

Ανακύκλωση συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης και ανθρακονημάτων (CFRCs) μέσω ενισχυμένης σολβόλυσης με πλάσμα

Δ. Μαρίνης*, Ε. Φαρσάρη, Ε. Αμανατίδης, Δ. Ματαράς
Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα
(*marinis@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε αυτήν την εργασία προτείνεται μία μέθοδος σολβόλυσης υποβοηθούμενης με πλάσμα χρησιμοποιώντας νιτρικό οξύ για την ανάκτηση ανθρακονημάτων από σύνθετα υλικά. Η έρευνά μας συνδυάζει τη κλασική σολβόλυση νιτρικού οξέος με πλάσμα αζώτου και αργού, στοχεύοντας στην επιτάχυνση της διάσπασης της πολυμερικής μήτρας. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξετάστηκε ως προς α) διάρκεια επεξεργασίας, β) ρυθμό αποσύνθεσης της ρητίνης και γ) ιδιότητες υλικών. Τα δεδομένα SEM και EDX έδειξαν ότι οι επιφάνειες των ανακτημένων ινών είναι σχεδόν απαλλαγμένες από υπολείμματα εποξειδικής ρητίνης. Ενώ η απόδοση της ανάκτησης είναι πολύ υψηλή χωρίς να απαιτούνται πρόσθετοι οργανικοί διαλύτες ή υψηλή θερμοκρασία/πίεση, υπογραμμίζοντας τη δυνατότητα αυτής της μεθόδου για βιώσιμη ανακύκλωση CFRCs.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Σολβόλυση, Σύνθετα υλικά, Ανακύκλωση, Πλάσμα σε υγρά

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εξαιτίας των μοναδικών τους χαρακτηριστικών - υψηλή αντοχή, ανθεκτικότητα στη διάβρωση και υψηλό λόγο αντοχής προς βάρος – τα εποξειδικά CFRCs χρησιμοποιούνται εκτενώς ως δομικά στοιχεία σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Ωστόσο, η εκτεταμένη χρήση τους έχει δημιουργήσει μια σημαντική ανησυχία σχετικά με τον μεγάλο όγκο αποβλήτων που παράγονται από εξαρτήματα που φτάνουν στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Οι παραδοσιακές μέθοδοι απόρριψης είναι η αποθήκευση σε χωματερές και η αποτέφρωση, οι οποίες έχουν αρχίσει σταδιακά να απαγορεύονται σε αρκετές χώρες. Αντίθετα, οι μέθοδοι χημικής ανακύκλωσης προσελκύουν ολοένα και μεγαλύτερη προσοχή ^[1-4].

Οι σύγχρονες μέθοδοι ανάκτησης/ανακύκλωσης σύνθετων υλικών περιλαμβάνουν μηχανικές, θερμικές και χημικές διεργασίες. Οι μηχανικές μέθοδοι περιλαμβάνουν σύνθλιψη, τεμαχισμό ή άλεση των σύνθετων υλικών και χρήση του θρυμματισμένου υλικού ως πληρωτικό για την ενίσχυση άλλων υλικών. Οι χημικές και θερμικές μέθοδοι επικεντρώνονται στην πλήρη ανάκτηση των ινών και στην διάσπαση της πολυμερούς μήτρας. Οι θερμικές μέθοδοι, ή αλλιώς πυρόλυση, στοχεύει στην αποσύνθεση της οργανικής μήτρας σε μια χημικά αδρανή ατμόσφαιρα σε υψηλή θερμοκρασία. Τέτοιου είδους διεργασίες είναι αρκετά ενεργοβόρες καθώς απαιτούν θερμοκρασίες άνω των 400°C. Η χημική ανακύκλωση, γνωστή και ως σολβόλυση, διαχωρίζει τη μήτρα της ρητίνης από τα CFRCs διασπώντας τους κρίσιμους χημικούς σταυροδεσμούς της μήτρας. Σε σύγκριση με τις άλλες μεθόδους, η σολβόλυση είναι αρκετά πιο αποτελεσματική ακόμα και σε ήπιες συνθήκες, προκαλώντας ελάχιστη ζημιά στις ίνες ^[5-9].

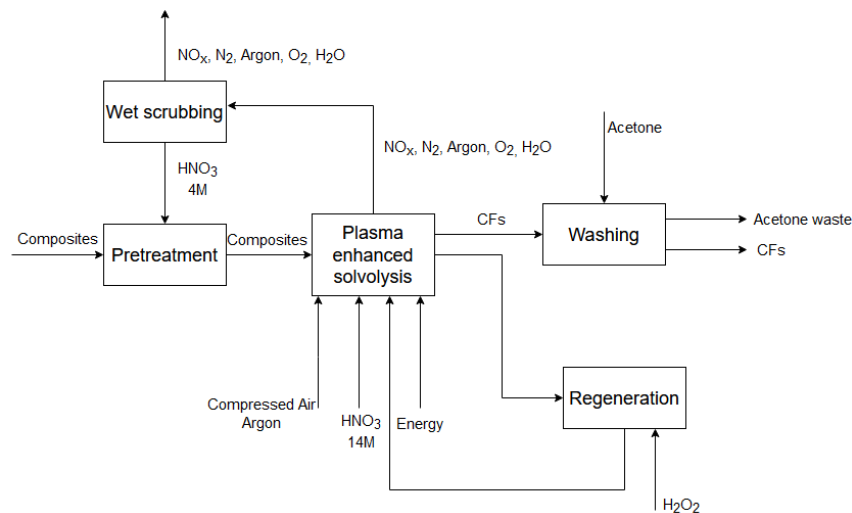
Τρεις είναι οι βασικοί μέθοδοι σολβόλυσης: χρήση υπερ/υπο-κρίσιμων ρευστών, αλκοόλυση και τεχνικές υγρής οξείδωσης. Οι μοναδικές ιδιότητες διαφόρων υπερ/υπο-κρίσιμων ρευστών (νερό, οργανικοί δ/τες), επιτρέπουν την ανάκτηση ινών υψηλής ποιότητας. Ωστόσο, οι υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις (>5 MPa και >300°C) καθιστούν το scale up δύσκολο. Η αλκοόλυση βασίζεται στη χρήση οργανικών διαλυτών υπό βασική κατάλυση (κυρίως PEG-NaOH και K₃PO₄-EtOH). Η αλκοόλυση λειτουργεί ικανοποιητικά σε ήπιες συνθήκες (100-200°C και 1-5 MPa), ωστόσο

το βασικό μειονέκτημά της είναι ότι η χρήση διαλυτών με υψηλά σημεία βρασμού, ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά τον χρόνο αποσύνθεσης [5,8,10].

Η συγκεκριμένη μελέτη βασίζεται στο σχηματισμό πλάσματος αζώτου και αργού σε πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος, αξιοποιώντας συνδυαστικά τη χημεία του πλάσματος αλλά και τις ιδιότητες της παραδοσιακής σολβόλυσης. Ελλείπει πλάσματος, στο νιτρικό οξύ, τα δραστικά είδη που συμβάλλουν στην αποσύνθεση της ρητίνης περιορίζονται στα NO^{2+} , H_3O^+ , NO^{3-} , OH^- . Ωστόσο, παρουσία πλάσματος, σχηματίζεται ένα πλήθος ενεργών ειδών (NO^{2+} , H_3O^+ , OH^- , H^+ , H^\bullet , NO_2^\bullet , H_2O_2 , $\text{O}^{\bullet+}$, $\text{HO}^{\bullet-}$, H_2 , O_2 , NO_3^- , OH^- , NO_2^- , κ.λ.π), ενισχύοντας σημαντικά την αποικοδόμηση της ρητίνης. Επίσης, καθώς το αέριο διαχέεται στην υγρή φάση, δημιουργείται πλάσμα στις φυσαλίδες, οι οποίες εκρήγνυνται κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του υλικού επιταχύνοντας τη διάχυση των δραστικών ειδών στη μήτρα και τη διάσπαση της ρητίνης [11,12,13].

Ο στόχος αυτής της έρευνας είναι να αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα της υποβοηθούμενης με πλάσμα σολβόλυσης εποξειδικών συνθέτων ενισχυμένα με ανθρακονήματα, εστιάζοντας στους ρυθμούς ανάκτησης και τις ιδιότητες των ανακτημένων ινών. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ανακτημένων ινών εξετάζονται με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και ανάλυση ενεργειακής διασποράς με ακτίνες X (EDX).

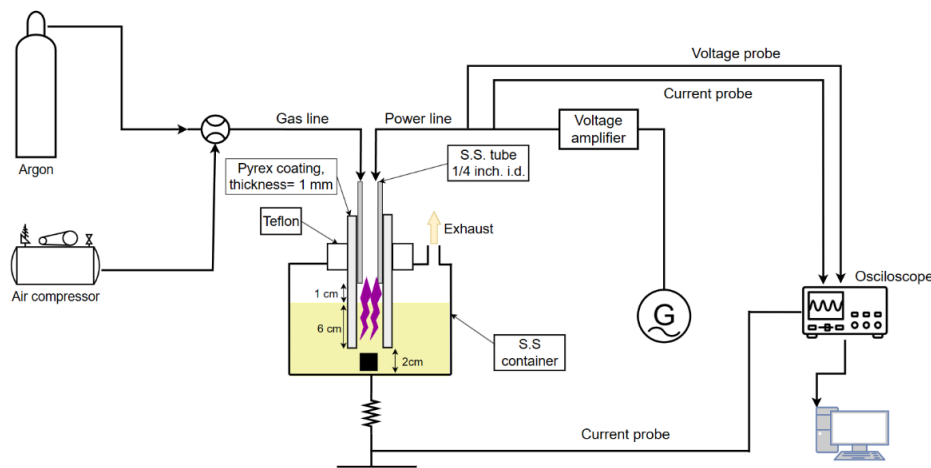
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής της διαδικασίας

Το Σχήμα 1 παρουσιάζει το διάγραμμα ροής της διαδικασίας. Το αρχικό στάδιο περιλαμβάνει την προεπεξεργασία (swelling) του σύνθετου υλικού σε διάλυμα HNO_3 χαμηλής συγκέντρωσης (4 M) για διάρκεια 5 ημερών. Στη συνέχεια, η σολβόλυση παρουσία πλάσματος λαμβάνει χώρα σε διάλυμα HNO_3 υψηλής συγκέντρωσης (14 M) με σταθερή ροή αργού και ατμοσφαιρικού αέρα. Μετά την επεξεργασία, τα ανθρακονήματα συλλέγονται μηχανικά και εκπλένονται με ακετόνη. Τα υγρά απόβλητα παραμένουν μέσα στον αντιδραστήρα όπου προστίθεται μικρή ποσότητα H_2O_2 για την αναγέννηση του HNO_3 , ώστε να επαναχρησιμοποιηθεί στους επόμενους κύκλους της διεργασίας. Τα καπναέρια οδηγούνται σε υγρή στήλη δέσμμευσης (πλυντρίδα), όπου μέρος των NO_x μετατρέπεται σε HNO_3 . Μόλις η συγκέντρωση στην στήλη δέσμμευσης φτάσει τα 4 M, το διάλυμα HNO_3 συλλέγεται και αξιοποιείται στο βήμα της προεπεξεργασίας. Ο αντιδραστήρας πλάσματος αποτελείται από ένα γειωμένο δοχείο ανοξείδωτου χάλυβα, μέσα στο οποίο τοποθετείται το σύνθετο και το νιτρικό οξύ (Σχήμα 2). Σε απόσταση 1 cm από την επιφάνεια του διαλύματος τοποθετείται το πολωμένο ηλεκτρόδιο το οποίο είναι κυλινδρικής γεωμετρίας και είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Το πολωμένο ηλεκτρόδιο περιβάλλεται εξωτερικά από

έναν διηλεκτρικό σωλήνα κατασκευασμένο από γυαλί. Ο σωλήνας του διηλεκτρικού εκτείνεται 1 cm εντός του διαλύματος, επιτρέποντας ροή 1 slm αργού και 2.5 slm ατμοσφαιρικό αέρα με τη μορφή φυσαλίδων. Το πολωμένο ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται από μια γεννήτρια AC 30 kHz, και η παρεχόμενη ισχύς διατηρείται στα 500 W. Υπό τις παραπάνω πειραματικές συνθήκες η θερμοκρασία του διαλύματος διατηρείται σταθερά χαμηλότερη των 100 °C.



Σχήμα 2. Διάταξη αντιδραστήρα πλάσματος

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ανάκτηση ανθρακονημάτων από τρία δείγματα διαφορετικού τύπου σύνθετων υλικών. Τα χαρακτηριστικά του κάθε δείγματος καθώς και η βιομηχανική τους χρήση αποτυπώνονται στον πίνακα 1. Σε όλες τις περιπτώσεις η χρονική διάρκεια της σολβόλυσης επεκτάθηκε μέχρι την πλήρη ανάκτηση των ινών.

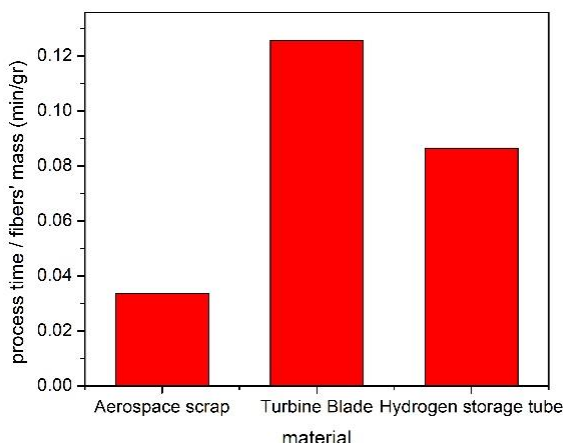
Πίνακας 1. Δείγματα σύνθετων υλικών

A/A	Χρήση Σύνθετου	Τύπος Ρητίνης	Όγκος (cm ³)	Ποσοστό ινών στο σύνθετο (κ.β.)	Γεωμετρία δείγματος
1	Αεροναυπηγική	Εποξειδική με σκληρυντή αμίνης	0.5	65	Ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο
2	Αποθήκευση Υδρογόνου	Εποξειδική με σκληρυντή ανυδρίτη	27	60	Κύβος
3	Πτερύγιο ανεμογεννήτριας (αποσυρμένο)	(άγνωστη)	18	67	Σωλήνας

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

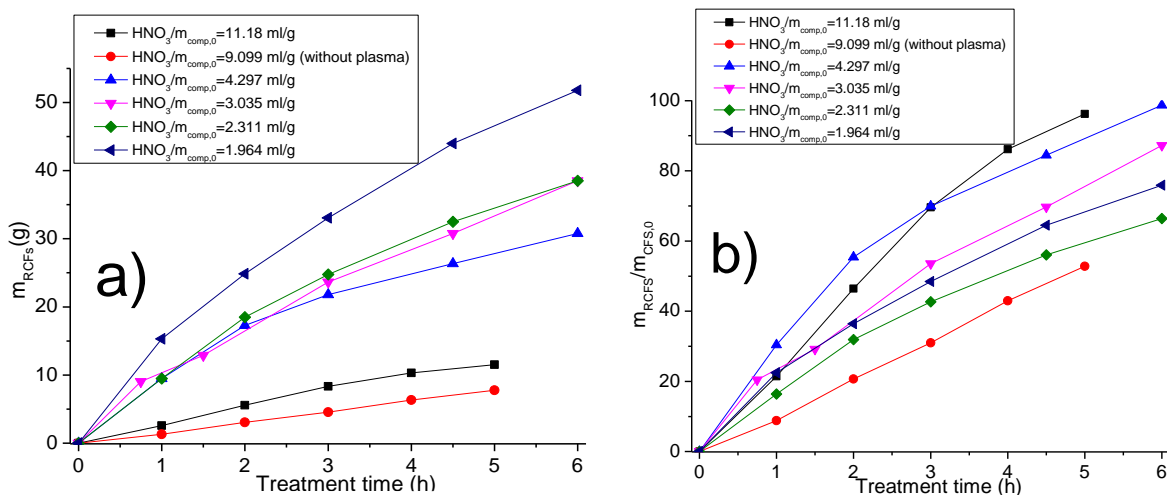
Στην παρούσα εργασία αρχικά μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της ανάκτησης ανθρακονημάτων από διαφορετικού τύπου σύνθετων υλικών. Τρία δοκίμια επεξεργάστηκαν με πλάσμα Ar/ατμοσφαιρικού αέρα σε περίσσεια πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος με στόχο την πλήρη διάσπαση της πολυμερικής τους μήτρας. Σε όλες τις περιπτώσεις ο χρόνος επεξεργασίας για την πλήρη αποδέσμευση των ινών ήταν μικρότερος των 300 min, ωστόσο ο χρόνος που απαιτείται για την πλήρη διάσπαση του κάθε δοκίμιου ποικίλει ανάλογα με το σχήμα και το μέγεθος του κάθε δείγματος (Σχήμα 3). Τα μικρού μεγέθους δοκίμια από αμινο-εποξειδική ρητίνη διασπώνται ταχύτερα από όλα τα δείγματα. Τα δοκίμια που προέρχονται από πτερύγια ανεμογεννήτριας απαιτούν τους υψηλότερους χρόνους μέχρι την πλήρη διάσπασή τους γεγονός που αποδίδεται κυρίως στον όγκο τους. Τέλος, οι σωλήνες από σύνθετο για αποθήκευση υδρογόνου απαιτούν

ενδιάμεσους χρόνους. Παρά τον μεγαλύτερο όγκο τους, η προσβολή τους τόσο εσωτερικά όσο και εξωτερικά των τοιχωμάτων από τα δραστικά είδη της διεργασίας επιταχύνει σημαντικά την διάλυση της εποξειδικής μήτρα.



Σχήμα 3. Χρόνος που απαιτείται για την ανάκτηση 1 g ίνας για τα διαφορετικού τύπου σύνθετα υλικά.

Δεδομένης της αποτελεσματικότητας της διεργασίας σε περίσσεια διαλύματος νιτρικού οξέος, εξετάσθηκε η δυνατότητα μείωσης του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας ανά gr ανακτώμενης ίνας και επιχειρήθηκε μια πρώτη εκτίμηση των κινητικών δεδομένων της διεργασίας. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η διάσπαση των δειγμάτων από πτερύγιο ανεμογεννήτριας αυξάνοντας τη μάζα του συνθέτου προς επεξεργασία, διατηρώντας τον όγκο του διαλύματος HNO_3 σταθερό και ίσο με 200 mL. Σε αυτήν την περίπτωση ο συνολικός χρόνος της διεργασίας διατηρήθηκε ίσος με 5 ή 6 h ενώ ανά 1 h ή 1.5 h πραγματοποιούνταν απομάκρυνση των ινών που είχαν αποδεσμευτεί από τον κύριο όγκο του συνθέτου.

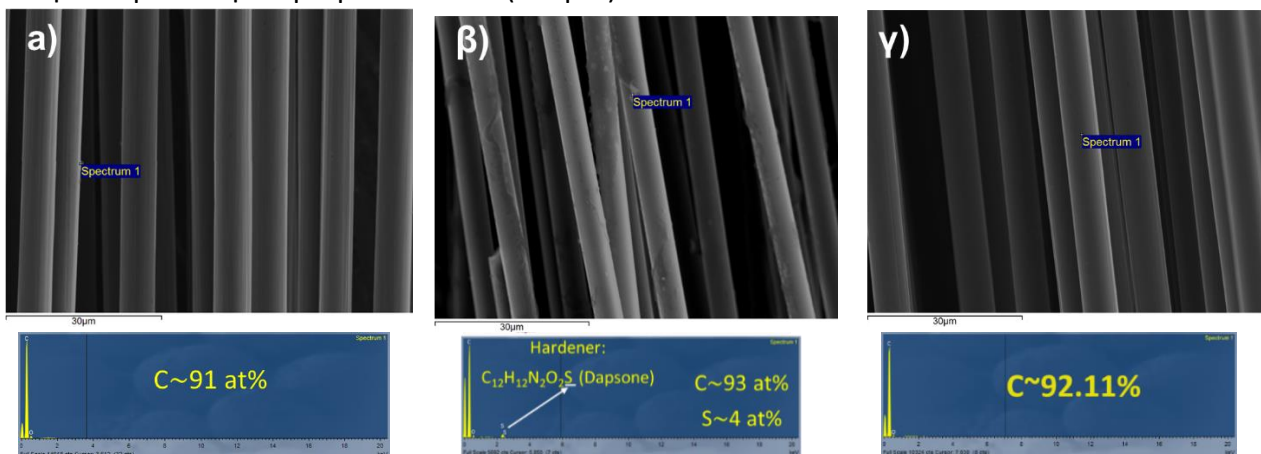


Σχήμα 4. α) μάζα των RCF και β) ποσοστό $m_{RCFs}/m_{CF,0}$, και τα δύο ως συνάρτηση του χρόνου επεξεργασίας για διαφορετικές αναλογίες μεταξύ της αρχικής μάζας συνθέτου μάζας και του όγκου HNO_3 .

Στο Σχήμα 4 α) αποτυπώνεται η ποσότητα των ινών που ανακτώνται (RCFs) συναρτήσεως του χρόνου της διεργασίας για διαφορετική αναλογία νιτρικού οξέος – σύνθετου ενώ στο Σχήμα 4 β) αποτυπώνεται η αντίστοιχη ποσοστιαία ανάκτηση των ινών. Στο Σχήμα 4 επίσης αποτυπώνεται η ποσότητα των ινών που μπορούν να ανακτηθούν κατά την επεξεργασία των σύνθετων σε θερμό διάλυμα νιτρικού οξέος απουσία πλάσματος. Σε όλες τις περιπτώσεις το ποσοστό των ινών που ανακτώνται παρουσία πλάσματος είναι σημαντικά υψηλότερο από ό,τι απουσία αυτού γεγονός που υποδεικνύει την ευεργετική επίδραση των παραγόμενων από το πλάσμα ειδών στην

αποδόμηση της πολυμετρικής μήτρας. Ωστόσο η απόδοση της διεργασία φαίνεται να εξαρτάται από την αναλογία του διαλύματος HNO_3 προς τη μάζα του σύνθετου. Συγκεκριμένα, για αναλογία $11.2 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, το σύνθετο αποσυντέθηκε πλήρως με σχεδόν 100% ανάκτηση ινών μετά από 5 ώρες επεξεργασίας. Παρομοίως, σε αναλογία $4.3 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, η πλήρης διάσπαση του συνθέτου επιτεύχθηκε μετά από 6 ώρες με σχεδόν 100% ανάκτηση ινών. Για αναλογία $3.0 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, η ανάκτηση των ινών προσεγγίζει το 87% στις 6 h, ενώ σε αναλογίες $2.3 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$ και $2.0 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, τα ποσοστά ανάκτησης των ινών υπολογίζονται ίσα με 67% και 76%, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρά τα χαμηλότερα ποσοστά ανάκτησης που σχετίζονται με χαμηλότερες αναλογίες $\frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, το σχήμα 4α δείχνει μια ανοδική τάση στη συνολική μάζα των ανακτημένων ανθρακονημάτων, κάτι το οποίο αποδίδεται στη μεγαλύτερη διαθέσιμη ποσότητα σύνθετου υλικού για διάλυση. Συγκεκριμένα, σε αναλογία $2.0 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, ανακτήθηκαν 51.79 g ινών άνθρακα, έναντι 38.51 g σε αναλογίες $2.3 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$ και $3.0 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$. Στα πειράματα όπου επιτεύχθηκε πλήρης διάσπαση, δηλαδή στις αναλογίες $4.3 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$ και $11.2 \frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, οι ανακτημένες μάζες ινών ήταν 30.77 g και 11.52 g αντίστοιχα. Συνοψίζοντας, τα παραπάνω αποτελέσματα υπογραμμίζουν τη σημαντική επίδραση της αναλογίας όγκου HNO_3 προς μάζα σύνθετου υλικού στη σολβόλυση υποβοηθούμενη από πλάσμα. Υποδεικνύοντας υψηλότερη ανάκτηση μάζας ανθρακονημάτων όσο μειώνεται η αναλογία $\frac{\text{HNO}_3 (\text{ml})}{m_{\text{comp},0} (\text{g})}$, αλλά ταυτόχρονη μείωση της ποσοστιαίας ανάκτησης τους.

Έχοντας εξασφαλίσει υψηλούς ρυθμούς ανάκτησης των ανθρακονημάτων από τα διαφορετικού τύπου σύνθετα υλικά, οι ανακτημένες ίνες εξετάσθηκαν με SEM – EDX προκειμένου να διαπιστωθεί η απόδοση της διεργασίας ως προς την απομάκρυνση της ρητίνης από την επιφάνειά τους. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των ανακτημένων ινών από τους τρεις διαφορετικούς τύπους σύνθετων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την εργασία. Οι ίνες που ανακτήθηκαν από πτερύγιο ανεμογεννήτριας δεν εμφανίζουν επιφανειακές φθορές ούτε υπολείμματα ρητίνης. Η απουσία ρητίνης επιβεβαιώθηκε και από μετρήσεις EDX οι οποίες δεν επιβεβαιώνουν ίχνη στοιχείων που σχετίζονται με τον σκληρυντή. Οι ανακτημένες ίνες από το υλικό της αεροναυπηγικής εμφανίζουν μικρή επιφανειακή φθορά με παράλληλη εμφάνιση δομών που σχετίζονται με υπολείμματα ρητίνης. Το EDX έδειξε τόσο την παρουσία N όσο και την παρουσία S τα οποία σχετίζονται με τον σκληρυντή. Τέλος οι ίνες που ανακτήθηκαν από τον custom made σωλήνα δεν εμφανίζουν σημαντικές φθορές και μάλιστα η διάμετρος των ινών υπολογίζεται ίση με την ονομαστική διάμετρο των ινών (5.2 μm).



Σχήμα 5 : Εικόνες SEM/EDX των ανακτημένων ινών α) υλικό για αποθήκευση υδρογόνου, β) υλικό αεροναυπηγικής, γ) υλικό από πτερύγιο ανεμογεννήτριας

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία προτάθηκε μια νέα μέθοδος για την ανάκτηση ινών άνθρακα από σύνθετα υλικά. Η μέθοδος αυτή συνδυάζει την συμβατική διεργασία σολβόλυσης νιτρικού οξέος με πλάσμα Ar – ατμοσφαιρικού αέρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προτεινόμενη διεργασία δίνει τη δυνατότητα ανάκτησης των ανθρακονημάτων από διαφορετικού τύπου σύνθετα υλικά εποξειδικής μήτρας, ανεξάρτητα από τον χρησιμοποιούμενο σκληρυντή ή από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Ωστόσο, τόσο ο σκληρυντής όσο και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του υλικού μπορούν να επηρεάσουν τον τελικό ρυθμό της διεργασίας. Μεγάλη σημασία για τον ρυθμό της διεργασίας φαίνεται να παίζει και η αναλογία νιτρικού οξέος / σύνθετου. Σε κάθε περίπτωση οι επιφάνειες των ινών που ανακτώνται μέσω της ενισχυμένης με πλάσμα σολβόλυσης εμφανίζουν μικρές έως και καθόλου φθορές και αμελητέες ποσότητες εναπομένουσας ρητίνης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν την B&T Composites για την κατασκευή των custom-made σωλήνων.

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου European Union's Horizon Europe Research and Innovation στο πλαίσιο του έργου EURECOMP "European recycling and circularity in large composite components" και τη συμφωνία επιχορήγησης αριθ. 101058089.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Zhao W, An L, Wang S. (2021). *Polymers*, 13, 296.
- [2] Yang P, Zhou Q, Yuan X X, Van Kasteren J M N and Wang Y Z. (2012). *Polym. Degrad. Stab.*, 97, 1101–1106.
- [3] Piñero-Hernanz R, Dodds C, Hyde J, García-Serna J, Poliakoff M, Lester E, Cocero M J, Kingman S, Pickering S, Wong K H. (2008). *Compos. Part A Appl. Sci Manuf.*, 39, 454–461.
- [4] Zhang J, Chevali V S, Wang H and Wang C-H. (2020). *Compos. B Eng.*, 193, 108053.
- [5] Tian Z, Wang Y, Hou X. (2022). *New Carbon Materials*, 37, 1021–1041.
- [6] Shen M, Cao H, Robertson M L. (2020). *Annual Rev. Chem. Biomol. Eng.*, 11, 183–201.
- [7] Rijo B, Dias A P S and Carvalho J P S. (2023). *Sustainable Materials and Technologies*, 35, e00545.
- [8] Shi X, Luo C, Lu H, Yu K. (2019). *Polym. Eng. Sci.*, 59.
- [9] Zhao Q, An L, Li C, Zhang L, Jiang J, Li Y. (2022). *Compos Sci. Technol.*, 224, 109461.
- [10] Pakdel E, Kashi S, Varley R, Wang X. (2021). *Resour. Conserv. Recycl.*, 166, 105340.
- [11] Das M, Varughese S. (2016). *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4, 2080–2087.
- [12] Kim M, Kim J, Qin L, Mathew S, Han Y, Li O L. (2022). *Progress in Natural Science: Materials International*, 32, 608–616.
- [13] Marinis D, Farsari E, Alexandridou C, Amanatides E, Mataras D. (2024). *J. Phys. Conf. Ser.*, 2692, 012017.