnosti

Termín „biouhlie“ alebo „biodrevené uhlie“ je odvodený z dvoch slov: biomasa a drevené uhlie a Medzinárodná únia čistej a aplikovanej chémie (IUPAC) ho definuje ako tuhý, multifunkčný, pórovitý uhlíkatý produkt pyrolýzy poľnohospodárskej biomasy v teplotnom rozsahu 350 až 1000 °C v neprítomnosti alebo obmedzenom prístupe kyslíka<sup>9</sup>. Zdroj suroviny zohráva kľúčovú úlohu pri fyzikálnych a chemických vlastnostiach biouhlia. Medzi bežné suroviny patria poľnohospodárske (slama) a lesnícke zvyšky (drevené štiepky a piliny), organické odpadové materiály (potravinový odpad a hnoj), energetické plodiny (napríklad prútnatá tráva alebo ozdobnica) a dokonca aj niektoré vedľajšie priemyselné produkty<sup>10,11</sup>.

Morfológia povrchu, funkčné skupiny, hydrofóbnosť, stabilita a ďalšie vlastnosti biouhlia sú ovplyvnené rozdielnym obsahom celulózy, hemicelulózy, lignínu a anorganických prvkov v jednotlivých surovinách<sup>12–14</sup>. Všeobecne platí, že suroviny s vysokým obsahom celulózy a hemicelulózy majú tendenciu podporovať tvorbu skupín bohatých na kyslík na biouhli. Oproti tomu biouhlie získané z digestátu bohaté na lignín má vyšší obsah uhlíka, väčšiu špecifickú povrchovú plochu a silnejšiu aromatickosť. Počas procesu pyrolýzy vznikajú okrem tuhého produktu – biouhlia – aj látky kvapalné (bioolej) a plynné (syntézny plyn, ktorý obsahuje oxid uhličitý, vodík a oxid dusnatý). Podiel biouhlia závisí od typu biomasy a podmienok pyrolýzy a pohybuje sa medzi 10 % a 35 % (cit.<sup>15</sup>).

Hlavnými parametrami, ktoré výrazne ovplyvňujú zisk biouhlia, sú teplota pyrolýzy, rýchlosť ohrevu a čas trvania pyrolýzy. Medzi nimi teplota ako najdôležitejšia premenná má významný vplyv na výťažok a kvalitu produktov pyrolýzy. Pre hlbšie preskúmanie vplyvu teploty pyrolýzy na výťažok biouhlia bol použitý digestát z kuchynského odpadu<sup>16</sup>. Výsledky ukázali trend výnosu biouhlia so zvyšujúcou sa teplotou pyrolýzy, keď výnos klesol zo 70,35 % pri 400 °C na 66,02 % pri 600 °C. Tento trend možno pripísať postupnému splyňovaniu a sekundárnemu rozkladu organických látok v biouhli, ktoré vzniká pri počiatočnom rozklade<sup>17</sup>. Pórovitosť a špecifická povrchová plocha biouhlia sú tiež ovplyvnené teplotou py-

rolýzy. Početné štúdie naznačujú, že so zvyšujúcou sa teplotou pyrolýzy sa zvyšuje pórovitosť biouhlia sprevádzaná zväčšením jeho špecifického povrchu. Tento jav sa primárne pripisuje uvoľňovaniu tepla zo suroviny počas zahrievania, čo spôsobuje únik plynných produktov z tuhej fázy<sup>11</sup>. Navyše pH biouhlia sa tiež mení s teplotou pyrolýzy. Cong a spol.<sup>18</sup> zistili, že pH biouhlia sa postupne zvyšovalo so zvyšujúcou sa teplotou a pri jej zvýšení z 300 °C na 700 °C sa pH zvýšilo zo 7,05 na 9,29. Vzrast pH môže byť spôsobený rozkladom a prchavosťou zlúčenín dusíka a sulfidov v digestáte pri 700 °C. Zistilo sa tiež, že pri nižších teplotách pyrolýzy dominujú vo funkčných skupinách na povrchu biouhlia predovšetkým hydroxylové, fenolové a karboxylové skupiny, avšak so zvyšujúcimi sa teplotami funkčné skupiny na povrchu biouhlia naďalej deoxygenujú, dehydratujú a kondenzujú za vzniku karbonylových a iných chinónových skupín<sup>19</sup>. Stručne sumarizované, so zvyšujúcou sa teplotou sa eliminujú kyslé funkčné skupiny v matici biomasy, čo vedie k zvýšeniu koncentrácie alkalických funkčných skupín, a to sa prejaví zvýšením pH biouhlia<sup>20</sup>.

Trvanie pyrolýzy ovplyvňuje výtťažok a karbonizáciu biouhlia, pričom dlhší čas pyrolýzy vedie k vyššiemu stupňu karbonizácie, čo znamená, že biouhlie obsahuje vyšší podiel uhlíka v porovnaní s inými prvkami. To môže mať za následok väčšiu stabilitu a odolnosť voči degradácii. Lu a spol.<sup>21</sup> uvádzajú, že v rozmedzí 500 až 900 °C sa špecifická plocha a plocha pórov zvyšuje s časom trvania pyrolýzy. Po prekročení 2 hodín sa však začnú znižovať. Je však potrebné uviesť, že pred vplyvom času zvyčajne dominuje teplota pyrolýzy a niekedy je ťažké priamo vystihnúť úlohu času na stabilitu biouhlia<sup>22</sup>.

Proces pyrolýzy možno rozdeliť do troch typov podľa rýchlosti ohrevu: pomalá pyrolýza, rýchla pyrolýza a blesková pyrolýza. Pomalá pyrolýza sa zvyčajne realizuje pri rýchlosti ohrevu 5 až 7 °C min<sup>-1</sup> s dlhým časom trvania (niekoľko hodín alebo dní); charakterizuje ju relatívne vysoký výťažok biouhlia (< 35 %) a nízky výťažok biooleja (< 30 %) a syntetického plynu (< 45 %). Rýchla pyrolýza predstavuje tepelnú degradáciu pri rýchlosti ohrevu okolo 300 °C min<sup>-1</sup> s krátkym časom trvania (< 5 s) a zvyčajne sa používa na výrobu biooleja (výťažok 75 %). Blesková pyrolýza sa vykonáva pri vysokoteplotnom procese s použitím vyššej rýchlosti ohrevu (1000 °C s<sup>-1</sup>) a pri kratšom čase (30 ms až 1,5 s) a produktom je hlavne bioolej (výťažok < 70 %). Pri uprednostňovaní stability a výnosu biouhlia sa zvyčajne zvolí pomalá rýchlosť ohrevu<sup>23</sup>.

Vlastnosti biouhlia možno ďalej modifikovať aktivačnými úpravami, ktoré môžu podporiť povrchovú oxidáciu biouhlia, morfológické zmeny (napr. plocha povrchu, objem a priemer pórov) a zavedenie aktívnych miest (napr. povrchových funkčných skupín), čím sa zvyšuje jeho adsorpčné a interakčné kapacity<sup>24</sup>. Vplyv a účinnosť zvolenej metódy aktivácie sú však významne ovplyvnené typom suroviny a použitou metódou prípravy. Vo všeobecnosti existujú dva typy aktivačných techník: a) fyzikálna alebo tepelná aktivácia a b) chemická aktivácia.

- a) Fyzikálna aktivácia sa bežne používa z dôvodu jednoduchosť a nízkych nákladov v porovnaní s chemickou aktiváciou, aj keď je menej účinná. Pri fyzikálnej aktivácii sa vzorky vystavia vysokým teplotám (600 až 900 °C) v prítomnosti aktivačných činidiel, zvyčajne vodné pary alebo oxidu uhličitého. Táto metóda má v porovnaní s chemickou aktiváciou menší vplyv na pórovitosť materiálu<sup>25</sup>.
- b) Procesy chemickej aktivácie vo veľkej miere používajú chemické činidlá, ako sú kyseliny (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, šľaveľová a citrónová), zásady (NaOH a KOH), oxidačné činidlá (KMnO<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) alebo zmesi aktivačných činidiel<sup>26</sup>. Po použití aktivačných činidiel sa na biouhlie pôsobí teplom (300 až 500 °C) a následne sa aktivačné činidlo odstráni premytím kyselinou alebo zásadou a vodou.

### 3. Úloha biouhlia pri príprave elektrochemických senzorov a biosenzorov

Zaujímavé sorpčné vlastnosti biouhlia rozšírili potenciálne aplikácie tohto biomateriálu a posunuli ich od poľnohospodárskeho využitia až k analytickým a elektrochemickým aplikáciám. Aj keď sa biouhlie pre elektrochemické účely využíva len krátke obdobie, za posledných desať rokov došlo k exponenciálnemu nárastu jeho využívania v tejto oblasti. Z chemicko-analytického hľadiska má biouhlie početné výhodné vlastnosti vrátane amorfného charakteru, veľkej špecifickej povrchovej plochy, stability, vysoko reaktívnej a povrchovo funkcionalizovanej sférickej a pórovitej štruktúry. Reprezentuje záporne alebo kladne nabitú miestu, ktoré umožňujú elektrostatickú príťažlivosť (alebo odpudzovanie) látok s elektrickým nábojom. Vďaka týmto výhodám čoraz viac autorov v publikáciách prezentuje biouhlie ako významného kandidáta na výrobu alebo modifikáciu elektród a prípravu elektrochemických senzorov a biosenzorov<sup>10,27–30</sup>.

**Adsorbent.** Vďaka svojej vysoko poréznej štruktúre vystupuje biouhlie v tomto kontexte ako vynikajúci adsorbent. Avšak jeho prirodzený rámec sa môže počas prípravy stať slabou vodivým alebo nevodivým, čo predstavuje výzvu pre elektrochemické štúdium. Na prekonanie tejto črty a získanie biouhlia užitočného pri elektrochemickej detekcii sa musí kombinovať s vodivými materiálmi alebo redoxne aktívnymi kovmi. Gemeiner a spol.<sup>31</sup> vyvinuli nový typ sieťotlačou pripraveného elektrochemického senzora na nahromadenie a následnú detekciu paracetamolu, využívajúceho uhlíkovú elektródu modifikovanú biouhlím/etylcelulózou (BC/SPE). BC/SPE v kombinácii s diferenčnou pulzovou adsorpčnou rozpúšťacou voltampérometriou (DPAdSV) preukázala významné výhody. Anodický prúd paracetamolu lineárne narastal s koncentráciou v rozmedzí od 10 do 100 μmol l<sup>-1</sup> pre senzor s pracovnou elektródou z biouhlia (B/SPE), od 1 do 100 μmol l<sup>-1</sup> pre nemoifikovanú uhlíkovú elektródu (C/SPE) a od 0,1 do 10 μmol l<sup>-1</sup> pre BC-SPE, pričom citlivosť BC/SPE (pri akumuláčnom čase 300 s) bola asi 20krát vyššia ako

v prípade C/SPE a 280krát vyššia ako B-SPE. Autori konštatujú, že použitie dlhších akumuláčnych časov robí BC-SPE sľubným prostriedkom na detekciu stopových množstiev analytu. Vysoká citlivosť BC-SPE na paracetamol sa pripisuje vysoko poréznej štruktúre biouhlia poskytujúcej veľkú plochu a podporujúcej efektívny prenos analytu, ktorý zlepšuje elektrokatalytické správanie pri oxidácii paracetamolu. Okrem toho biouhlie (vyrobené zo 40 % kukuričnej siláže a 60 % drevnej štiepky) má vysoký podiel funkčných skupín (–OH, –C=O, –COOH), ktoré interagujú s hydroxylovými skupinami v štruktúre paracetamolu prostredníctvom vodíkových väzieb, čo vedie k zvýšenému redoxnému signálu tohto liečiva na BC-SPE.

**Katalyzátor.** Biouhlie má pri konštrukcii elektrochemických senzorov potenciál aj ako katalyzátor. Jeho značné adsorpčné vlastnosti v kombinácii s katalytickými schopnosťami ho robia veľmi sľubným pre ďalšie aplikácie. Pri zvyšovaní katalytickej účinnosti biouhlia môže hrať kľúčovú úlohu jeho morfológia. Bukhari a spol.<sup>32</sup> pripravili biouhlie so štruktúrou nanovláčien Kraftovým procesom zo zvyškov eukalyptu vo vode. Sensory z nanovláčien biouhlia (BH-CNF) sa konštruovali podľa dvoch stratégií: modifikácia povrchu sieťotlačených elektród (BH-SPE) a príprava flexibilných senzorov výlučne na báze nanovláčien (BH-fólie). Biouhlie preukázalo vynikajúcu vodivosť a katalytické vlastnosti pre redoxné páry fenolických zlúčenín. Vybranými párami boli: katechol/*m*-krezol ako jednoduché fenoly, kyselina kávová/kyselina *p*-kumarová ako hydroxyškoricové kyseliny, dopamín/*L*-tyrozín ako fenoly obsahujúce aminoskupinu a hydroxytyrozol/tyrozol ako zástupca fenyletanoidov. BH-CNF poskytol významné zlepšenie elektrochemickej odozvy v porovnaní s nemoifikovanou SPE zvýšením signálu a katodickým posunom oxidačného potenciálu.

**Nosič.** Porézna štruktúra biouhlia výrazne zvyšuje jeho špecifickú plochu, čo je výhodné pre adsorpciu cieľových analytov a prenos alebo skoncentrovanie rôznych aktívnych molekúl alebo materiálov. Z nedávnych publikovaných prác o kompozitoch nanočastíc a biouhlia vyplýva, že kľúčovou črtou je porézna štruktúra biouhlia schopná účinne rozptýliť kovové nanočastice<sup>33</sup> a nanočastice oxidov kovov<sup>34,35</sup>, schopná zabrániť aglomerácii a udržať tak vysokú reaktivitu a funkčnosť. V dôsledku toho kompozity z biouhlia s nanočasticami vykazujú zvýšenú katalytickú aktivitu a zlepšenú vodivosť potrebné pre vysokoúčinné senzory. Okrem toho funkčné skupiny a aktívna plocha biouhlia poskytujú vhodné prostredie na imobilizáciu enzýmov, čím zvyšujú ich stabilitu a aktivitu a tým zlepšujú účinnosť biosenzorov<sup>36–38</sup>.

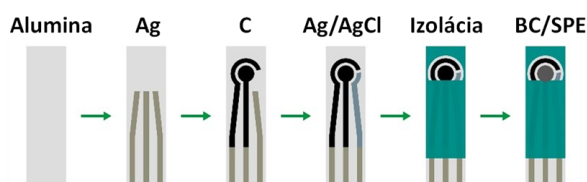
### 4. Využitie biouhlia pri vývoji sieťotlačených senzorov

**Elektrochemické senzory na báze biouhlia.** Početné štúdie sledovali využitie biouhlia ako modifikátora elektród pri elektrochemickej detekcii celého radu analytov. Takýto prístup vyplýva zo sorpčných a interakčných

schopností biouhľia voči anorganickým aj organickým zlúčeninám. Navyše biouhlie môže obsahovať kovy, nanočastice a ďalšie látky využiteľné pre nepriamu detekciu analytu. Biouhlím modifikované elektródy sa dajú navrhnuť v rôznych formách. Značnú pozornosť získali najmä elektródy na báze uhlíka, ako je uhlíková pastová elektróda (CPE, z angl. carbon paste electrode) a elektróda zo sklovitého uhlíka (GCE, z angl. glassy carbon electrode), najmä vďaka ľahkej modifikácii a manipulácii vedúcej k zlepšeniu citlivosti a analytickej účinnosti. CPE na báze biouhľia sa pripravuje homogenizáciou zmesi obsahujúcej biouhlie, vodivý materiál (napr. grafit) a spojivo (napr. minerálny olej), po ktorej nasleduje plnenie do tela elektródy. Táto konfigurácia umožňuje ľahkú obnovu povrchu, pretože modifikácia zasahuje len povrchovú vrstvu a nepreniká do celého objemu pasty. Technikou nanosenia kvapky (z angl. drop coating method) sa vykonala tiež imobilizácia disperzie biouhľia na povrchu GCE. Väčšina štúdií neuvádza použitie imobilizačného činidla, akým môže byť napríklad Nafion<sup>®</sup>, čo naznačuje, že modifikácia GCE pomocou biouhľia môže byť jednoduchá a stabilná<sup>10,29</sup>.

Tento prehľadový článok sa zameriava na tretiu stratégiu zahŕňajúcu využitie biouhľia, a to prípravu sieťotlačených senzorov (tabuľka I). SPE získali značnú popularitu vo voltampérometrických technikách vďaka jednoduchej konštrukcii, ktorá umožňuje hromadnú výrobu extrémne lacných, ale vysoko reprodukovateľných a spoľahlivých jednorazových senzorov (obr. 1). SPE dávajú značný prísľub pre integráciu do malých meracích zariadení, prietokových ciel, mikrofluidných systémov, a sú tak veľmi vhodné na skúšky či monitorovanie na mieste<sup>28</sup>.

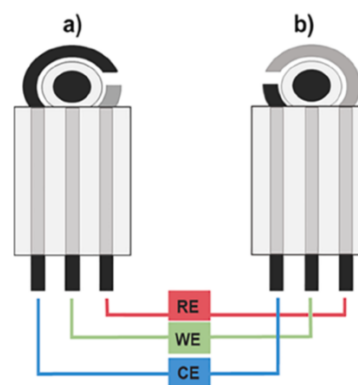
Bola skúmaná možnosť využitia recyklovaného odpadového materiálu na zvýšenie elektrochemickej účinnosti SPE, ktorá bola modifikovaná technikou nanosenia kvapky disperzie biouhľia získaného z pivovarného zrna po odstránení mladiny. Spomedzi troch skúšaných rozpúšťadiel – *N,N*-dimetylformamid (DMF) / H<sub>2</sub>O (1:1, *V/V*), 1-metyl-2-pyrrolidín a etanol – sa etanol prejavil ako najúčinnější, keďže poskytoval najhomogénnejšiu disperziu a zároveň najlepší elektrochemický signál. Na hodnotenie účinnosti biouhlím modifikovanej SPE (BC/SPE) sa využili rôzne elektroaktívne látky vrátane hexakvanoželeznatane draselného, benzochinónu, epinefrínu, kyseliny askorbovej a kyseliny močovej. Porovnanie s komerčne dostupnými grafitom modifikovanými SPE ukázalo, že BC/SPE vykazuje lepšie elektrochemické správanie z hľadiska



Obr. 1. Schéma výroby sieťotlačou pripravenej uhlíkovej elektródy modifikovanej biouhlím-etylcelulózu (BC/SPE)<sup>31</sup>

diska separácie pík, veľkosti prúdovej odozvy a odporu voči prenosu náboja<sup>36</sup>. Autori následne predstavili inovatívny dizajn známy ako inverzne-dizajnované sieťotlačené elektródy (IDSPE, z angl. inverse-designed screen-printed electrode), v ktorom boli úlohy referenčnej elektródy (RE, z angl. reference electrode) a protielektródy (CE, z angl. counter electrode) vymenené (obr. 2). V porovnaní s tradičnými SPE vykazovali nové IDSPE približne štvornásobné zvýšenie citlivosti a zlepšenie opakovateľnosti pri všetkých testovaných elektroaktívnych látkach vrátane hexakvanoželeznatane draselného, kyseliny askorbovej, chloridu hexaaminorutenitného a NADH. Tieto zlepšenia sa pripisujú stabilnejšiemu referenčnému potenciálu, zníženiu napätia a nízkemu prúdu pozadia dosiahnutému pri obrátenom dizajne sieťotlače. Okrem toho povrchová modifikácia SPE a IDSPE biouhlím získaným z recyklovaného pivovarského odpadu (Bio-SPE a Bio-IDSPE) ďalej zlepšila ich elektrochemické vlastnosti, napríklad heterogénnu rýchlostnú konštantu prenosu náboja (0,0024 a 0,0018 cm s<sup>-1</sup> pre Bio-SPE a Bio-IDSPE)<sup>39</sup>.

Využitie biouhľia pri vývoji flexibilných zariadení získava čoraz väčšiu obľubu. Použitie týchto zariadení ponúka množstvo výhod, vrátane všestrannosti dizajnu, priestorovej efektívnosti, prenosnosti a pohodlia práce, zvýšeného výkonu a trvanlivosti. Zariadenia umožňujú integráciu do rôznych usporiadaní a využití, ako sú nositeľné technológie, „roll-up“ displeje a lekárske implantáty s inovatívnym dizajnom a funkciou. Schopnosť ohýbať a skladať sa znamená, že dokážu šetriť miesto, čo je obzvlášť užitočné v kompaktných alebo prenosných elektronických systémoch. Ich robustnosť navyše zaručuje, že odolávajú poškodeniu lepšie ako pevné náprotivky<sup>40</sup>. Rao a spol.<sup>41</sup> úspešne vyvinuli prenosnú platformu na detekciu hyperínu pomocou nanokompozitu biouhľia z lotosových semienok a MoS<sub>2</sub> pripraveného kohydrotermálnou metódou. Štúdium preukázalo, že biouhlie zlepšuje mikroštruktúru a morfológiu, vodivosť a stabilitu elektród a tiež elektrokatalytické vlastnosti MoS<sub>2</sub>. Navrhnutá platforma vyu-



Obr. 2. Schéma (a) konvenčnej SPE a (b) IDSPE; RE – referenčná elektróda (z angl. reference electrode), WE – pracovná elektróda (z angl. working electrode), CE – pomocná elektróda (z angl. counter electrode)<sup>39</sup>

Tabuľka I  
Príklady využitia siet'otlačou pripravených uhlíkových elektród na báze biouhlíia

Analyt	Stavba senzora / biosenzora	Zdroj biomasy	Spracovanie biomasy	Metóda	LCR [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	LOD [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Analyzované vzorky	Lit.
<i>Biosenzory</i>								
Epinefrín	Ty/biochar/SPE	pivovarnícky odpad	pyrolytické mikrosplyňovanie pri 400 °C	AMP	50–500	0,24	–	36
SARS-CoV-2	Immunosensor: RBD-S protein/biochar/SPE	vylisovaná cukrová trstina	pyrolýza pri 700 °C počas 1 h rýchlosťou ohrevu 5 °C min <sup>-1</sup>	DPV	–	10,0 ng ml <sup>-1</sup>	sérum	37
<i>Senzory</i>								
Dopamín	HC/SPE	pomarancové šupy	hydrotermálna karbonizácia pri 300 °C počas 1 h	LSV	0–1000	0,18	–	52
Dopamín	flexibilné NMC na báze tkaniny	microalga <i>N. Oceanica</i>	karbonizácia pri 500–800 °C počas 2 h rýchlosťou ohrevu 2 °C min <sup>-1</sup> v atmosfére Ar	DPV	0,02–2500	0,006	ľudské sérum	53
Dusitan	AJCP-SP-FTO	jutové palice	aktivácia so ZnCl <sub>2</sub> ; pyrolýza pri 850 °C počas 5 h rýchlosťou ohrevu 10 °C min <sup>-1</sup> v atmosfére N <sub>2</sub>	AMP	2,5–1300	0,437	vodovodná voda	51
Hyperín	MoS <sub>2</sub> -BC/SPE	lotusové struky	prášok lotusových strukov v zmesi s NaMoO <sub>4</sub> a CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S v pomere 1:3 ( <i>n/n</i> ); kalcinácia pri 800 °C počas 3 h rýchlosťou ohrevu 5 °C min <sup>-1</sup> ; aktivácia s H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	SWV	0,1–3	0,05	vzorky <i>Hypericum perforatum</i>	41
Hydroxytyrozol a tyrozol	BH-CNF/SPE	eucalyptus scraps	Kraftov proces premeny dreva na buničinu; termická stabilizácia pri 250 °C; karbonizácia pri 1200 °C počas 8 h v atmosfére nasýteného Ar	DPV	1–35 2–35	0,3 0,6	olivový olej	32
Katechol a hydrochinon	KSC@MoO <sub>3</sub> /SPE	keratínový kal	prášok KSC a (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> dispergovaný prídavkom konc. HNO <sub>3</sub> ; pyrolýza pri 700 °C počas 1 h rýchlosťou ohrevu 5 °C min <sup>-1</sup> v atmosfére N <sub>2</sub>	DPV	0,5–176,5 0,5–176,5	0,059 0,063	environmen-tálne vody	35

Tabuľka I  
Pokračovanie

Analyt	Stavba senzora / biosenzora	Zdroj biomasy	Spracovanie biomasy	Metóda	LCR [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	LOD [ $\mu\text{mol l}^{-1}$ ]	Analyzované vzorky	Lit.
Klenbuterol	KVB-Nf (IP)/FCE	kudzu vinič	aktivácia $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ cez noc; pyrolýza pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h rýchlosťou ohrevu $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	DPV	0,95–14,31	0,75	hovädzie sérum	42
Kyselina askorbová	Bio-SPE / Bio-IDSPE					1 / 0,2		
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	Bio-SPE / Bio-IDSPE					13 / 0,5		
NADH	Bio-SPE / Bio-IDSPE	pívovarnický odpad	pyrolytické mikrosplyňovanie pri $400 \text{ }^\circ\text{C}$	SWV	–	6 / 3	–	39
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Bio-SPE / Bio-IDSPE					5 / 1		
Olovo	PTBC/SPE	drevo broskyne	predkarbonizácia pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h rýchlosťou ohrevu $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ v atmosfére $\text{N}_2$ ; aktivácia pri $800 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h s $0,1 \text{ g ml}^{-1} \text{ KOH}$	SWASV	2,4–579	0,097	vodovodná voda	54
Paracetamol	BC/SPE	40 % kukuričná siláž a 60 % drevná štiepka	pyrolýza pri $470 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 25 min	DPAdSV	0,1–10	0,02	farmaceutické preparáty	31
Rutín	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{GAC/SPE}$	tamarindová kôra	zmes $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a biomy v pomere (1:1:10, <i>m/m</i> ) s prídavkom vody, autoklávaná počas 12 h pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ; kalcinácia pri $700 \text{ }^\circ\text{C}$ počas 2 h rýchlosťou ohrevu $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	DPV	0,1–130	0,027	tabletky nutraceutické preparáty, riečna voda	34

živajúca smartfón a prenosný potenciostat bola schopná detegovať hyperín v lineárnom koncentračnom rozsahu (LCR) od 0,1 do 3  $\mu\text{mol l}^{-1}$  s detekčným limitom (LOD) 50  $\mu\text{mol l}^{-1}$ . Zhang a spol.<sup>42</sup> vyvinuli inovatívny prístup na vytvorenie prenosnej bezdrôtovej inteligentnej platformy na detekciu klenbuterolu (CLB) v sére hovädzieho dobytká. Táto platforma využíva flexibilnú uhlíkovú elektródu (FCE, z angl. flexible carbon electrode) modifikovanú biouhlím z viniča kudzu (KVB) v kombinácii s lacným miniaturizovaným analyzátorom pozostávajúcím zo smartfónu a elektrochemickej pracovnej ministanice. Senzor KVB-Nf(IP)/FCE vykazoval vynikajúcu elektrokatalytickú odozvu voči CLB v LCR od 0,95 do 14,31  $\mu\text{mol l}^{-1}$  s LOD 0,75  $\mu\text{mol l}^{-1}$ .

**Enzymové biosenzory na báze biouhlia.** Enzymové biosenzory využívajú špecifické enzýmy ako biologicky rozlišujúce prvky s vysokou selektivitou. Hlavný potenciál kombinácie katalytických enzýmov s biouhlím spočíva v zvýšení katalytickej aktivity, stability a opätovnej použiteľnosti enzýmov v rôznych aplikáciách. Biouhlie poskytuje stabilnú a poréznu štruktúru podporujúcu imobilizáciu enzýmov, čo zvyšuje ich stabilitu v špecifických podmienkach (vysoká teplota, pH atď.).<sup>43</sup> Veľký povrch a vysoká adsorpčná kapacita biouhlia uľahčuje imobilizáciu enzýmov a väzbu na substrát, čo vedie k zvýšenej katalytickej účinnosti a rýchlosti reakcií. Biouhlie ponúka tiež možnosť obnovy funkcie/regenerácie imobilizovaných enzýmov a tak ich opätovné použitie vo viacerých reakčných cykloch, čo prispieva k efektívnosti nákladov a udržateľnosti biotechnologických procesov<sup>28,43</sup>. Napríklad sa ukázalo, že biouhlie z použitého zrna je vhodným podporným substrátom pre priamu imobilizáciu enzýmu tyrozinázy (Ty) na BC/SPE pri stanovení catecholamínov. Biosenzor vykazoval priaznivý analytický signál pri detekcii epinefrínu s LCR od 50 do 500  $\mu\text{mol l}^{-1}$  a LOD 0,24  $\mu\text{mol l}^{-1}$  (cit.<sup>36</sup>).

Jedinečné vlastnosti biouhlia z neho robia atraktívny materiál aj na konštrukciu **imunosenzorov**. Biouhlie ako substrát na imobilizáciu protilátok alebo antigénov umožňuje selektívnu detekciu cieľových analytov, ako sú proteíny, vírusy alebo baktérie. Príkladom je využitie biouhlia získaného z pyrolýzy bagasy z cukrovej trstiny na prípravu elektrochemického imunosenzora na detekciu protilátok proti SARS-CoV-2. V tomto prístupe bola SPE modifikovaná disperziou biouhlia, čo uľahčilo imobilizáciu domény viažucej receptor proti S-proteínu vírusu. Imunosenzor vykazoval robustný výkon a účinne rozlišoval medzi negatívnymi a pozitívnymi vzorkami séra s medznou hodnotou 82,3 % pri 95% úrovni spoľahlivosti. Okrem toho biosenzor disponoval vysokou selektivitou voči protilátkam proti žltej zimnici a udržal si integritu výkonu aj po siedmich dňoch skladovania<sup>37</sup>. Ďalším pozoruhodným príkladom je vývoj imunosenzora na báze aktivovaného biouhlia na detekciu jedného z hlavných patogénov prenášaných potravinami, buniek *E. coli* O157:H7. V tejto štúdii sa použilo biouhlie získané zo stoniek kukurice, ktoré sa následne upravilo aktiváciou v prítomnosti pary. Imunosenzor bol skonštruovaný pokrytím zlatej interdigitova-

nej elektródy aktivovanej biouhlím, po ktorej nasledovala funkcionalizácia streptavidínom ako linkerom a následná imobilizácia biotínom značených anti-*E. coli* polyklonálnych protilátok. Je pozoruhodné, že tento imunosenzor preukázal schopnosť detegovať bunky *E. coli* O157:H7 s LOD na úrovni 4 log CFU  $\text{ml}^{-1}$  bez potreby inkubácie. Autori predpokladajú, že vyvinutý imunosenzor predstavuje sľubnú stratégiu rýchlej detekcie patogénov prenášaných potravinami vo vzorkách potravín a má potenciál na integráciu do prenosného multiplexného zariadenia využiteľného v potravinárskom priemysle<sup>44</sup>. Cancelliere a spol.<sup>38</sup> využili biouhlie ako materiál na zlepšenie kinetiky prenosu náboja nemodifikovaných SPE a súčasne ako substrát viažuci proteíny pri príprave ultracitlivých voltampérometrických imunosenzorov na interleukín-6 (IL-6). Napriek nevýhode dlhotrvajúceho kroku (experiment prebiehal v noci) pred povrchovou úpravou vykazovala táto platforma pozoruhodnú reprodukovateľnosť, široký LCR v ľudských sérach a LOD na úrovni pikomolárneho rozsahu (4,8 a 5,4  $\text{pg ml}^{-1}$ ). Tieto zistenia podčiarkujú potenciál imunosenzorov založených na biouhli ako životaschopných diagnostických a terapeutických nástrojov pre skúšky na mieste potreby, ktoré ponúkajú alternatívu ku konvenčným technikám detekcie IL-6, ako sú ELISA a Western Blot.

**Snímače vlhkosti.** Okrem syntetických nanoštrukturovaných uhlíkových materiálov (napr. uhlíkové nanorúrky, grafén) našli materiály získané z biouhlia uplatnenie aj ako vodivostné senzory vlhkosti<sup>45–48</sup>. Tieto senzory obvykle pozostávajú z komerčných substrátov  $\alpha$ -oxidu hlinitého s interdigitovanými platinovými elektródami, na ktoré sa sieťotlačou alebo kvapkou nanáša biouhlie. Proces depozície bežne využíva organický polymér (napr. polyvinylbutyral a polyvinylpyrolidón), ktorý pôsobí ako dočasné pojivo<sup>45,46</sup>. Analytickým signálom je impedancia alebo zmena odporu spôsobená adsorpciou (alebo desorpciou) plyných látok, pričom pre dosiahnutie vysokej citlivosti je potrebný veľmi veľký špecifický povrch a pórovitosť. Na konštrukciu snímačov vlhkosti na báze BC-SPE sa skúšali dva typy pyrolyzovaných častíc – karbonizovaný bambus a karbonizovaný bambus podrobený žihaniu. Materiály sa naniesli sieťotlačou na komerčné  $\alpha$ -oxidové substráty s platinovými elektródami predtým, ako boli vystavené teplote 300 °C počas 1 hodiny. Snímače vlhkosti na báze pyrolyzovaného bambusu vykazovali vynikajúcu odozvu na úrovni od 10 % relatívnej vlhkosti, zatiaľ čo snímače na báze pyrolyzovaného bambusu vystaveného žihaniu vykazovali odozvu od 20 % relatívnej vlhkosti. Uvedený rozdiel možno vysvetliť skutočnosťou, že žihanie spôsobilo zníženie špecifickej plochy, čo viedlo k drastickému zníženiu pórovitosti<sup>48</sup>. Ďalším príkladom aplikácie je odpadový kávový prášok pyrolyzovaný pri teplote 700 °C ako polovodič typu *n* na meranie relatívnej vlhkosti v rozmedzí 20–100 %. Čas odozvy a návratu bol veľmi rýchly pri vlhkosti pod 50 % (15 až 20 s) a citlivosť na oxid uhličitý, amoniak, oxid dusičitý a ozón bola zanedbateľná<sup>46</sup>.

## 5. Výzvy a vyhliadky do budúcnosti

Napriek mnohým výhodám a sľubným aplikáciám materiálov na báze biouhlia v elektroanalytických zariadeniach je stále potrebné riešiť niekoľko výziev a obmedzení. Jednou z významných obmedzení je nedostatočná reprodukovateľnosť a konzistentnosť fyzikálno-chemických vlastností materiálov na báze biouhlia. Táto skutočnosť vyplýva z rozdielov v samotných surovinách (zloženie) a podmienkach prípravy vrátane pyrolýznej teploty a času trvania pyrolýzy<sup>49</sup>. Riešením problematiky reprodukovateľnosti a konzistentnosti by mohli byť štandardizované protokoly pre prípravu biouhlia, ktoré by zahŕňali usmernenia pre výber surovín, teplotu a čas trvania pyrolýzy a ďalšie kritické parametre. Štandardizácia môže pomôcť vytvoriť základ pre reprodukovateľnosť a zabezpečiť minimalizáciu odchýlok vo vlastnostiach biouhlia<sup>43</sup>.

Ďalšou výzvou, ktorej čelia materiály na báze biouhlia v elektroanalytických zariadeniach, je ich pomerne nízka elektrická vodivosť v porovnaní s konvenčnými uhlíkovými materiálmi, ako sú grafén a uhlíkové nanorúrky. Znížená vodivosť obmedzuje účinnosť biouhlia v elektroanalytických zariadeniach a najmä v aplikáciách, kde je vysoká vodivosť nevyhnutná pre efektívny prenos náboja. Zlepšenie elektrickej vodivosti možno dosiahnuť začlenením vodivých materiálov (napr. sadzí, uhlíkových nanorúrok alebo samotného grafénu), modifikáciou povrchu (pokrytím povrchu biouhlia vodivými materiálmi alebo funkčnými skupinami) alebo dopovacími technikami (napr. dopovanie dusíkom, fosforom a sírou). Napriek preukázanej dobrej biologickej kompatibilitate a chemickej stabilite materiálov z biouhlia je potrebné ďalšie komplexné skúmanie dlhodobej stability a účinnosti elektroanalytických zariadení na báze biouhlia v reálnom prostredí<sup>50</sup>. To zahŕňa potrebu porozumieť vplyvom znečistenia, tvorbe biofilmu a ďalším environmentálnym faktorom, ktoré môžu časom ohroziť dlhodobú účinnosť týchto zariadení. Riešenia na zmiernenie rizík môžu zahŕňať zabudovanie náterov proti usadeninám, vývoj samočistiacich povrchov a iné.

Vyhliadky elektrochemických senzorov na báze biouhlia sú sľubné a ponúkajú množstvo príležitostí na aplikačný pokrok v monitorovaní životného prostredia, zdravotnej starostlivosti a v ďalších oblastiach. Keďže biouhlie je známe svojimi vlastnosťami sekvestrácie uhlíka v pôde, elektrochemické senzory na báze biouhlia by mohli byť navrhované aj pre monitorovanie a hodnotenie účinnosti postupov sekvestrácie uhlíka. To môže prispieť k udržateľnému obhospodarovaniu pôdy a úsiliu o zmiernenie zmeny klímy.

## 6. Záver

Vzhľadom na fakt, že dopyt po citlivom, rýchлом a selektívnom stanovení analytov rastie, prechod od konvenčných elektród k SPE umožňuje skúmať cenovo efektívnejšie a účinnejšie riešenia. Technológia sieťotlačé

uľahčuje hromadnú výrobu reprodukovateľných a jednorazových elektród, ktoré sú nevyhnutné najmä pre prenosné analytické zariadenia. Ako sľubný materiál sa v tejto otázke ukazuje biouhlie, ktoré sa získava z obnoviteľných zdrojov biomasy a predstavuje ekonomické výhody a udržateľnosť. Tento prehľadový článok diskutuje výhody a obmedzenia využitia biouhlia pri konštrukcii tlačných elektrochemických senzorov a biosenzorov. Podrobne sú uvedené kľúčové parametre ovplyvňujúce konečné vlastnosti biouhlia vrátane teploty pyrolýzy, trvania pyrolýzy, rýchlosti zahrievania a aktivačných úprav.

Budúcnosť SPE na báze biouhlia spočíva v syntéze hybridných materiálov a ich integrácii do flexibilných a prenosných platforiem. Táto vyvíjajúca sa trajektória naznačuje sľubnú cestu pre inovácie, ktorých cieľom je rozšíriť funkčný rozsah takýchto elektrochemických platforiem. Proces využitia biouhlia v rámci elektroanalytických aplikácií je síce náročný, ale má veľký potenciál. Prekonanie identifikovaných výziev, aktívne skúmanie nových trendov a zachovanie udržateľnosti sú rozhodujúce stimuly pre úspešnú integráciu materiálov na báze biouhlia do novej generácie elektroanalytických zariadení. Pokrok v tomto smere vydláždí cestu ekologickejšim a účinnejším technológiám v analytickej chémii.

*Táto práca bola podporená Výzvou pre doktorandov a mladých výskumných pracovníkov STU na naštartovanie výskumnej kariéry (Grant 23-04-01-B), Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaM SR a SAV (č. 1/0036/24) a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-23-0066.*

### Zoznam skratiek

AJCP-SP-FTO	sieťotlačená elektróda z oxidu cínu dopovaného fluórom s pastou z aktívneho uhlíka z juty
AMP	ampérometria
BH-CNF	nanovlákná biouhlia dispergované vo vode
BH-CNF/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná nanovláknami biouhlia dispergovanými vo vode
Bio-IDSPE	biouhlím modifikovaná inverzne-dizajnovaná sieťotlačená elektróda
Bio-SPE	konvenčná sieťotlačená elektróda modifikovaná biouhlím
CLB	klenbuterol
DPAdSV	diferenčná pulzová adsorpčná rozpúšťacia voltampérometria
DPV	diferenčná pulzová voltampérometria
EIS	elektrochemická impedančná spektroskopcia
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GAC/SPE	sieťotlačená elektróda s nanoseným nanokompozitom oxidu železa pokrytým grafitickým aktivovaným uhlíkom
HC/SPCE	sieťotlačené uhlíkové elektródy na báze hydrouhlia



KSC@MoO <sub>3</sub> /SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná nanokompozitom oxidu molybdénového a uhlíka biomasy keratinového kalu
KVB-Nf (IP)/FCE	flexibilná uhlíková elektróda modifikovaná biouhlím z viniča kudzu ošetreným nafiónom a izopropanolom
LCR	lineárny koncentračný rozsah
LOD	medza detekcie
LSV	voltampérometria s lineárne sa meniacim potenciálom
MoS <sub>2</sub> -biochar/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná biouhlím dopovaným disulfidom molybdeničitým
NMC	senzor na báze makropórného uhlíka bohatého na dusík
PTBC/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná hierarchickým poréznym tubulárnym biouhlím
RBD-S proteín/biochar/SPE	sieťotlačená uhlíková elektróda modifikovaná biouhlím a imobilizovaným receptorom proti vírusovému S-proteínu
SWASV	štvorcovo-vlnová anodická rozpúšťacia voltampérometria
Ty/biochar/SPE	biosenzor pripravený imobilizáciou tyrozinázy na biouhlím modifikovanú sieťotlačenú uhlíkovú elektródu

## LITERATÚRA

- Chu Z., Peng J., Jin W.: *Sens. Actuators, B* 243, 919 (2017).
- Wu G. a 13 spoluautorov: *Sens. Actuators, A* 374, 115512 (2024).
- Gong X., Huang K., Wu Y. H., Zhang X. S.: *Sens. Actuators, A* 345, 113821 (2022).
- Tomac I., Adam V., Labuda J.: *Food Chem.* 460, 140548 (2024).
- Khataee A., Gholami P., Kalderis D., Pachatouridou E., Konsolakis M.: *Ultrason. Sonochem.* 41, 503 (2017).
- Mohan D., Sarswat A., Ok Y. S., Pittman C. U.: *Bioresour. Technol.* 160, 191 (2014).
- Xing J., Li L., Li G., Xu G.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 180, 457 (2019).
- Yin L., Hu Q., Mondal S., Xu J., Ouyang G.: *Talanta* 202, 90 (2019).
- Bilias F. a 9 spoluautorov: *Pure Appl. Chem.* 1 July, 2024. doi: 10.1515/pac-2021-0106.
- Kalinke C., De Oliveira P. R., Bonacin J. A., Janegitz B. C., Mangrich A. S., Marcolino-Junior L. H., Bergamini M. F.: *Green Chem.* 23, 5272 (2021).
- Fu Z., Zhao J., Guan D., Wang Y., Xie J., Zhang H., Sun Y., Zhu J., Guo L. A.: *Sci. Total Environ.* 912, 168822 (2023).
- Ji M., Wang X., Usman M., Liu F., Dan Y., Zhou L., Campanaro S., Luo G., Sang W.: *Environ. Pollut.* 294, 118655 (2022).
- Ahmed M. J., Hameed B. H.: *J. Clean. Prod.* 265, 121762 (2020).
- Das S. K., Ghosh G. K., Avasthe R. K., Sinha K.: *J. Environ. Manage.* 278, 111501 (2021).
- Cha J. S., Park S. H., Jung S. C., Ryu C., Jeon J. K., Shin M. C., Park Y. K.: *J. Ind. Eng. Chem.* 40, 1 (2016).
- Alghashm S., Qian S., Hua Y., Wu J., Zhang H., Chen W., Shen G.: *Sustainability* 10, 4692 (2018).
- Al Afif R., Anayah S. S., Pfeifer C.: *E3S Web Conf.* 116, 00001 (2019).
- Cong P., Song S., Song W., Dong J., Zheng X.: Preprint, 28 April, 2022. doi: 10.21203/rs.3.rs-1511736/v1.
- Zhang Y., Xu X., Zhang P., Ling Z., Qiu H., Cao X.: *Chemosphere* 232, 273 (2019).
- Al-Wabel M. I., Al-Omran A., El-Naggar A. H., Nadeem M., Usman A. R. A.: *Bioresour. Technol.* 131, 374 (2013).
- Lu G. Q., Low J. C. F., Liu C. Y., Lua A. C.: *Fuel* 74, 344 (1995).
- Leng L., Huang H.: *Bioresour. Technol.* 270, 627 (2018).
- Feng Q., Lin Y.: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77, 1272 (2017).
- Kalinke C., Oliveira P. R., Oliveira G. A., Mangrich A. S., Marcolino-Junior L. H., Bergamini M. F.: *Anal. Chim. Acta* 983, 103 (2017).
- Sakhiya A. K., Anand A., Kaushal P.: *Biochar* 2, 253 (2020).
- Sajjadi B., Chen W. Y., Egiebor N. O.: *Rev. Chem. Eng.* 35, 735 (2019).
- De Almeida L. S., Oreste E. Q., Maciel J. V., Heinemann M. G., Dias D.: *Trends Environ. Anal. Chem.* 26, e00089 (2020).
- Cancelliere R., Cianciaruso M., Carbone K., Micheli L.: *Chemosensors* 10, 344 (2022).
- Spanu D., Binda G., Dossi C., Monticelli D.: *Microchem. J.* 159, 105506 (2020).
- Li Y., Xu R., Wang H., Xu W., Tian L., Huang J., Liang C., Zhang Y.: *Biosensors* 12, 377 (2022).
- Gemeiner P., Sarakhman O., Hatala M., Ház A., Roupcová P., Mackuľak T., Barek J., Švorc E.: *Electrochim. Acta* 487, 144161 (2024).
- Bukhari Q. U. A., Silveri F., Della Pelle F., Scroccarello A., Zappi D., Cozzoni E., Compagnone D.: *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9, 13988 (2021).
- Lee J. H., Kim D. S., Yang J. H., Chun Y., Yoo H. Y., Han S. O., Lee J., Park C., Kim S. W.: *Bioresour. Technol.* 264, 387 (2018).
- Elanchezian M., Ganesan S., Theyagarajan K., Duraisamy M., Thenmozhi K., Weng C. H., Lin Y. T., Ponnusamy V. K.: *Environ. Res.* 211, 113012 (2022).

35. Ganesan S., Sivam S., Elanchezian M., Senthilkumar S., Ramakrishnan S. G.; Soundappan T., Ponnusamy V. K.: *Environ. Pollut.* 293, 118556 (2022).
36. Cancelliere R., Carbone K., Pagano M., Cacciotti I., Micheli L.: *Biosensors* 9, 25 (2019).
37. Valenga M. G. P., Martins G., Martins T. A. C., Didek L. K., Gevaerd A., Marcolino-Junior L. H., Bergamini M. F.: *Sci. Total Environ.* 858, 159797 (2023).
38. Cancelliere R., Di Tinno A., Di Lellis A. M., Contini G., Micheli L., Signori E.: *Biosens. Bioelectron.* 213, 114467 (2022).
39. Cancelliere R., Di Tinno A., Di Lellis A. M., Tedeschi Y., Bellucci S., Carbone K., Signori E., Contini G., Micheli L.: *Electrochem. Commun.* 121, 106862 (2020).
40. Wang H., Li S., Lu H., Zhu M., Liang H., Wu X., Zhang Y.: *Small Methods* 7, 1 (2023).
41. Rao L., Zhu Y., Duan Z., Xue T., Duan X., Wen Y., Kumar A. S., Zhang W., Xu J., Hojjati-Najafabadi A.: *Chemosphere* 301, 134595 (2022).
42. Zhang K., Ge Y., He S., Ge F., Huang Q., Huang Z., Wang X., Wen Y., Wang B.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 15, 7326 (2020).
43. Zheng Y., Yu C., Fu L.: *Green Anal. Chem.* 7, 100081 (2023).
44. Sobhan A., Jia F., Kelso L. C., Biswas S. K., Muthukumarappan K., Cao C., Wei L., Li Y.: *Biosensors* 12, 908 (2022).
45. Ziegler D., Palmero P., Giorcelli M., Tagliaferro A., Tulliani J. M.: *Chemosensors* 5, 1 (2017).
46. Jagdale P., Ziegler D., Rovere M., Tulliani J. M., Tagliaferro A.: *Sensors (Basel)* 19, 801 (2019).
47. Ziegler D., Boschetto F., Marin E., Palmero P., Pezzotti G., Tulliani J. M.: *Sens. Actuators, B* 328, 129049 (2021).
48. Afify A. S., Ahmad S., Khushnood R. A., Jagdale P., Tulliani J. M.: *Sens. Actuators, B* 239, 1251 (2017).
49. Spokas K. A. a 11 spoluautorov: *J. Environ. Qual.* 41, 973 (2012).
50. Wei D., Li B., Huang H., Luo L., Zhang J., Yang Y., Guo J., Tang L., Zeng G., Zhou Y.: *Chemosphere* 197, 165 (2018).
51. Ahammad A. J. S., Pal P. R., Shah S. S., Islam T., Mahedi Hasan M., Qasem M. A. A., Odhikari N., Sarker S., Kim D. M., Abdul Aziz M.: *J. Electroanal. Chem.* 832, 368 (2019).
52. Espro C., Satira A., Mauriello F., Anajafi Z., Moulae K., Iannazzo D., Neri G.: *Sens. Actuators, B* 341, 130016 (2021).
53. Fu Q., Shi Z., Wu X., Li Y., Liu L., Shi F., Sun W., Guo C., Li C. M.: *Biosens. Bioelectron.* X 11, 100184 (2022).
54. Chen X., Lu K., Lin D., Li Y., Yin S., Zhang Z., Tang M., Chen G.: *Electroanalysis* 33, 473 (2021).

**O. Sarakhman, E. Švorc, and J. Labuda** (*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Bratislava, Slovakia*): **An Overview of Biochar Utilization Strategies for Screen-Printed Electrochemical Sensors**

In this review, we address the utilization of biochar, a cost-effective material derived from renewable resources (biomass), for the construction of printable electrochemical devices. Key parameters influencing the final properties of biochar, including pyrolysis temperature, pyrolysis duration, heating rate, and activation treatments, are detailed. The role of biochar in the fabrication of electrochemical (bio)sensors is highlighted with emphasis on advancements in screen-printed electrochemical devices. Furthermore, this review showcases examples of using biochar in the construction of portable and flexible screen-printed electrodes, as well as humidity sensors. Future perspectives and challenges in the field of biochar-based electrochemical sensors and biosensors are also discussed, providing a comprehensive outlook on this promising area of research.

**Keywords:** biomass, biochar, screen-printed (bio)sensors, electroanalytical methods

*Acknowledgements*

*This work was supported by the Call for doctoral students and young researchers of Slovak University of Technology in Bratislava to start a research career (Grant 23-04-01-B), the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Slovak Academy of Sciences (VEGA No. 1/0036/24), and the Slovak Research and Development Agency under the Contract No. APVV-23-0066.*



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.