

Isotherm, Kinetic and Thermodynamic of Methylene Blue Adsorption Using Synthesized ZnO Nanoparticles by Curcumin

ZAHRA SAYYAR¹, HODA JAFARIZADEH-MALMIRI^{2*}

1. PhD student, Food Technology Department, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
2. Associate Professor, Food Technology Department, Faculty of Chemical Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

(Received: Oct. 20, 2018- Revised: March. 12, 2019- Accepted: Apr. 13, 2019)

ABSTRACT

ZnO nanoparticles (NPs) are effective adsorbents in removal of various organic and inorganic contaminants. In this study, ZnO NPs were synthesized using curcumin at 160 °C and pH = 10 and used to degradation methylene blue at different initial concentrations and at different temperatures and pHs. Physical and morphological properties of the synthesized NPs were analyzed using XRD, DLS, SEM, FTIR and BET. Obtained results indicated that by increasing the temperature up to 40 °C, adsorption was initially increased to maximum amount of 320 mg/g and then decreased. Furthermore, maximum amount of adsorption was obtained by increasing in the pH (235 mg/g at pH=10). Results revealed that adsorption kinetics in order to dye remove was well fitted using a pseudo second-order kinetic model. The obtained results were also indicated that the Langmuir equation could be predicted the dye adsorption, better than the Freundlich equation, due to its higher R^2 (0.99) and R_L (0.564). According to the Langmuir equation, maximum adsorption capacity was 324 mg/g. The obtained values for the thermodynamic parameters were also indicated that the dye adsorption was an endothermic and spontaneous process.

Keywords: Zinc oxide Nanoparticles, Curcumin, Dye removal, thermodynamic parameters Adsorption kinetics.

ایزوترم، سینتیک و ترمودینامیک جذب متیلن بلو با نانوذرات ZnO سنتز شده با کورکومین

زهرا سیار^۱، هدا جعفری زاده مالمیری^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری، گروه صنایع غذایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲. دانشیار، گروه صنایع غذایی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۸/۲۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۷/۱۲/۲۱ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۱/۲۴)

چکیده

نانوذرات ZnO جاذب‌های قوی برای جذب مواد آلی و غیرآلی می‌باشند. در این پژوهش نانوذرات ZnO با استفاده از کورکومین در دمای °C ۱۶۰ و pH=۱۰ سنتز شده و از آن برای حذف متیلن بلو با غلظت‌های اولیه مختلف، و در دماها و pH های متفاوت مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های فیزیکی و مورفولوژی نانوذرات سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های SEM، DLS، XRD، FTIR و BET آنالیز گردید. نتایج نشان داد با افزایش دما، ابتدا مقدار جذب تا °C ۴۰ افزایش و سپس کاهش یافت که بیشترین جذب برابر با ۳۲۰ mg/g بود. با افزایش pH نیز مقدار جذب افزایش یافت و در محیط بازی (pH=۱۰) مقدار جذب بیشینه و برابر با ۲۳۵ mg/g به دست آمد. بررسی سینتیک جذب سطحی داده‌ها نشان داد که سینتیک حذف رنگ از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. همچنین نتایج ایزوترم جذب نشان داد که نتایج حاصل از جذب با مدل ایزوترم جذب در حال تعادل لانگمویر تطابق خوبی نسبت به فروندلیچ دارند ($R^2=0/99$ و $R^2=0/564$). حداکثر ظرفیت جذب بر مبنای ایزوترم لانگمویر در مقدار ۳۲۴ mg/g حاصل گردید. مقادیر به دست آمده از پارامترهای ترمودینامیکی نیز نشان داد که جذب متیلن بلو گرماگیر و خودبخودی است.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات اکسیدروی، کورکومین، حذف رنگ، پارامترهای ترمودینامیکی، سینتیک جذب.

مقدمه

در بسیاری از صنایع از جمله نساجی و رنگرزی، حجم قابل توجهی پساب شامل گستره وسیعی از آلاینده‌ها مانند میکروارگانیزم‌ها، فلزات سنگین، مواد آلی- فلزی، مواد شیمیایی و نیز مواد رنگزای آلی در حین فرآیندهای مختلف تولید می‌شود. بهره‌وری پایین روش‌های معمول تصفیه پساب و هزینه‌های بالای ناشی از آن موجب شده است که قسمتی از آب‌های آلوده به طور کامل تصفیه نشده و با برخی از آلاینده‌ها وارد چرخه مصرف شوند (Aghdam *et al.*, 2017). لذا به کارگیری روش‌های کارآمد و مقرون به صرفه در جهت تصفیه و بازیابی فاضلاب‌های صنعتی به منظور استفاده مجدد از آنها در چرخه مصرف امری ضروری است (Subramonian *et al.*, 2017; Yan *et al.*, 2009). امروزه استفاده از مواد جاذب ارزان‌قیمت با ظرفیت جذبی بالا جهت کاهش غلظت آلاینده‌های آلی موجود در پساب و به حداقل رساندن مشکلات مربوط به ضایعات توجه محققان را به خود جلب کرده است. از جمله مواد جاذب مورد استفاده می‌توان به زیست پلیمر کیتین و کیتوسان، کربن فعال، رزین‌های تبادل یونی، سیلیکاژل، گل لکه‌گیری، زغال سنگ، خاک رس و اکسید فلزات معدنی کم خطر اشاره نمود. در دهه‌های اخیر پژوهشگران زیادی توجه و

تحقیقات خود را برای استفاده از نانوذرات اکسید فلزات مانند ZnO، CdS، TiO₂، ZnS و Fe₂O₃ به دلیل خواص منحصر بفرد آنها در زمینه‌های مختلف متمرکز کرده‌اند. این ترکیبات می‌توانند در زمینه‌های مختلف مانند کاتالیست، پوشش روی مواد، آرایشی، سنسورها، بسته‌بندی مواد غذایی، رهایش دارو، وسایل الکترونیکی، حذف آلاینده‌ها از پساب و غیره کاربرد داشته باشند (Mirzaei *et al.*, 2017; Saikia *et al.*, 2017).

نانوذرات اکسیدروی به دلیل کاربردهای چندگانه یکی از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی که دارای باندگپ حدود ۳/۳۷ الکترون ولت و انرژی پیوند بالایی در حدود ۶۰ میلی الکترون ولت می‌باشد و همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی گوناگونی مانند خاصیت ضدباکتریایی، ضدقارچی، ضدسرطانی، فتوکاتالیستی و جذب بالایی دارد (Hassan *et al.*, 2015; Kołodziejczak *et al.*, 2014). با توجه به این که اندازه، توزیع، مورفولوژی و خلوص نانوذرات به روش‌های سنتز آنها وابسته می‌باشد، امروزه روش سنتز اکسیدروی از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد. تاکنون روش‌های متعددی برای سنتز نانوذرات اکسید روی مورد استفاده قرار گرفته است که نتایج حاصل نشان داده روش‌های مختلف، نتایج متفاوتی را در پی دارند. نانوذرات

سینتیک جذب شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم برای ارزیابی ظرفیت رنگبری نانوذرات ZnO بررسی گردید. علاوه بر این پارامترهای ترمودینامیکی در این تحقیق مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

کوکومین با خلوص ۹۷٪ و تویین ۲۰ مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک ساخت کشور آلمان خریداری گردید. نیترات روی از شرکت سیگما آلدریج ساخت کشور امریکا تهیه شد. متیلن بلو نیز از Biochem Chemopharma ساخت کشور فرانسه تهیه گردید. همچنین در سنتز نانوذرات از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

روش کار

برای سنتز نانوذرات ZnO با استفاده از نانودیسیپرسیون کوکومین، مقدار ۰/۴۴ گرم نیترات روی در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید. در یک ظرف دیگر مقدار ۰/۷۴ گرم کوکومین همراه ۱/۵ میلی‌لیتر تویین ۲۰ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل گردید. سپس محلول کوکومین قطره قطره به داخل محلول نیترات روی بر روی همزن با سرعت ثابت اضافه شد. محلول کوکومین باید کاملاً تدریجی، در دمای محلول ۵۰-۶۰°C و سرعت همزدن ثابت به محلول نیترات روی افزوده شود. پس از آماده‌سازی و همزدن به مدت ۲ ساعت و با سرعت ثابت ۴۰۰ rpm و تنظیم محلول در pH برابر با ۱۰ توسط سود ۰/۱ نرمال، محلول حاصل، در داخل محفظه‌ای از جنس تفلون و مقاوم به خوردگی قرار گرفت. سپس این محفظه به داخل اتوکلاو هیدروترمال (جنس فولاد ضد زنگ ۳۱۴) انتقال داده شد. نهایتاً محفظه مذکور داخل کوره با دمای ۱۶۰°C که همان دمای اتوکلاو است، به مدت ۲ ساعت قرار داده شد و عملیات حرارت‌دهی صورت گرفت تا نانوذرات ZnO تشکیل گردد و در دمای ۱۰۰°C خشک گردید (Sayyar and Jafarizadeh-Malmiri, 2018).

آنالیزها

آنالیز پراکندگی نور دینامیکی^۲ (DLS)، روشی فیزیکی برای تعیین اندازه و توزیع ذرات در محلول‌ها و نانودیسیپرسیون‌ها، شاخص پراکندگی ذرات^۳ و پتانسیل زتا می‌باشد. برای انجام این آنالیز از دستگاه DLS (Nanotracer Wave, Microtrac, USA) استفاده شد.

آنالیز پراش اشعه ایکس^۴ (XRD) پودرهای ZnO سنتز شده

اکسیدروی می‌توانند با روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی سنتز شوند. در تمامی روش‌های شیمیایی، حلال‌های آلی، عوامل تجزیه ناپذیر زیستی و مواد شیمیایی سمی به عنوان عامل کاهنده و پایدار کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مواد شیمیایی پتانسیل تخریب محیط زیست و سیستم‌های بیولوژیکی را دارا می‌باشند. علاوه بر این، بسیاری از روش‌های فیزیکی نیازمند کنترل پیچیده و شرایط آزمایشگاهی سخت و انرژی بالا (مانند دما و فشار بسیار بالا) بوده که موجب می‌گردد این روش‌ها هزینه‌ی بالایی داشته باشند. اما سنتز نانوذرات فلزی و اکسید فلزی با استفاده از روش‌های بیولوژیکی (سبز) نسبت به روش‌های فیزیکی و شیمیایی مزایای بسیار زیادی دارد. عدم نیاز به دما، فشار و انرژی بالا، نیاز نداشتن به مواد شیمیایی، هزینه کمتر، سازگار با محیط زیست و راحتی کاربرد در مقیاس بالا از مزایای روش‌های سنتز بیولوژیکی نانوذرات می‌باشد (Hassan et al., 2015; Madan et al., 2016).

در روش‌های سنتز بیولوژیکی از میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها و عصاره‌های گیاهی به عنوان مواد احیاکننده یا پایدار کننده برای تولید نانوذرات استفاده می‌کنند (Hassan et al., 2015). همچنین در سنتز سبز نانوذرات اکسیدروی، استفاده از گیاهان و عصاره‌های حاوی مواد مؤثره آن‌ها مانند کوکومین می‌تواند به عنوان عامل کاهنده برای سنتز، عامل انکپسوله کردن نانوذرات و یا هردوی آن‌ها کاربرد داشته باشد. معمولاً فلز و عامل انکپسوله آلی^۱ ساختار متخلخل تشکیل می‌دهند (Prasad et al., 2014). برای به دست آوردن زنجیره‌های فلز-کوکومین، فلز از طریق اتم‌های اکسیژن به گروه‌های آروماتیکی کوکومین متصل می‌شود (Su et al., 2015). کمپلکس فلز با نانودیسیپرسیون کوکومین می‌تواند برای تولید نانوذرات اکسیدروی انکپسوله شده توسط کوکومین با هزینه کم و بازده بالا استفاده شود که نانوذرات انکپسوله شده می‌تواند در پزشکی و صنایع غذایی مورد استفاده قرار گیرد. تحقیقات انجام یافته اثبات کرده‌اند کمپلکس اکسیدروی با مواد فعال زیستی مانند کوکومین می‌تواند خاصیت دارویی آن را بهبود بخشد (Khalil et al., 2014).

در این تحقیق، از نانوذرات ZnO سنتز شده با استفاده از نانودیسیپرسیون کوکومین به عنوان یک جاذب طبیعی و بدون ماده شیمیایی برای حذف رنگ متیلن بلو از محلول آبی استفاده شد. تأثیر عوامل مؤثر بر فرآیند جذب مانند pH، غلظت اولیه رنگ و دما مطالعه شد. همچنین ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و

4. X-Ray Diffraction

1. Metal Organic Frameworks (MOF)
2. Dynamic Light Scattering
3. Polydispersity Index (PDI)

غلظت رنگ در لحظه شروع (g/L)، V حجم محلول (L)، M جرم جاذب (g) و R بازده جذب می‌باشد (Bulut et al., 2006). کلیه آزمایش‌های جذب سه بار انجام گرفته و میانگین مقادیر آنها در محاسبات مورد استفاده قرار گرفت.

پیش‌بینی سرعت جذب از عوامل مهم برای طراحی یک سیستم جذبی با استفاده از نانوذرات می‌باشد. سینتیک جذب، به خواص شیمیایی و فیزیکی نانوذرات بستگی دارد که سازوکار جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بررسی سازوکار جذب و بیان کمی سینتیک جذب نانوذرات ZnO، با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم صورت گرفت.

مدل سینتیکی شبه مرتبه اول نشان می‌دهد که بر مبنای ظرفیت جامد، نفوذ از داخل یک لایه اتفاق می‌افتد که در آن تغییرات در مقدار جذب با زمان، متناسب با تعداد مکان‌های اشغال نشده در سطح نانوذرات است که به صورت رابطه ۴ می‌باشد:

$$\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - K_1 t \quad (\text{رابطه ۴})$$

که در آن q_{eq} (mg/g) مقدار رنگ جذب شده در حالت تعادل، q_t مقدار رنگ جذب شده در زمان t و K_1 ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه اول (min^{-1}) می‌باشند. که مقدار K_1 شیب نمودار خطی $\ln(q_{eq}-q_t)$ در مقابل زمان می‌باشد.

همچنین مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم بیان کننده این است که جذب شیمیایی، مرحله کند کننده سرعت و کنترل کننده فرآیندهای جذب سطحی بوده و بر مبنای جذب فاز جامد می‌باشد که در آن سرعت اشغال مکان‌های جذب، متناسب با مجذور تعداد مکان‌های اشغال نشده است که به صورت رابطه ۵ بیان می‌شود:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}} \quad (\text{رابطه ۵})$$

که در آن K_2 ، ثابت تعادلی سرعت سینتیکی مرتبه دوم (g/mg.min) می‌باشد که مقدار آن از عرض از مبدأ نمودار خطی t/q_t در برابر زمان به دست می‌آید.

نتایج و بحث

ساختار بلوری ذرات اکسیدروی

تعیین ساختار بلوری پودرهای سنتز شده به صورت سل آبی و خشک شده در دمای 100°C ، توسط آنالیز XRD انجام شده است. الگوهای XRD نانوذرات ZnO سنتز شده در شکل ۱ در محدوده $2\theta = [20-90]$ نشان داده شده است.

توسط دستگاه XRD مدل D5000 ساخت شرکت Siemens با سرعت روبشی 0.4°s^{-1} با محدوده 2θ بین $80-10$ با استفاده از تشعشع Cu-K α با طول موج 0.15406 nm در 30 kV و 40 mA انجام شد.

از فرمول دبای-شرر^۱ (معادله ۱)، اندازه بلورها را برحسب پهناي پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع محاسبه شد.

$$D = 0.89\lambda / (B_p \cos\theta) \quad (\text{رابطه ۱})$$

که D اندازه بلور برحسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر و B_p پهناي پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن برحسب رادیان (FWHM) است. بررسی شدت و مقادیر پارامتر (2θ) برای پیک‌های شاخص الگوی XRD از جمله روش‌های مرسوم برای تفکیک و شناسایی انواع فازهای بلوری و تخمین میزان بلورینگی مواد محسوب می‌شود.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM) جهت بررسی ساختار و اندازه ذرات استفاده شده است. این آنالیز توسط دستگاه SEM مدل Mv-2300 Com Scane ساخت جمهوری چک انجام گردید.

آنالیز FTIR با دستگاه UNICAM 4600 مدل Mattson برای تعیین گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در ماده به کار برده شد.

سطح ویژه نانوذرات سنتز شده با استفاده از دستگاه Quantachrome مدل Chambet 3000 اندازه گیری شد.

همچنین آنالیز UV-Vis با استفاده از دستگاه مدل PERKIN ELMER ساخت کشور آلمان جهت شناسایی، تعیین غلظت و میزان جذب متیلن بلو استفاده شد.

ارزیابی فرآیند رنگبری

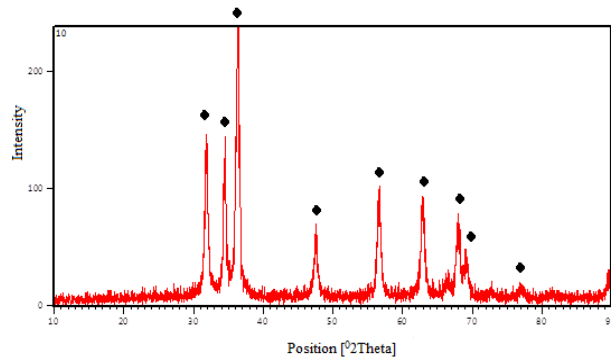
برای بررسی خاصیت رنگبری نمونه ZnO سنتز شده، نمونه بر روی شیشه $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ پوشش داده و سپس در داخل بشر با غلظت متغیر متیلن بلو قرار گرفت. مقدار جذب برای نمونه با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج 663 nm (بیشترین جذب (λ_{max})) اندازه گیری شد تا مقدار متیلن بلو در محلول به دست آید. مقدار رنگ جذب شده و بازده جذب در حالت تعادل به ترتیب با استفاده از رابطه ۲ و ۳ به دست می‌آیند.

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq})V / M \quad (\text{رابطه ۲})$$

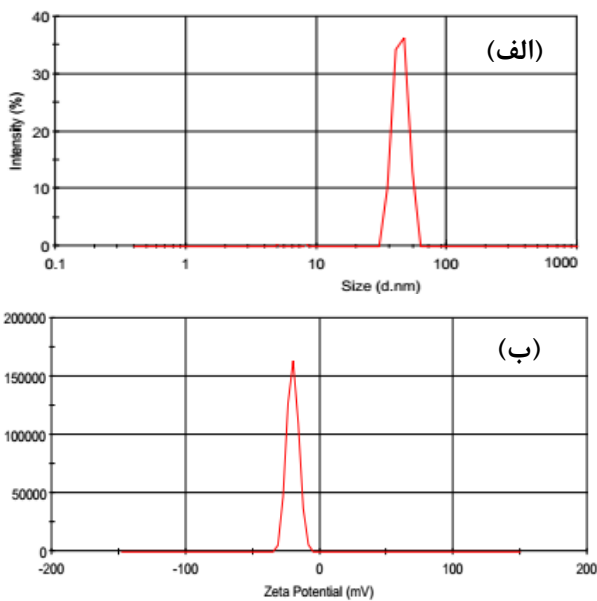
$$R(\%) = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{رابطه ۳})$$

که در آن‌ها q_{eq} مقدار رنگ جذب شده به ازای گرم جاذب در حالت تعادل، C_{eq} غلظت رنگ در حالت تعادل (g/L)، C_0

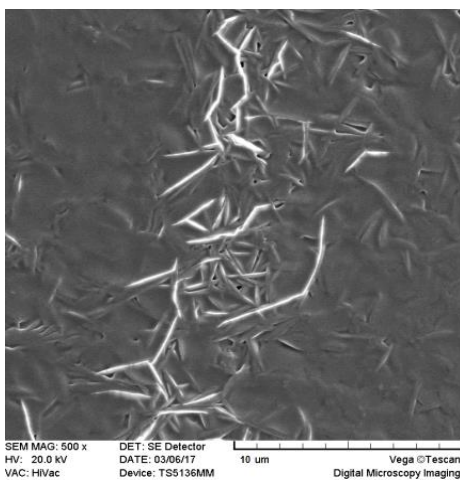
همانگونه که از تصاویر می توان دید، ذرات سازنده نمونه های سنتز شده در حد نانومتری و شکل آن ها به صورت میله ای بوده و از یکنواختی بالایی برخوردار هستند. اما با توجه به تصاویر می توان ادعان داشت که به دلیل عدم پراکندگی مناسب، به هم چسبیدگی و تراکم در نمونه مشاهده می شود. ژانگ و همکاران (Zhang et al. 2004) نیز نانومیله هایی را در محیط بازی سنتز کردند که سنتز این نانومیله ها به مدت ۲۰ ساعت طول کشید. در صورتی که در این تحقیق علاوه بر اینکه حلال آلی حذف گردید، زمان سنتز نیز خیلی کم بود.



شکل ۱. الگوهای XRD، نمونه سنتز شده ZnO.



شکل ۲. آنالیز DLS (الف) توزیع اندازه ذرات و (ب) پتانسیل زتای نانوذرات ZnO سنتز شده.



شکل ۳. تصویر SEM نانومیله های ZnO سنتز شده.

آنالیز سطح ویژه (BET)

از آنجا که جذب در سطح نانوذرات اتفاق می افتد، بنابراین فاز بلوری سطح نانوذرات از اهمیت ویژه ای برخوردار است (Boliz et al.)

مقایسه الگوی XRD با نمونه های مرجع، تأیید کننده ساختار بلوری ZnO برای نمونه های سنتزی می باشد. مطابق با کد استاندارد JCPDS No: 36-1451، الگوی XRD نانوذرات اکسیدروی دارای ۱۳ پیک شاخص می باشد که اکثر این پیک های شاخص در شکل ۱ مشاهده می شود و تأیید کننده تشکیل ذرات ZnO می باشد (Vahidi et al., 2018). متوسط اندازه بلورهای پیک های شاخص توسط فرمول دبی-شر تخمین زده شده و حدود ۵۰ نانومتر به دست آمد. همانطور که مشخص است، پیک های ایجاد شده تیز و دارای شدت بیشتر می باشند که این بیانگر افزایش هسته زایی و میزان بلورینگی بیشتر است. برای اینکه در دماهای بالا یعنی ۱۶۰ °C بلورینگی افزایش یافته و این امر موجب افزایش خاصیت رنگبری می شود.

اندازه و توزیع اندازه ذرات و پتانسیل زتای نانودیسیپرسیون ها نتایج حاصل از آنالیز DLS نشان داد که متوسط اندازه ذرات، پتانسیل زتا و PDI نانوذرات ZnO سنتز شده به ترتیب ۵۰ نانومتر، ۲۲/۴- میلی ولت و ۰/۲۵ می باشد (شکل ۲). همانطور که از نتایج مشخص است اندازه ذرات سنتز شده زیر ۱۰۰ نانومتر و پتانسیل زتای بالا می باشد. نانوذرات سنتز شده با اندازه کوچکتر و شاخص پراکندگی (PDI) پایین مرغوب تر می باشند، زیرا این نانوذرات، به دلیل همگونی پراکندگی ذرات و پتانسیل زتای بالا پایداری بالایی دارند. تجمع ذرات، هنگامی که که پتانسیل زتا یا بارالکتریکی بالا است، کمتر رخ می دهد. بنابراین تجمع و بزرگتر شدن اندازه ذرات سنتز شده توسط این روش بسیار کم است.

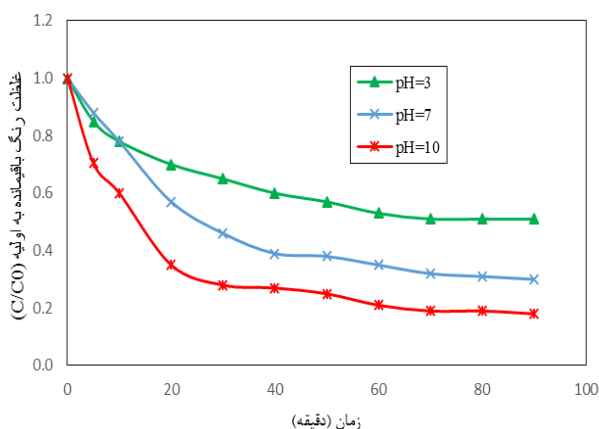
مورفولوژی و ریز ساختار نانوذرات ZnO سنتز شده

شکل ۳ نشان دهنده تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای نمونه سنتز شده می باشد. ریزساختار یکنواخت در نمونه سنتز شده، نشان دهنده عملیات حرارتی مناسب روی نمونه های سنتز شده می باشد، همچنین این تصاویر نشان می دهند که ذرات به میزان بسیار بالایی از ساختار نانومتری برخوردار هستند.

کاتیونی تمایل پیدا می‌کند. به همین منظور عوامل مؤثر در مقدار حذف مواد رنگی مانند متیلن بلو از دسته گروه‌های کاتیونی، از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت که این عوامل در ادامه آورده شده است.

تأثیر pH

pH محلول را می‌توان یکی از عوامل مهم در فرآیند حذف رنگ نام برد که می‌تواند بر روی خصوصیات جاذب (نانوذرات) و ماده جذب شونده تأثیر بگذارد. ارزیابی این عامل مهم در فرآیند حذف رنگ در محیط اسیدی، بازی و خنثی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵، مقدار حذف رنگ در مقادیر مختلف pH را نشان می‌دهد همانطور که از شکل مشخص است با افزایش pH، مقدار حذف رنگ از محلول افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه رنگ متیلن بلو از دسته رنگ‌های کاتیونی است و به صورت پروتونی در آب حل می‌شود لذا در pHهای اسیدی، میزان بارهای مثبت افزایش یافته و به عنوان یک لایه حائل مانع جذب مولکول‌های رنگ بر روی سطح جاذب می‌شوند. که این نتایج با یافته‌های چاکرابارتی و همکارانش (Chakrabarti et al., 2004) مطابقت دارد، نتایج پژوهش آنها نشان داد که با افزایش pH از ۵/۵ به ۷/۵ میزان حذف متیلن بلو در حضور نانوذرات اکسیدروی افزایش یافته است.



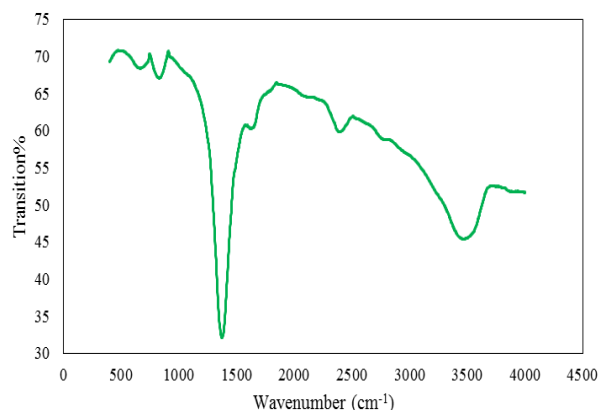
شکل ۵. تأثیر pH بر حذف رنگ از محلول متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰ ppm و در دمای محیط.

به نظر می‌رسد کاهش pH محلول منجر به افزایش گروه‌های آمونیم مثبت موجود در محلول شده در نتیجه بر روی نانوذرات ZnO و امولسیفایر جذب شده و با بار مثبت مولکول‌های ماده متیلن بلو برهمکنش ضعیف و یا حتی دافعه ایجاد کرده است که این عوامل منجر به جذب نامطلوب و کاهش میزان جذب گردیده است. در pHهای بالا چون محیط دارای بار منفی بوده و پروتون در ساختار رنگ، با نانوذرات ZnO که در این حالت از نظر بار الکتریکی منفی بوده، پیوند الکترواستاتیکی برقرار نموده و در

از آنالیز BET جهت تعیین سطح ویژه پودر ZnO سنتز شده، استفاده شد. هرچه سطح ویژه بیشتر باشد، فرآیند حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد. نتایج حاصل نشان داد که ZnO سنتز شده از سطح ویژه بالایی ($156 \text{ m}^2/\text{g}$) برخوردار می‌باشد. لی و همکاران (Li et al. 2017) نانوذرات ZnO با سطح ویژه m^2/g ۱۳۳ سنتز کردند که در مقایسه با نتایج مطالعه حاضر پایین بود. آنالیزهای دیگری برای پیش بینی خاصیت رنگبری و تعیین وجود گروه‌های عاملی OH در ادامه آورده شده است.

طیف‌سنجی FTIR

شکل ۴، نشانگر طیف مادون قرمز به دست آمده از پودر نانوذرات ZnO است که تحت شرایط آب مادون بحرانی سنتز شده است. در آنالیز طیف عبوری FTIR نمونه، وجود ZnO و گروه‌های عاملی OH در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. جذب بالا در اعداد موج ناحیه $400 - 500 \text{ cm}^{-1}$ متناظر با تشکیل پیوند Zn-O بود که تشکیل شبکه اکسیدروی را تأیید می‌کند. پیک پیوندها در اعداد موج 3467 و 1491 cm^{-1} به ترتیب برای باندهای ارتعاشی گروه‌های باثبات هیدروکسیلی (O-H) بر روی Zn-OH و پیوند ارتعاشی مولکول‌های آب جذب شده بر روی ZnO می‌باشد که آب به صورت فیزیکی جذب شده و در داخل حفرات و سطوح فعال ZnO وجود دارد (Pavia, 2009). وجود گروه عاملی OH می‌تواند بیانگر این باشد که نمونه سنتز شده فعالیت سطحی بالایی دارد. در نمونه سنتز شده پیک گروه عاملی OH تیزتر می‌باشد پس تعداد پیوندهای عاملی گروه OH در سطح این نمونه زیاد می‌باشد (Dholam et al., 2009)، بنابراین انتظار می‌رود، نمونه خاصیت رنگبری بهتری داشته باشد که در ادامه بیشتر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

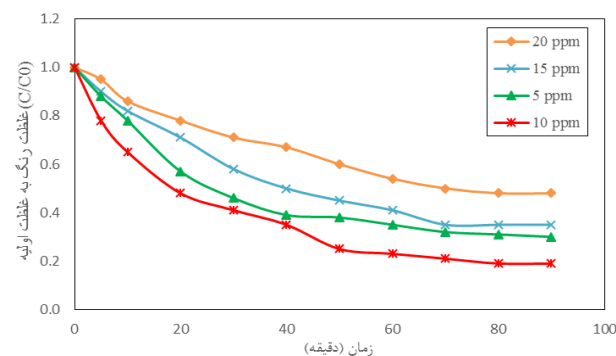


شکل ۴. طیف عبوری FTIR نمونه سنتز شده

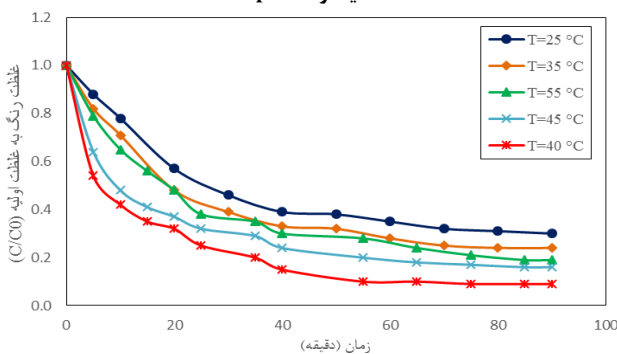
بررسی عوامل مؤثر در فرآیند رنگبری از پساب رنگریزی

نانوذرات سنتز شده با استفاده از نانودیسیپرسین کورکومین در محیط بازی دارای بار منفی می‌باشد، در نتیجه به جذب مواد

۴۰، ۴۵ و ۵۵ درجه سلسیوس انجام شد. شکل ۷ نشان می‌دهد که افزایش دما باعث افزایش سرعت رنگبری شده (تا دمای °C ۴۰) و اثر مثبتی بر خاصیت رنگبری دارد اما دماهای بالاتر باعث کاهش بازده رنگبری شده است. تا دمای °C ۴۰ به نظر می‌رسد که افزایش دما باعث افزایش نفوذ و حرکت سریع‌تر مولکول‌های ماده رنگزا به سمت نانوذرات شده است بنابراین افزایش دما نه تنها می‌تواند بر حلالیت ماده رنگزا در محلول تأثیر بگذارد بلکه پتانسیل شیمیایی نانوذرات را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد یعنی با افزایش دما امکان تشکیل مکان‌های جذبی بیشتری روی نانوذرات و زنجیر پلیمری به وجود می‌آید که می‌تواند فرآیند جذب را کنترل کند و مکان‌های جذب ماده رنگزا بر روی نانوذرات راحت‌تر در دسترس مولکول‌های ماده رنگزا قرار گیرند. بسیاری از پژوهشگران تأثیر دما بر فرآیند جذب مواد رنگزای آلی را مورد مطالعه قرار داده‌اند که در بیشتر این تحقیق‌ها، افزایش دما تا یک مقدار خاص باعث افزایش جذب و بازده حذف رنگ از محلول شده است (Crini et al., 2008). همچنین از نتایج مشخص شد که افزایش دما از °C ۴۰ تا ۵۰ موجب کاهش بازده جذب می‌شود. از آنجا که فرآیند جذب می‌تواند برگشت پذیر باشد و امکان شکست پیوندهای تشکیل شده بین نانوذرات و ماده رنگی در دماهای بالاتر وجود دارد بنابراین در دماهای بالاتر بازده حذف رنگ کاهش یافته است (Chang et al., 2004).



شکل ۶. تأثیر غلظت اولیه متیلن بلو بر حذف رنگ از محلول آن در دمای محیط و pH=۱۰



شکل ۷. تأثیر دما بر حذف متیلن بلو از محلول آن با غلظت اولیه رنگ ppm ۱۰ و pH=۱۰

نتیجه مقدار حذف رنگ افزایش و در ۳۰ دقیقه به بیشتر از ۸۰٪ می‌رسد.

تأثیر غلظت اولیه رنگ

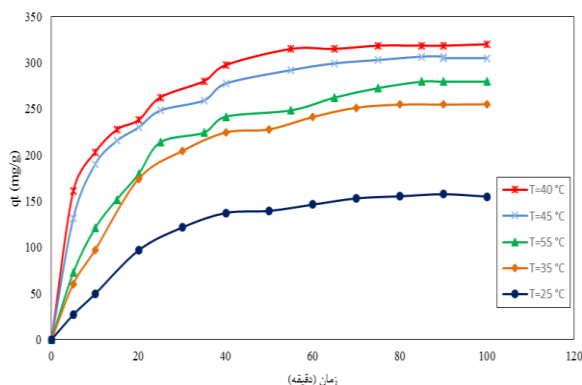
یکی از عوامل مؤثر بر فرآیند حذف رنگ، غلظت اولیه رنگ می‌باشد که در این قسمت تأثیر آن بر خاصیت جذب نانوذرات ZnO بررسی شد. به این منظور خاصیت رنگبری نانوذرات ZnO در حذف غلظت‌های ppm ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ متیلن بلو در pH برابر ۱۰ بررسی شد. نتایج حاصل از آزمایشات انجام شده در شکل ۶ نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO در مدت زمان ۳۰ دقیقه بیش از ۵۰٪ متیلن بلو موجود در محلول ppm ۵ و بیش از ۶۰٪ متیلن بلو موجود در محلول ppm ۱۰ را حذف نموده در حالی که فقط ۴۰٪ و ۲۰٪ متیلن بلو موجود در محلول با غلظت اولیه به ترتیب ppm ۱۵ و ۲۰ حذف شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت رنگ به ppm ۲۰ به دلیل پراکندگی نور در محلول و تجمع مولکول‌های رنگ بر روی نانوذرات ZnO، جذب نور توسط نانوذرات کاهش یافته و به دنبال آن تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و حاملین بار کاهش می‌یابد که اثرات ذکر شده باعث کاهش جذب می‌گردد. همچنین این یافته را می‌توان به دافعه ایجاد شده از سوی مولکول‌های ماده رنگزای جذب شده بر روی جاذب نسبت داد که در اثر افزایش غلظت باعث جلوگیری از جذب شدن مولکول‌های ماده رنگزا از محلول بر روی مکان‌های خالی نانوذرات می‌شوند. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که پوشش‌های تک لایه‌ای از مولکول‌های رنگ در سطح خارجی نانوذرات شکل گرفته و در غلظت‌های بالاتر امکان نفوذ ماده رنگ به سطح نانوذرات کمتر شده در نتیجه جذب کمتر می‌گردد (Nath et al., 2014). همچنین شکل ۶ نشان می‌دهد که نانوذرات ZnO در حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ppm ۵ در مقایسه با غلظت اولیه ppm ۱۰ ضعیف‌تر عمل کرده‌اند که نتیجه فوق از طریق کاهش انتقال بار بین سطح نیمه هادی و مولکول‌های رنگ قابل توجیه است. از آنجا که با کاهش غلظت اولیه رنگ، تعداد مولکول‌های رنگ در محلول کاهش می‌یابد بنابراین تعداد مولکول کمتری بر روی سایت‌های فعال ایجاد شده بر روی سطح پوشش‌های جاذب، جذب شده و در نتیجه آن انتقال بار بین سطح نیمه هادی و مولکول‌های رنگ کاهش و در نهایت حذف مولکول‌های رنگ کاهش می‌یابد. لذا آستانه غلظت رنگ بر جذب نانوذرات تأثیر گذار است (Nath et al., 2014).

تأثیر دما

به منظور ارزیابی اثر دما بر روی خاصیت رنگبری نانوذرات ZnO در pH اسیدی برابر ۱۰، آزمایش‌ها در دماهای مختلف ۲۵، ۳۵،

بررسی سینتیک جذب

جذب شیمیایی صورت گرفته است.



شکل ۸. نمودار مقدار جذب بر حسب زمان در دماهای مختلف.

شکل ۸ مقدار رنگ جذب شده با گذشت زمان را نشان می‌دهد. بررسی سازوکار جذب و بیان کمی سینتیک جذب نانوذرات ZnO با استفاده از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم صورت گرفت. مقادیر K_1 ، K_2 ، q_{eq} و R^2 در جدول ۱ آورده شده است. با مقایسه ضرایب رگرسیون معادلات بالا مشخص شد که فرآیند جذب سطحی متیلین بلو روی نانوذرات ZnO با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم مطابقت بیشتری دارد و مقدار q_{eq} محاسبه شده به داده‌های آزمایشگاهی نزدیکتر می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت که مدل سینتیکی جذب سطحی متیلین بلو با نانوذرات ZnO، شبه مرتبه دوم بوده و فرآیند بیشتر به صورت

جدول ۱. پارامترهای سینتیکی جذب رنگ با نانوذرات ZnO با غلظت اولیه رنگ ۱۰ ppm و pH=۱۰

q_e (mg/g)Exp.	معادله شبه مرتبه دوم			معادله شبه مرتبه اول			دما
	R^2	q_e (mg/g)Cal.	K_2	R^2	q_e (mg/g)Cal.	K_1	
۱۵۵	۰/۹۸	۱۴۹/۲۵	۰/۰۰۳۲۵	۰/۹۷	۱۳۱/۱۲	۰/۰۱۳۵	۲۵ °C
۲۵۵	۰/۹۹	۲۵۲/۶۴	۰/۰۰۴۴۷	۰/۹۶	۲۴۸	۰/۰۲۲۵	۳۵ °C
۳۲۰	۰/۹۹	۳۲۱/۷۵	۰/۰۰۸۸۹	۰/۹۷	۳۱۸/۱۸	۰/۰۶۳۸	۴۰ °C
۳۰۵	۰/۹۸	۳۰۲/۴۷	۰/۰۰۷۴۲	۰/۹۸	۳۰۲/۴۳	۰/۰۵۵۳	۴۵ °C
۲۷۹	۰/۹۹	۲۷۸/۳۴	۰/۰۰۶۲۲	۰/۹۸	۲۷۵/۷۵	۰/۰۳۹۵	۵۵ °C

بررسی ایزوترم جذب

که در آن K_L ثابت تعادل و q_m حداکثر ظرفیت جذب می‌باشد. مقادیر پارامترهای q_m و $1/K_L q_m$ به ترتیب عرض از مبدا و شیب نمودار خطی C_{eq}/q_{eq} در مقابل C_{eq} می‌باشند. مشخصه اساسی ایزوترم لانگمویر که شکل منحنی ایزوترم را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد به نام پارامتر تعادلی (R_L) می‌باشد که از رابطه ۷ دست می‌آید:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{رابطه ۷})$$

به طوریکه R_L نشان‌دهنده نوع ایزوترم می‌باشد که اگر R_L برابر با صفر یعنی برگشت ناپذیر، $0 < R_L < 1$ مطلوب و $R_L > 1$ نامطلوب است (Ahdno et al., 2015; Bulut et al., 2006).

معادله تجربی ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمویر، بر مبنای جذب چند لایه ای و ناهمگن ماده جذب شونده روی جاذب بوده که معادله خطی آن به صورت رابطه ۸ نوشته می‌شود:

$$\ln q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (\text{رابطه ۸})$$

که در آن n و K_F ثابت‌های فروندلیچ بوده و n شاخص میزان مطلوبیت فرایند جذب و K_F ظرفیت جذب جاذب بر حسب $(\text{mg/g}(\text{L/mg})^{1/n})$ است. در این مدل مقادیر $n < 1$ نشان دهنده جذب ضعیف، $1 < n < 2$ جذب به طور متوسط مشکل و $2 < n < 10$ جذب مطلوب است (Hao et al., 2010). که $1/n$ و $\ln K_F$ به ترتیب

مدل‌ها و معادلات ایزوترم فراوانی برای بررسی جذب ایزوترم مواد بر روی انواع جاذب‌ها به منظور تحلیل داده‌های آزمایشگاهی و توصیف تعادل در جذب و ارائه دیدگاهی درباره چگونگی فرآیند جذب سطحی به کار می‌روند. مدل‌های ایزوترم همچنین به عنوان یک پارامتر مهم در طراحی سیستم‌های جذب، رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و

ظرفیت جذب یک جاذب را بیان می‌کنند. در تحقیق حاضر به منظور بررسی چگونگی واکنش بین ماده جذب شونده و نانوذرات ZnO، تحلیل داده‌های تجربی و همچنین برای تشریح رابطه بین غلظت ماده جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل‌های ایزوترم تعادلی لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمویر بر مبنای جذب یک لایه‌ای و همگن ماده جذب شونده با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است و به عبارتی دیگر فرض بر این است که جذب در یکسری مکان‌های همگن خاصی در درون جاذب اتفاق می‌افتد که می‌توان معادله آن را به صورت رابطه ۶ نوشت:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{C_{eq}}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{رابطه ۶})$$

و آنتروپی (kJ/mol.K) با استفاده از رابطه وانت-هوف و همچنین با استفاده از به ترتیب شیب و عرض از مبدأ منحنی 1/T بر حسب $\ln K_c$ محاسبه می‌شوند.

جدول ۳. ثابت‌های ترمودینامیکی جذب رنگ با نانوذرات ZnO با غلظت اولیه رنگ ۱۰ ppm و pH=۱۰

ثابت‌های ترمودینامیکی			دما
ΔS° (kJ/mol.K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (J/mol)	
		-۲۹۴۸/۴۶	۲۵ °C
		-۳۴۷۳/۰۴	۳۵ °C
۰/۰۶۱	۱۴/۸۶	-۶۰۲۶/۵۶	۴۰ °C
		-۵۲۹۶/۵۹	۴۵ °C
		-۴۲۰۳/۴۶	۵۵ °C

مقدار مثبت آنتالپی نشان دهنده این است که فرآیند جذب رنگ با استفاده از نانوذرات ZnO، گرماگیر بوده که خود نیز دلیلی برای وجود برهمکنش قوی بین نانوذرات با رنگ متیلن بلو و تشکیل پیوند شیمیایی قوی است و با نتایج به دست آمده در بخش‌های قبلی مبنی بر افزایش مقدار جذب با افزایش دمای محلول مطابقت دارد. همچنین تغییرات انرژی آزاد گیبس مقداری منفی است. همانطور که از یک واکنش خودبخودی در شرایط گفته شده انتظار می‌رود، با کاهش در انرژی آزاد گیبس با افزایش دما، مقدار جذب افزایش یابد. کاهش مقدار انرژی آزاد گیبس با افزایش دما ممکن است به دلیل تأثیر دهیدراسیون نانوذرات و جذب ماده رنگی باشد که واکنش بین آن‌ها را راحت کرده و نهایتاً جذب را در دماهای بالاتر مطلوب ساخته است یعنی در دماهای بالا ماده رنگی سریعتر هیدراته شده و نانوذرات دهیدرات در نتیجه جذب آن بیشتر می‌شود. مقدار مثبت آنتروپی نیز تمایل نانوذرات را برای جذب رنگ از محلول آبی نشان می‌دهد و این نشان دهنده پیوستگی نانوذرات با ماده رنگی و افزایش بازده با افزایش دما در فاز مشترک جامد و مایع در طی فرآیند جذب است.

نتیجه گیری

در این تحقیق نانو ذرات ZnO سنتز شده با استفاده از نانودیسیپسیون کورکومین، به عنوان جاذب برای حذف ماده رنگزا متیلن بلو از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج مطالعات فرآیند جذب نشان داد که در pHهای بازی کارایی حذف بهتر بوده و درصد حذف همچنین با افزایش غلظت اولیه رنگ و دما افزایش سپس کاهش یافته است. مطالعه ایزوترم‌ها و

از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln q_{eq}$ در مقابل $\ln C_{eq}$ به دست می‌آید.

نمودارهای مربوط به ایزوترم‌های تعادلی لانگمویر و فروندلیچ و مقادیر پارامتر آن‌ها به ترتیب در شکل ۱۱ و جدول ۲ آورده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده برای ضرایب رگراسیون دو مدل ایزوترم استفاده شده، می‌توان گفت که مدل لانگمویر نسبت به مدل فروندلیچ تطابق خوبی با داده‌های تجربی داشته است. بنابراین نتایج مذکور بیان می‌کند که توزیع جایگاه-های فعال روی سطح نانوذرات یکنواخت بوده است. همچنین با توجه به نتایج می‌توان گفت که با افزایش دما از ۲۵ به ۴۰ درجه سانتی‌گراد حداکثر ظرفیت جذب در مدل لانگمویر از ۲۳۰ به ۳۲۴ افزایش یافته است و این نتیجه بیان کننده این است که فرایند جذب گرماگیر است. که این نتایج به دست آمده با نتایج بولتا و همکاران (Bulut et al., 2006) مطابقت خوبی دارد. آن‌ها نشان دادند که جذب رنگ متیلن بلو با استفاده از wheat shells با مدل ایزوترم لانگمویر مطابقت دارد. همچنین مقدار پارامتر $R_L = ۰/۵۶۴$ مدل لانگمویر، نشان دهنده جذب مطلوب نانوذرات ZnO می‌باشد.

جدول ۲. ضرایب ایزوترم خطی جذب لانگمویر و فروندلیچ جذب رنگ با نانوذرات ZnO با غلظت اولیه رنگ ۱۰ ppm، دمای ۴۰ °C و pH=۱۰

ایزوترم لانگمویر			ایزوترم فروندلیچ		
R_L	q_m	R^2	n	K_F	R^2
۰/۵۶۴	۳۲۴	۰/۹۹	۲/۳۵	۰/۸۵	۰/۹۸

مطالعات ترمودینامیکی

تعیین پارامترهای ترمودینامیک جذب برای تشخیص گرماگیر یا گرمازا بودن فرآیند جذب و همچنین برای تعیین خودبخودی بودن مهم می‌باشند. در مطالعات ترمودینامیک فرآیند جذب تعیین سه پارامتر، آنتالپی استاندارد ΔH° ، انرژی آزاد گیبس استاندارد ΔG° و آنتروپی استاندارد ΔS° ضروری است. بنابراین برای بررسی اثر دما بر جذب متیلن بلو توسط نانوذرات ZnO، ثابت‌های ترمودینامیکی همچون انرژی آزاد، آنتالپی و آنتروپی که از روابط ۹ تا ۱۱ به دست می‌آیند، در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{رابطه ۹})$$

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (\text{رابطه ۱۰})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{رابطه ۱۱})$$

ΔG° انرژی آزاد گیبس بر حسب kJ/mol، R ثابت جهانی گازها، دما بر حسب کلون و K_c ثابت تعادلی ترمودینامیکی می‌باشد. متغیرهای ترمودینامیکی یعنی آنتالپی جذب (kJ/mol)

سپاسگزاری

از دانشگاه صنعتی سهند به ویژه مرکز تحقیقات صنایع غذایی به علت پشتیبانی مالی این تحقیق و به دلیل در اختیار گذاشتن امکانات آزمایشگاهی و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه تشکر و قدردانی می‌شود.

سینتیک‌های فرآیند جذب نیز نشان داد که جذب متیلن بلو با استفاده از نانوذرات ZnO به ترتیب از مدل ایزوترم لانگمویر و سینتیک شبه درجه دوم تبعیت می‌کند. نتایج حاصل از بررسی تاثیر دما و مقادیر به دست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی هم نشان داد که جذب ماده رنگ گرماگیر و خودبخودی می‌باشد.

REFERENCES

- Aghdam, S. M., Haghighi, M., Allahyari, S., and Yosefi, L. (2017). Precipitation dispersion of various ratios of BiOI/BiOCl nanocomposite over gC_3N_4 for promoted visible light nanophotocatalyst used in removal of acid orange from water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 338 (4), 201-212.
- Ahdno, H., and Jafarizadeh-Malmiri, H. (2015). Clarification of date syrup by activated carbon: investigation on kinetics, equilibrium isotherm. *International journal of food engineering*, 11 (5), 651-658.
- Bolis, V., Busco, C., Ciarletta, M., Distasi, C., Erriquez, J., Fenoglio, I., Morel, S. (2012). Hydrophilic/hydrophobic features of TiO_2 nanoparticles as a function of crystal phase, surface area and coating, in relation to their potential toxicity in peripheral. *Journal of colloid and interface science*, 369 (1), 28-39.
- Bulut, Y., and Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194 (1-3), 259-267.
- Chakrabarti, S., and Dutta, B. K. (2004). Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 112 (3), 269-278.
- Chang, M. Y., and Juang, R. S. (2004). Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 278 (1), 18-25.
- Crini, G., and Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption: a review of recent literature. *Progress in polymer science*, 33 (4), 399-447.
- Dholam, R., Patel, N., Adami, M., and Miotello, A. (2009). Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr-or Fe-doped TiO_2 composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (13), 5337-5346.
- Hao, Y. M., Man, C., and Hu, Z. B. (2010). Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by magnetic nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 184 (1-3), 392-399.
- Hassan, S. S., El Azab, W. I., Ali, H. R., and Mansour, M. S. (2015). Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience*, 6 (4), 045012.
- Khalil, M. I., AL-Zahem, A. M., and Qunaibit, M. M. (2014). Synthesis, characterization, and antitumor activity of binuclear curcumin-metal (II) hydroxo complexes. *Medicinal Chemistry Research*, 23 (4), 1683-1689.
- Kołodziejczak-Radzimska, A., and Jesionowski, T. (2014). Zinc oxide from synthesis to application: a review. *Materials*, 7 (4), 2833-2881.
- Li, N., Zhang, J., Tian, Y., Zhao, J., Zhang, J., and Zuo, W. (2017). Precisely controlled fabrication of magnetic 3D $\gamma-Fe_2O_3@ZnO$ core-shell photocatalyst with enhanced activity. *Chemical Engineering Journal*, 308, 377-385.
- Madan, H., Sharma, S., Suresh, Y., and Maiya, P. (2016). Facile green fabrication of nanostructure ZnO plates, bullets, flower, prismatic tip: their antibacterial, antioxidant, and photocatalytic. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152, 404-416.
- Mirzaei, H., and Darroudi, M. (2017). Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. *Ceramics International*, 43 (1), 907-914.
- Nath, R. K., Zain, M. F. M., Kadhum, A. A. H., and Kaish, A. (2014). An investigation of LiNbO₃ photocatalyst coating on concrete surface for improving indoor air quality. *Construction and Building Materials*, 54, 348-353.
- Pavia, D. L. (2009). *Introduction to spectroscopy*: CengageBrain. com.
- Prasad, S., Tyagi, A. K., and Aggarwal, B. B. (2014). Recent developments in delivery, bioavailability, absorption and metabolism of curcumin. *Cancer research and treatment: official journal of Korean Cancer Association*, 46 (1), 2-9.
- Saikia, C., Das, M. K., Ramteke, A., and Maji, T. K. (2017). Evaluation of folic acid tagged aminated starch/ZnO coated iron oxide nanoparticles as targeted curcumin delivery system. *Carbohydrate polymers*, 157, 391-399.
- Sayyar, Z., and Jafarizadeh-Malmiri, H. (2018). Photocatalytic and antibacterial activities study of prepared self-cleaning nanostructure surfaces using synthesized and coated ZnO nanoparticles with Curcumin nanodispersion. *Zeitschrift für Kristallographie*, <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2096>.
- Su, H., Sun, F., Jia, J., He, H., Wang, A., and Zhu, G. (2015). A highly porous medical metal-organic framework constructed from bioactive curcumin. *Chemical Communications*, 51 (26), 5774-5777.
- Subramonian, W., Wu, T. Y., and Chai, S. P. (2017).

Photocatalytic degradation of industrial pulp and paper mill effluent using synthesized magnetic Fe₂O₃-TiO₂: treatment efficiency and characterizations photocatalyst. Journal of environmental management, 187, 298-310.

Vahidi, A., Vaghari, H., Najian, Y., Najian, M. J., and Jafarizadeh-Malmiri, H. (2018). Evaluation of three different green fabrication methods for the synthesis of crystalline ZnO nanoparticles using Pelargonium zonale leaf extract. Green Processing

and Synthesis.

Yan, J., Yang, H., Tang, Y., Lu, Z., Zheng, S., Yao, M., and Han, Y. (2009). Synthesis and photocatalytic activity of CuY y FeO-CuCoO nanocomposites for H₂ evolution under visible light irradiation. Renewable Energy, 34 (11), 2399-2403.

Zhang, H., Yang, D., Ma, X., Ji, Y., Xu, J., and Que, D. (2004). Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organicfree hydrothermal process. Nanotechnology, 15(5), 622-626.