

Ricerca di Sistema elettrico



**Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche
mediante AM: componenti nano-strutturati per
elettrodi per la produzione di biodiesel; sintesi e test
elettrochimici (LA3.8-Report 3.8.2)**

Davide Scarpa, Claudia Cirillo, Mariagrazia Iuliano, Maria Sarno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

F Dipartimento di
Fisica E.R. Caianiello



SVILUPPO DI COMPONENTI PER CELLE ELETTROCHIMICHE MEDIANTE AM: COMPONENTI NANO-STRUTTURATI PER ELETTRODI PER LA PRODUZIONE DI BIODIESEL; SINTESI E TEST ELETTROCHIMICI
(LA3.8 *Sviluppo di componenti per celle elettrochimiche mediante AM: test preliminari*)
Davide Scarpa^{1,2}, Claudia Cirillo^{1,2}, Mariagrazia Iuliano^{1,2}, Maria Sarno^{1,2}

¹ Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132-84084 Fisciano, Italia;

² Centro di ricerca NANO_MATES, Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132-84084 Fisciano, Italia

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: *LA 3.8*

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *Università di Salerno*

Mese inizio previsto: gennaio 2022

Mese inizio effettivo: gennaio 2022

Mese fine previsto: giugno 2023

Mese fine effettivo: giugno 2023

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	3
3	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	4
4	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	5

1 Risultati attesi

Di seguito si elencano i risultati attesi della LA 3.8, come previsti dal capitolato:

1. Scelta della tipologia di nanocatalizzatore da sintetizzare per la produzione elettrochimica di biodiesel.
2. Sintesi, caratterizzazione del nanomateriale prodotto, e valutazione preliminare delle performance del nanocatalizzatore depositato su elettrodi convenzionali e in sistemi elettrochimici da laboratorio in relazione all'elettro-produzione di biodiesel.

2 Risultati ottenuti

Di seguito si elencano i risultati ottenuti nel corso della linea di attività:

1. Selezione del nanocatalizzatore Ag/rGO@PEI@GQDs per la produzione elettrochimica di biodiesel.
2. Sintesi e caratterizzazione-chimico fisica di Ag/rGO@PEI@GQDs. Test elettrochimici del campione depositato su elettrodi convenzionali e in sistemi elettrochimici da laboratorio per la valutazione della quantità e della tipologia del biodiesel prodotto.

Il miglioramento della resa del processo elettrochimico preso in considerazione ad opera del nuovo catalizzatore prodotto durante la linea di attività sarà in grado di fornire un contributo decisamente positivo al sistema energetico, soprattutto dal punto di vista dell'impatto ambientale. Per quanto concerne i biocarburanti, il biodiesel rappresenta infatti un combustibile alternativo, preparato a partire da fonti rinnovabili o di scarto e dotato delle caratteristiche di rinnovabilità, biodegradabilità ed ecocompatibilità. Nell'ottica di sostenibilità, gli oli non commestibili derivati da piante legnose o gli oli da cucina esausti rappresentano la materia prima più interessante per la produzione del biodiesel. Inoltre, il catalizzatore nano-strutturato prodotto è in grado di garantire performance elevate sotto forma di sottili film di spessore nanometrico, riducendo ancora una volta l'impatto sull'ambiente rispetto ai catalizzatori cosiddetti "in bulk".

3 Sintesi delle attività svolte

Nel presente report 3.8.2 è stato selezionato, sintetizzato, caratterizzato e testato in sistemi elettrochimici convenzionali il nanomateriale innovativo Ag/rGO@PEI@GQDs per la produzione elettrochimica di biodiesel a partire da olio di palma esausto e metanolo. L'obiettivo è stato quello di ottenere performance elettrocatalitiche elevate ricorrendo a materiali più economici di quelli tradizionalmente impiegati e in minori percentuali, ad esempio sotto forma di sottili film nanometrici. Inoltre, nell'ottica di impiegare tali materiali in prototipi elettrochimici stampati tramite AM, il catalizzatore è anche costituito da grafene. Il grafene rappresenta infatti una scelta promettente, poiché non solo è economico e attivo come catalizzatore per l'HER, ma è anche ampiamente utilizzato e studiato nell'ambito dell'AM come componente di rinforzo nella struttura di diversi filamenti polimerici.

4 Dettaglio delle attività svolte

4.1 Selezione e sintesi di un nuovo nanocatalizzatore per la produzione di biodiesel a partire da metanolo e olio di palma esausto

4.1.1 Criteri di selezione

Negli ultimi decenni, il biodiesel ha attratto interesse come alternativa sostenibile ai combustibili fossili. [1]. Questo biocarburante può essere prodotto tramite transesterificazione dei gliceridi in oli o grassi, usando alcoli come metanolo o etanolo, generando esteri metilici degli acidi grassi (FAME). Un esempio di reagente comune è l'olio di palma che rappresenta il 35% del mercato globale degli oli vegetali. [2]. Per riciclare l'olio di palma esausto impiegato in cucina (*WCPO*), che altrimenti verrebbe smaltito, è possibile convertirlo in FAME tramite transesterificazione con metanolo. Un nuovo metodo elettrochimico, introdotto nel 2009 [3] elimina la necessità di catalizzatori omogenei e consente l'uso di oli con elevate quantità di acqua senza costosi trattamenti. La presenza di acqua è necessaria, poiché gli ioni H^+ e OH^- formati sulla superficie degli elettrodi agiscono come catalizzatori acidi e basici, favorendo la reazione di transesterificazione a temperature più basse. Da quando questo metodo di produzione è stato recentemente proposto, pochi tentativi sono stati finora dedicati alla ricerca di catalizzatori per il processo e ancora meno sono gli studi dedicati allo sviluppo di catalizzatori nanostrutturati capaci di raggiungere elevate performance.

Nell'ambito dei materiali da selezionare per la catalisi, dalla letteratura emerge che le nanoparticelle di argento rappresentano una valida alternativa [4]. Tra l'altro, l'Ag è anche un'opzione più economica e disponibile rispetto al Pt per l'elettrolisi dell' H_2O , che è alla base del processo di elettro-produzione di biodiesel [5–7].

Inoltre, tra i supporti a base di carbonio, il grafene rappresenta una valida scelta sia perché è in grado di assicurare un percorso conduttivo ottimale per il passaggio di corrente grazie alla sua elevata conducibilità elettrica, sia perché agisce da pre-adsorbitore nei confronti delle molecole dei reagenti, migliorando pertanto l'attività catalitica [8]. D'altronde, come ribadito in precedenza, diverse sono le formulazioni di filamenti per l'AM disponibili in commercio che includono materiali carboniosi, tra cui grafene, come filler nella struttura polimerica [9].

D'altra parte, recentemente è emersa una nuova classe di materiali nota come "graphene quantum dots" (GQDs). I GQDs stanno suscitando un crescente interesse in diversi campi grazie alle loro peculiari caratteristiche, tra cui elevata solubilità in acqua, intensa fotoluminescenza, ottima biocompatibilità, elevata area superficiale, alta atossicità se confrontati con altri semiconduttori a base di quantum dots [10,11] con proprietà elettriche simili al grafene.

Inoltre, la superficie dei GQDs è ricca di gruppi funzionali, tra cui -OH e -COOH, in grado di contribuire ulteriormente al trasferimento elettronico, migliorando la funzione conduttiva del grafene [12].

Inoltre, è atteso che la caratteristica più sorprendente e significativa di tale categoria di materiali risieda nella capacità, in virtù delle loro proprietà quantistiche, di esibire intervalli di tensione in cui si registrano valori di corrente di ordini di grandezza superiori rispetto a quanto ci si attenderebbe per materiali non quantici a base di grafene.

Pertanto, si è deciso di sintetizzare un catalizzatore costituito da nanoparticelle (NPs) di Ag supportate su grafene ossido ridotto funzionalizzato con polietilenimina (PEI), che a sua volta funge da supporto di ancoraggio per i GQDs (definito di seguito come Ag/rGO@PEI@GQDs). La polietilenimina, necessaria per ancorare i GQDs carichi positivamente, è infatti caratterizzata da buona conducibilità elettrica, essendo quindi in grado di favorire il trasporto elettronico tra i GQDs e il supporto di grafene [13].

4.1.2 Sintesi di Ag/rGO@PEI@GQDs

Per quanto riguarda la sintesi, in primo luogo è stata ottenuta la nanostruttura Ag/rGO tramite riduzione solvotermica. In particolare, ossido di grafene (GO, 0.1 g), AgNO_3 (2% in peso rispetto a GO), acido citrico (0.010 g) e urea (1.8 g) sono stati aggiunti a etilenglicole (30 ml) e mescolati meccanicamente per 30 minuti. Dopo questa fase, la miscela è stata trasferita in un'autoclave. La sintesi è stata condotta a 200 °C per 4 ore, ad una pressione interna di circa 8 bar. Al termine della reazione, la soluzione è stata raffreddata a 20 °C e centrifugata a 7500 rpm per 30 minuti. I precipitati sono stati quindi ri-dispersi in una soluzione di etanolo/ H_2O e nuovamente centrifugati. Questo procedimento di lavaggio è stato ripetuto tre volte per purificare il prodotto. Infine, il prodotto ottenuto è stato essiccato a 60 °C durante la notte.

Per quanto riguarda i GQDs, sono stati preparati mediante pirolisi diretta dell'acido citrico [14]. In particolare, acido citrico (2 g) è stato versato in un pallone a tre colli da 250 ml e riscaldato a 200 °C. La reazione è proseguita per 30 minuti, tempo necessario affinché il liquido, inizialmente di colore giallo pallido, è diventato di colore rosso-arancio. La soluzione è stata quindi versata goccia a goccia in 30 ml di soluzione di NaOH 0.25 M sotto agitazione meccanica. Infine, il pH della soluzione acquosa di GQDs è stato regolato a 6.0 mediante l'aggiunta di NaOH [15] e la soluzione è stata purificata tramite dialisi per 24 ore.

Per preparare il nanocomposito Ag/rGO@PEI@GQDs sono stati seguiti i seguenti passaggi: 5 mg/ml di PEI sono stati aggiunti a 2 mL di una soluzione Ag/rGO (1 mg/ml) con un rapporto Ag/rGO:PEI di 1:4 per una funzionalizzazione ottimale. Il PEI è stato incorporato nella dispersione di Ag/rGO dopo essere stato mescolato per 12 ore a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica. Il composto Ag/rGO@PEI così ottenuto è stato successivamente purificato dal PEI residuo attraverso tre lavaggi con acqua distillata, ciascuno della durata di 15 minuti a 7500 giri al minuto. Dopo la purificazione, Ag/rGO@PEI è stato ridisperso in acqua distillata. Successivamente, una soluzione acquosa di GQDs (1,0 mg/ml, con un rapporto 1:1 mantenuto con Ag/rGO non trattato) è stata aggiunta a Ag/rGO@PEI e mescolata vigorosamente per 24 ore a temperatura ambiente. Il prodotto è stato successivamente lavato a 7500 giri al minuto per 15 minuti al fine di rimuovere i GQDs non legati e ottenere così il nanocomposito finale Ag/rGO@PEI@GQDs. Uno schema dell'intero processo di sintesi è rappresentato in Figura 1.

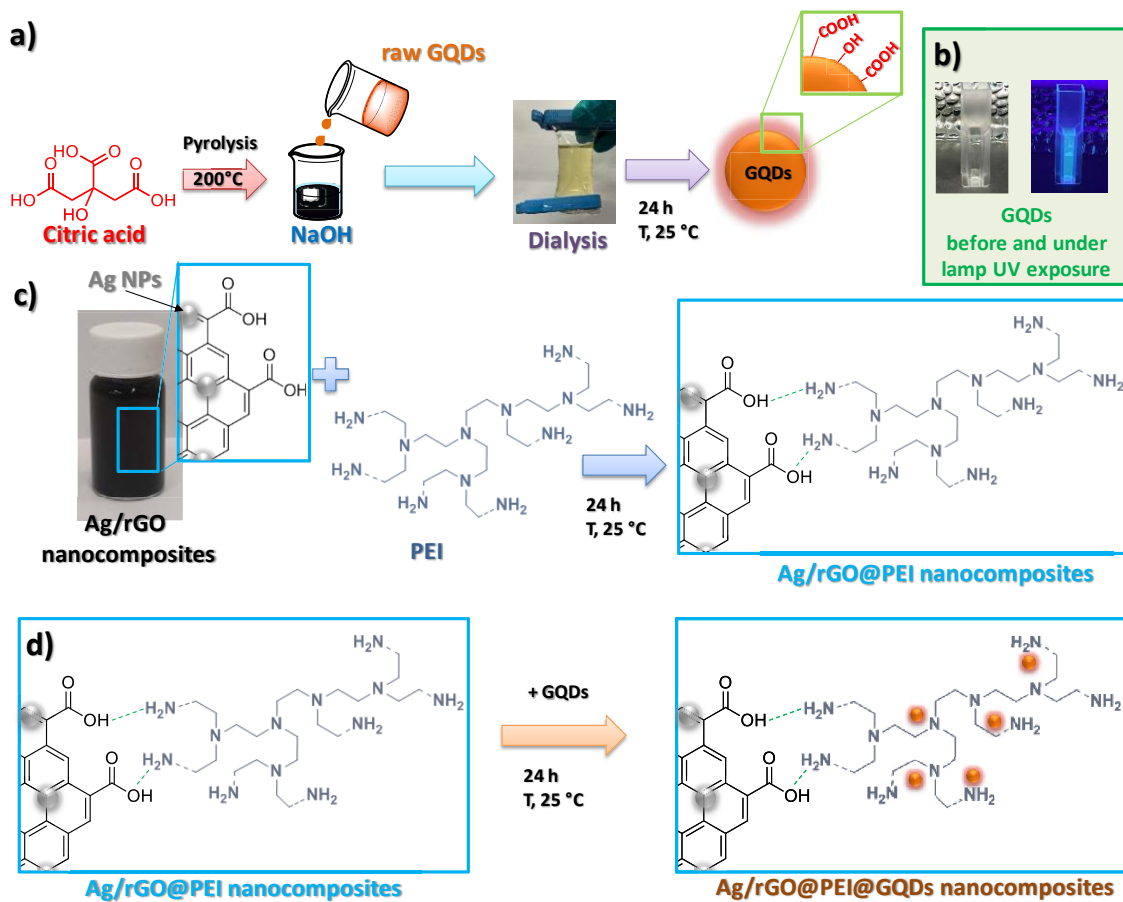


Figura 1. Schema della sintesi di Ag/rGO@PEI@GQDs

4.2 Caratterizzazioni chimico-fisiche e test elettrochimici di Ag/rGO@PEI@GQDs

4.2.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche del nanocomposito

La Figura 2 mostra le immagini SEM del campione sintetizzato, dalle quali risulta evidente che le Ag NPs sono distribuite uniformemente sulla superficie dei fogli di ossido di grafene ridotto (rGO). Inoltre, le immagini SEM permettono di osservare che i fogli di rGO sono rugosi in molte zone e caratterizzati da più strati sovrapposti. Le rugosità dei fogli di rGO sono imputabili alle interazioni intramolecolari tra i diversi gruppi funzionali legati allo stesso foglio, mentre lo stacking è causato dalle interazioni intermolecolari tra due fogli di rGO differenti. I legami π sugli strati di rGO sono responsabili dell'ancoraggio di Ag NPs sulla superficie. Inoltre, l'analisi EDS permette di evidenziare i picchi di C, O e Ag, confermando che i prodotti sono principalmente composti da Ag metallico e rGO.

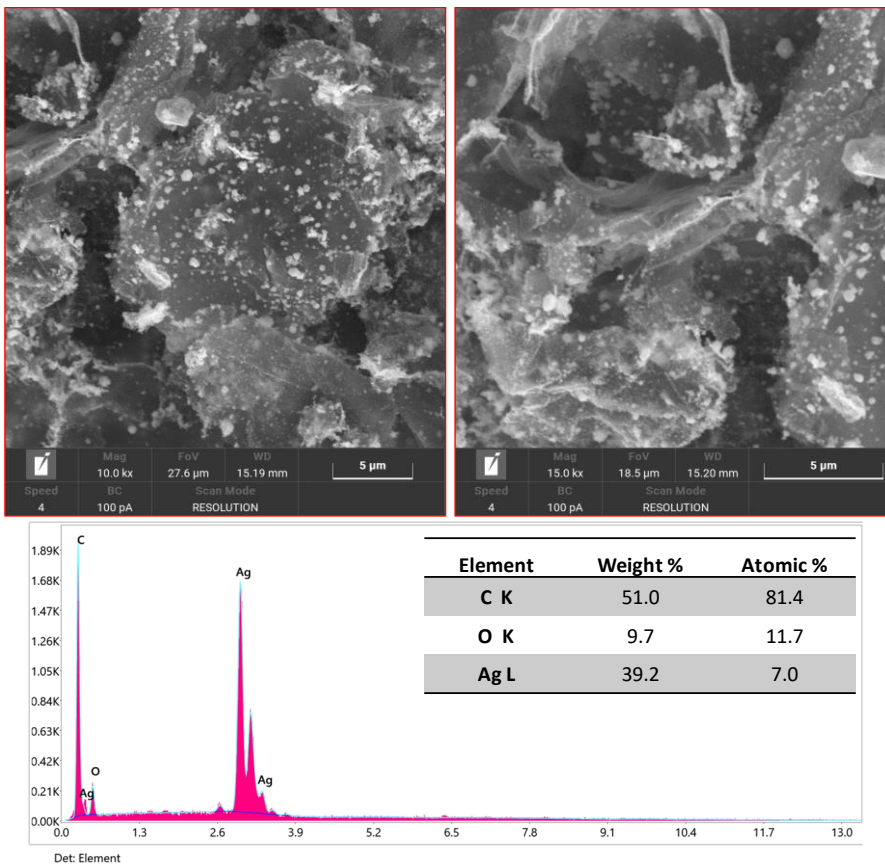


Figura 2. Immagini SEM di Ag/rGO@GQDs e corrispondente analisi EDS

La struttura e la natura cristallina di GO, Ag/rGO e del nanocomposito Ag/rGO@PEI@GQDs sono stati quindi analizzati mediante XRD e i risultati sono mostrati in Figura 3. Dal diffrattogramma di Ag/rGO, sono visibili i picchi di diffrazione delle nanoparticelle di Ag a 38.0° (111), 44.4° (200), 64.6° (220) e 77.2° (311) (JCPDS n. 04-078). Inoltre, l'intenso picco di diffrazione a 10.6° , che nel diffrattogramma del GO è associabile al piano (001) del materiale, non è più presente, mentre è visibile un nuovo picco di diffrazione a 25.4° , che può essere attribuito al piano (002) di rGO, indicando l'avvenuta riduzione del GO a rGO a seguito del trattamento termico. Infine, nel diffrattogramma del nanocomposito Ag/rGO@PEI@GQDs, il picco di diffrazione di GQDs a 25° [16] si sovrappone al picco di GO, determinando un picco più ampio e intenso.

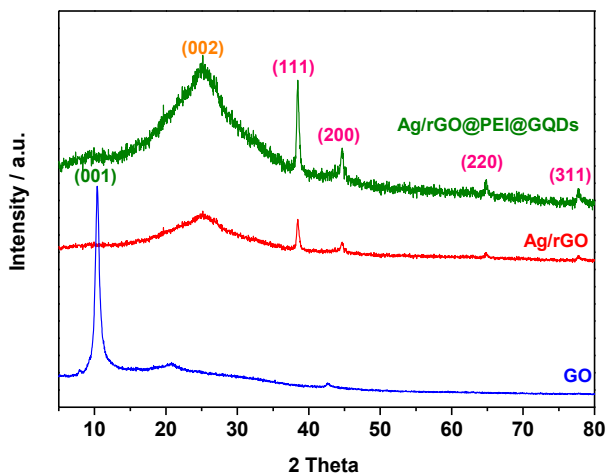


Figura 3. Spettri XRD di GO, di Ag/rGO e del nanocomposito Ag/rGO@PEI@GQDs.

Gli spettri di assorbimento UV-Vis e di fotoluminescenza dei GQDs, di Ag/rGO@PEI e del nanocomposito Ag/rGO@PEI@GQDs sono riportati in Figura 4. Per quanto riguarda i GQDs, nello spettro di assorbimento è osservabile un picco a 340 nm (Figura 17a), mentre nello spettro di emissione appare un picco a 440 nm (Figura 17b). In particolare, il picco nello spettro di assorbimento è rappresentativo di due transizioni, cluster $n\text{-}\pi^*$ e sp^2 nella struttura[17]: il colore dei GQDs diventa infatti azzurro chiaro sotto una lampada UV (365 nm). Inoltre, lo spettro di assorbimento UV-Vis degli Ag/rGO mostra una banda slargata nell'intervallo 320-518 nm a causa della forte dispersione della luce dovuta alle grandi dimensioni delle Ag NPs e alla formazione di una struttura interconnessa [18,19].

Infine, gli spettri di assorbimento UV-Vis e di fotoluminescenza del campione Ag/rGO@PEI@GQDs mostrano, in aggiunta, i picchi caratteristici dei GQDs. In particolare, il picco dello spettro di Ag/rGO@PEI@GQDs deriva dalla proprietà intrinseca dei GQDs legati al campione. Al contrario, la presenza di GO riduce l'emissione di fotoni della molecola fluorescente attraverso il trasferimento di carica fotoindotto dal fluoroforo alla superficie dell'ossido, riducendo così la fluorescenza del fluoroforo [20]. Di conseguenza, si osserva una significativa diminuzione dell'emissione di fotoluminescenza degli Ag/rGO@PEI@GQDs, in contrasto con i soli GQDs. Questi risultati confermano con successo l'ancoraggio dei GQDs sul campione Ag/rGO@PEI.

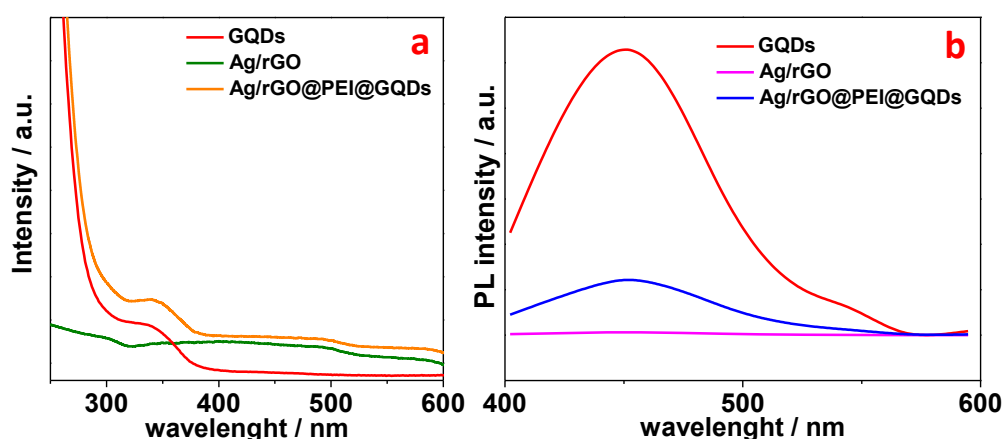


Figura 4. Caratterizzazione ottica dei GQDs, di Ag/rGO e del nanocomposito Ag/rGO@PEI@GQDs. (a) Spettri di assorbimento UV-Vis a una concentrazione di 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$, (b) spettro di fluorescenza a 340 nm.

4.2.2 Test elettrochimici per la sintesi e quantificazione del biodiesel con Ag/rGO@PEI@GQDs

Olio di palma esausto trattato a 240°C per 1 settimana è stato usato come reagente. La cella elettrochimica (Figura 5) è stata riempita con una miscela contenente 0.03 moli di olio di palma esausto, 0.6 moli di metanolo, 0.024 moli di acqua deionizzata e 0.003 moli di NaCl. I test elettrochimici sono stati effettuati con un potenziostato Autolab PGSTAT302N applicando 10 V al sistema per 3 ore a 40°C senza co-solventi. L'inchiostro catalitico è stato preparato mescolando la polvere di Ag/rGO@PEI@GQDs con una soluzione al 5% di Nafion in peso, acqua ed etanolo. Durante i test, 1 mL di soluzione è stato prelevato ogni 30 minuti per analizzare i FAME e il biodiesel prodotto è stato purificato con lavaggi con acqua distillata a 60°C e successivamente essiccato. I FAME sono stati analizzati tramite GC-MS utilizzando una colonna capillare TG-WaxMS TraceGOLDT.M. La quantità e le caratteristiche dei FAME sono state valutate in base le norme EN14214 e EN14103, utilizzando l'estere metilico dell'acido eptadecanoico come standard interno. Le misurazioni sono state eseguite per tre volte. La resa [21] di FAME è stata valutata mediante l'equazione:

$$FAME\ yield(\%) = \frac{m_p}{m_{WPCO}}$$

dove m_p è il peso (in g) del prodotto dopo l'essiccazione e m_{WPCO} è il peso (in g) dell'olio di palma da cucina utilizzato come materia prima.



Figura 5. Cella elettrochimica adottata per la sintesi del biodiesel. Nell'inserto è mostrato l'olio di palma da cucina esausto.

In Figura 6 (curva a), è riportata la resa di FAME in funzione del tempo per Ag/rGO@PEI@GQDs con un rapporto molare metanolo/olio di 20:1. La resa, a una corrente di circa 0.065 A, ha registrato un incremento all'aumentare del tempo di elettrolisi, raggiungendo il 58.36% dopo 1.5 ore e successivamente raggiungendo 90.20% dopo 3 ore. In aggiunta, è stata valutata la resa in FAME nelle stesse condizioni ma con un rapporto molare metanolo/olio più elevato (25:1). I risultati del test (curva b) mostrano che il valore della resa è aumentato fino al 96.2%. In queste condizioni sperimentali, considerando che la reazione di transesterificazione è un processo di equilibrio [22], l'aggiunta di ulteriore metanolo è risultata idonea per migliorare la conversione in FAME.

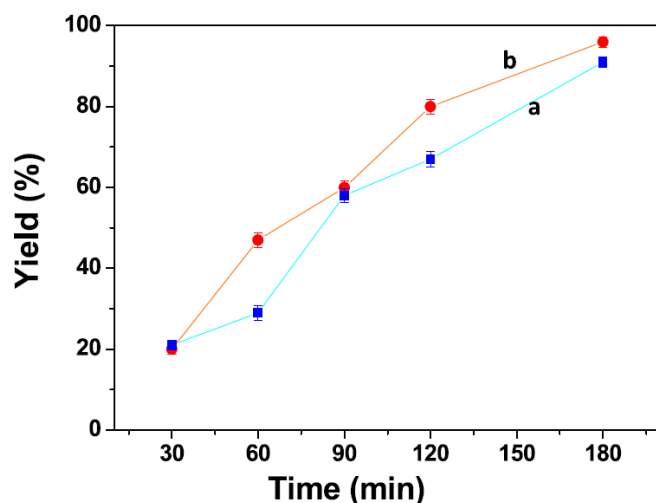


Figura 6. Dipendenza della resa di FAME dal tempo di elettrolisi. (a) Rapporto molare metanolo/olio: 20:1. Acqua 1.0% in peso. Elettrolisi a tensione costante: 10 V. (b) Rapporto molare metanolo/olio: 25:1. Acqua 1.0% in peso. Elettrolisi a tensione costante: 10 V.

Il nanocatalizzatore è stato quindi confrontato con un elettrodo Pt/C, mostrando una resa di FAME inferiore (circa il 43.10% dopo 3 ore). Le migliori performance del campione sono dovute alla maggiore area superficiale, alla elevata conducibilità elettrica del supporto migliorata dai GQDs e alle peculiari proprietà elettriche dei GQDs e del grafene. In questo processo, la presenza di acqua è stata essenziale e offre l'opportunità di utilizzare oli da cucina esausti contenenti alte quantità di H₂O [23,24]. Alcune fotografie degli esperimenti sono riportate in Figura 7.

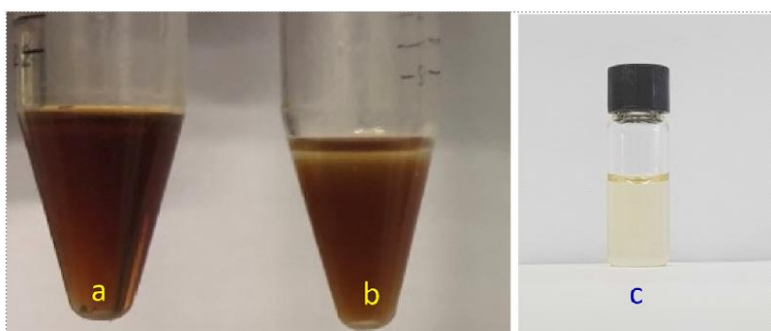


Figura 7. (a) WCPO, (b) miscela dopo 30 minuti di elettrolisi e (c) biodiesel prodotto dopo 3 ore di elettrolisi.

La composizione dei FAME, ottenuta mediante analisi GC-MS, è riportata in Tabella 2. Non sono evidenti differenze significative nei tempi di ritenzione e nelle composizioni sia del WCPO che del biodiesel ottenuto. La quantità di esteri metilici di acido linolenico del biodiesel prodotto è conforme alla normativa EN14214, con una quantità di esteri di circa il $98.1 \pm 0.8\%$ e un numero di iodio di 51.6 (g di iodio/100 g). Entrambi i valori sopra menzionati sono conformi allo standard europeo.

Tabella 2. Composizione e caratterizzazioni del biodiesel prodotto in accordo alla normativa EN14214

Tipologia di FAME		Composizione (wt. %)	
C14:0		1.2 ± 0.1	
C16:0		43.4 ± 0.8	
C16:1		0.16 ± 0.02	
C18:0		5.1 ± 0.3	
C18:1		39.5 ± 0.5	
C18:2		10.1 ± 0.4	
C20:0		0.3 ± 0.02	
C20:1		0.1 ± 0.01	
Caratteristiche biodiesel	Unità di misura	Valore	Limite norma EN14214
Contenuto di acido linolenico	% m/m	0	<12
Densità a 15 °C	Kg/m ³	890	>860 e <900
Viscosità a 40 °C	mm ² /s	4.1	>3.5 e <5
Numero di acidità	mg KOH/g	0.5	<0.5
Numero di iodio	g iodio/100 g	51.6	<120
Metil esteri polinsaturi	% m/m	0	<1
Contenuto di metanolo	% m/m	0.17	<0.2

Contenuto di monogliceridi	% m/m	0.75	<0.8
Contenuto di digliceridi	% m/m	0.18	<0.2
Contenuto di trigliceridi	% m/m	0.22	<0.2
Glicerolo libero	% m/m	0.015	<0.02

Bibliografia

- [1] M.J. Haas, K.M. Scott, T.L. Alleman, R.L. McCormick, Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock, *Energy and Fuels* 15 (2001) 1207–1212. <https://doi.org/10.1021/EF010051X>.
- [2] J. Parcell, Y. Kojima, A. Roach, W. Cain, J. Parcell, Y. Kojima, A. Roach, W. Cain, Global Edible Vegetable Oil Market Trends, *Biomed J Sci Tech Res* 2 (2018) 2282–2291. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2018.2.000680>.
- [3] G. Guan, K. Kusakabe, Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method, *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 159–163. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.06.005>.
- [4] I.B. Laskar, L. Rokhum, R. Gupta, S. Chatterjee, Zinc oxide supported silver nanoparticles as a heterogeneous catalyst for production of biodiesel from palm oil, *Environ Prog Sustain Energy* 39 (2020). <https://doi.org/10.1002/ep.13369>.
- [5] W.J. Kang, C.Q. Cheng, Z. Li, Y. Feng, G.R. Shen, X.W. Du, Ultrafine Ag Nanoparticles as Active Catalyst for Electrocatalytic Hydrogen Production, *ChemCatChem* 11 (2019) 5976–5981. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201901364>.
- [6] S. Muhamed, R.K. Aparna, A. Karmakar, S. Kundu, S. Mandal, Catalytically active silver nanoparticles stabilized on a thiol-functionalized metal–organic framework for an efficient hydrogen evolution reaction, *Nanoscale* 14 (2022) 17345–17353. <https://doi.org/10.1039/D2NR05460D>.
- [7] F. Jiao, J. Wang, Y. Lin, J. Li, X. Jing, Y. Gong, Silver nanoparticles decorated Co-Mo nitride for efficient water splitting, *Appl Surf Sci* 553 (2021) 149440. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.149440>.
- [8] H. Yin, A. Du, Activating the hydrogen evolution reaction in low-dimensional carbon by partial hydrogenation: Role of the hybrid sp²-sp³ orbital interface, *ChemPhysMater* 2 (2023) 180–184. <https://doi.org/10.1016/J.CHPHMA.2022.12.001>.
- [9] D.P. Rocha, R.G. Rocha, S.V.F. Castro, M.A.G. Trindade, R.A.A. Munoz, E.M. Richter, L. Angnes, Posttreatment of 3D-printed surfaces for electrochemical applications: A critical review on proposed protocols, *Electrochemical Science Advances* 2 (2022) e2100136. <https://doi.org/10.1002/ELSA.202100136>.
- [10] L. Wang, J. Zheng, Y. Li, S. Yang, C. Liu, Y. Xiao, J. Li, Z. Cao, R. Yang, AgNP-DNA@GQDs hybrid: New approach for sensitive detection of H₂O₂ and glucose via simultaneous AgNP etching and DNA cleavage, *Anal Chem* 86 (2014) 12348–12354. https://doi.org/10.1021/AC503653C/SUPPL_FILE/AC503653C_SI_001.PDF.
- [11] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices, *Chemical Communications* 48 (2012) 3686–3699. <https://doi.org/10.1039/C2CC00110A>.
- [12] S.H. Jin, D.H. Kim, G.H. Jun, S.H. Hong, S. Jeon, Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups, *ACS Nano* 7 (2013) 1239–1245. https://doi.org/10.1021/NN304675G/SUPPL_FILE/NN304675G_SI_001.PDF.
- [13] F. Zamarchi, T.R. Silva, J.P. Winiarski, E.R. Santana, I.C. Vieira, Polyethylenimine-Based Electrochemical Sensor for the Determination of Caffeic Acid in Aromatic Herbs, *Chemosensors* 10 (2022). <https://doi.org/10.3390/chemosensors10090357>.

- [14] M. Arvand, S. Hemmati, Magnetic nanoparticles embedded with graphene quantum dots and multiwalled carbon nanotubes as a sensing platform for electrochemical detection of progesterone, *Sens Actuators B Chem* 238 (2017) 346–356. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.07.066>.
- [15] S. Zhu, X. Bai, T. Wang, Q. Shi, J. Zhu, B. Wang, One-step synthesis of fluorescent graphene quantum dots as an effective fluorescence probe for vanillin detection, *RSC Adv* 11 (2021) 9121–9129. <https://doi.org/10.1039/D0RA10825A>.
- [16] B. Ahmed, S. Kumar, A.K. Ojha, F. Hirsch, S. Riese, I. Fischer, Facile synthesis and photophysics of graphene quantum dots, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.006>.
- [17] V. Kansara, R. Shukla, S.J.S. Flora, P. Bahadur, S. Tiwari, Graphene quantum dots: Synthesis, optical properties and navigational applications against cancer, *Mater Today Commun* 31 (2022) 103359. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.103359>.
- [18] K.-C. Hsu, D.-H. Chen, Green synthesis and synergistic catalytic effect of Ag/reduced graphene oxide nanocomposite, (2014). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-484>.
- [19] H.T. Beyene, F.D. Tichelaar, P. Peeters, I. Kolev, M.C.M. Van De Sanden, M. Creatore, Hybrid Sputtering-Remote PECVD Deposition of Au Nanoparticles on SiO₂ Layers for Surface Plasmon Resonance-Based Colored Coatings, *Plasma Processes and Polymers* 7 (2010) 657–664. <https://doi.org/10.1002/PPAP.201000003>.
- [20] M.K. Kumawat, M. Thakur, R. Bahadur, T. Kaku, R.S. Prabhuraj, A. Suchitta, R. Srivastava, Preparation of graphene oxide-graphene quantum dots hybrid and its application in cancer theranostics, *Materials Science and Engineering: C* 103 (2019) 109774. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.109774>.
- [21] A.N. Phan, T.M. Phan, Biodiesel production from waste cooking oils, *Fuel* 87 (2008) 3490–3496. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2008.07.008>.
- [22] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin, Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind Eng Chem Res* 44 (2005) 5353–5363. <https://doi.org/10.1021/IE049157G>.
- [23] G. Guan, K. Kusakabe, N. Sakurai, K. Moriyama, Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether, *Fuel* 88 (2009) 81–86. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2008.07.021>.
- [24] S. Haas, Oral direct thrombin inhibition: An effective and novel approach for venous thromboembolism, *Drugs* 64 (2004) 7–16. <https://doi.org/10.2165/00003495-200464001-00003/FIGURES/4>.