

## Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye by Cellulose Nanofibers/Nano ZnO/GO Nanobiocomposite

Fatemeh Taghizadeh<sup>1</sup>, Seyed Hassan Sharifi Pajaie<sup>2\*</sup>, Mohammad Soleimani Lashkenari<sup>3</sup>, Ghasem Asdpour<sup>4</sup>

1- PhD., student, Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University, Sari, Iran.

2- Corresponding author, Assist. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University, Sari, Iran. Email: [h.p.sharifi@sanru.ac.ir](mailto:h.p.sharifi@sanru.ac.ir)

3- Assoc. Prof., New Energy Technology Group, faculty of engineering modern technologie, Amol University of Special Modern Technologies, Amol, Iran.

4- Assoc. Prof., Wood and Paper Science Department, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resource University, Sari, Iran.

Received: October 2024

Accepted: January 2025

### Abstract

**Problem definition and objectives:** Various industries widely use dyes for various purposes, and their wastewater contains toxic pollutants. Due to the high stability and toxicity of the dye, its removal from the environment is essential. In this regard, the use of nanocomposites as efficient materials in water treatment processes has received attention. Nanocellulose, as the most abundant natural polymer in the world, has numerous applications in the synthesis of biodegradable nanocomposites and has shown very good results in this field. The combination of nanocellulose with zinc oxide nanoparticles (ZnO), which has photocatalytic properties, and graphene oxide (GO), which acts as a carrier and enhances photocatalytic performance, can significantly increase the efficiency of methylene blue degradation. In this study, nanocomposite of nano cellulose/nano zinc oxide/graphene oxide was used as a photocatalyst for the degradation of methylene blue dye under visible light.

**Methodology:** In this study, nanocellulose was prepared from the stem of the tobacco plant, nano zinc oxide was synthesized by the green method and from the extract of the *Eryngium planum* and also graphene oxide was synthesized by the Homers method. X-ray diffraction (XRD) was used to investigate the nanocomposite structure of nano cellulose/nano zinc oxide/graphene oxide. Field emission scanning electron microscope (FESEM) images were used to determine the morphology of the synthesized nanocomposite. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic analysis was used to identify the chemical structure and the type of functional groups present in the structure of the synthesized nanoparticles. The effect of different parameters such as decomposition time, initial concentration of methylene blue, catalyst dosage and solution pH on the photocatalytic degradation of methylene blue was studied. Studies on the reusability of the catalyst were also carried out.

**Results:** The FESEM images obtained from nanocomposite nano cellulose/nano zinc oxide/graphene oxide showed that zinc oxide /graphene oxide nanoparticles were well dispersed among nanocellulose particles. The obtained XRD pattern showed that the synthetic nanocomposite

was successfully synthesized according to the standard pattern. The results of the FTIR analysis confirmed the presence of index and main factor groups in the structure of the nanocomposite. The optimal number of parameters under visible light irradiation using a 250 Watt mercury vapor lamp was obtained in the form of catalyst dosage of 0.015 g, initial dye concentration of 5 ppm and pH of 9 a 100 mL solution of the dye. Under these conditions, the nanocomposite showed 98.33% of dye degradation during 60 minutes. After performing three regeneration cycles, the photocatalytic performance of this compound decreases from 98.33% to 94.44%.

**Conclusion:** It is concluded that the synthesized nanoparticles have a high potential for dye degradation and can be used as an effective photocatalyst for degradation of dyes form colored effluents.

**Keywords:** Nanobiocomposites, Nano Cellulose, Nano ZnO, GO, Methylene Blue, Photocatalytic Degradation.

## تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت زیستی نانوفیبر سلولز/نانوآکسید روی/اکسید گرافن

فاطمه تقی‌زاده<sup>۱</sup>، سیدحسین شریفی پاچایی<sup>۲\*</sup>، محمد سلیمانی لشکناری<sup>۳</sup>، قاسم اسدپور<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.  
 ۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. پست الکترونیک: [h.sharif@sanru.ac.ir](mailto:h.sharif@sanru.ac.ir)  
 ۳- دانشیار، گروه فناوری‌های انرژی نو، دانشکده مهندسی فناوری‌های نوین، دانشگاه تخصصی فناوری‌های نوین، آمل، آمل، ایران.  
 ۴- دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

تاریخ دریافت: مهر ۱۴۰۳

تاریخ پذیرش: دی ۱۴۰۳

### چکیده

**بیان مساله و اهداف:** صنایع مختلف به طور گسترده و برای اهداف متنوع از مواد رنگ‌زا استفاده می‌کنند که پس آب آن‌ها حاوی آلاینده‌های سمی می‌باشد و به دلیل ثبات و سمیت بالای رنگ، حذف آن از محیط زیست امری ضروری است. در این راستا، استفاده از نانوکامپوزیت‌ها به‌عنوان مواد کارآمد در فرایندهای تصفیه آب مورد توجه قرار گرفته است. نانو سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی در جهان، کاربردهای بسیاری در سنتز نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر داشته و نتایج بسیار خوبی در این زمینه از خود نشان داده است. ترکیب نانوسلولز با نانوآکسیدروی که خاصیت فتوکاتالیستی دارد و اکسید گرافن که به‌عنوان حامل و تقویت‌کننده عملکرد فتوکاتالیستی عمل می‌کند، می‌تواند کارایی تخریب متیلن بلو را به طور چشمگیری افزایش دهد. در این مطالعه نانوکامپوزیت نانوسلولز/نانوآکسید روی/اکسید گرافن به‌عنوان فتوکاتالیست برای تخریب رنگ متیلن بلو تحت تابش نور مرئی مورد استفاده قرار گرفت.

**مواد و روشها:** در این مطالعه نانوسلولز از ساقه گیاه توتون تهیه گردید، نانوآکسید روی به روش سبز و با استفاده از عصاره گیاه شش شاخ (*Eryngium planum*) سنتز شد و هم‌چنین اکسید گرافن به روش هامرز سنتز گردید. جهت بررسی ساختار نانوکامپوزیت نانوسلولز/نانوآکسید روی/اکسید گرافن از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. برای تعیین مورفولوژی نانوکامپوزیت سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شد. آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) جهت شناسایی ساختار شیمیایی و نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار نانوذرات سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مختلفی نظیر زمان تجزیه، غلظت اولیه متیلن بلو، مقدار کاتالیست و pH محلول بر روی تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات مربوط به قابلیت استفاده مجدد کاتالیست نیز انجام گرفته است.

**نتایج:** تصاویر FESEM حاصل از نانوکامپوزیت نانوسلولز/نانوآکسید روی/اکسید گرافن نشان داد که نانوذرات اکسید روی/اکسید گرافن به خوبی در بین ذرات نانوسلولز پراکنده شدند. الگوی XRD به دست آمده نشان داد، نانوکامپوزیت سنتزی، با تابعیت از الگوی استاندارد با موفقیت سنتز گردید. نتایج حاصل از آنالیز FTIR، حضور گروه‌های عاملی شاخص و اصلی را در ساختار نانوکامپوزیت، تأیید نمود. میزان بهینه پارامترها تحت تابش نور مرئی با استفاده از لامپ بخار جیوه ۲۵۰ وات به صورت مقدار کاتالیست برابر ۰/۱۵ گرم، غلظت اولیه برابر ۵ppm و pH برابر ۹ در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ به دست آمد که تحت این شرایط نانوکامپوزیت طی مدت زمان ۶۰ دقیقه، مقدار ۹۸/۳۳٪ تخریب رنگ را از خود به نمایش گذاشت. با انجام سه مرتبه آزمایش‌های بازیابی، عملکرد فتوکاتالیستی این ترکیب با کاهش اندکی از ۹۸/۳۳٪ به ۹۴/۴۴٪ رسید.

**نتیجه گیری:** با توجه به نتایج به دست آمده نتیجه گیری می‌شود که نانوذرات سنتز شده کارایی بالایی در تخریب رنگدانه دارند و می‌توانند به‌عنوان یک فتوکاتالیست مؤثر جهت تخریب رنگ‌دانه‌ها از پساب‌های رنگی مورد استفاده قرار گیرند.

**واژه های کلیدی:** نانوکامپوزیت زیستی، نانوسلولز، نانوآکسید روی، اکسید گرافن، متیلن بلو، تخریب فتوکاتالیستی.

## مقدمه

یکی از چالش‌های مهم پیش روی بشر امروز دسترسی به آب تمیز و سالم می‌باشد. به علت سرعت بالای صنعتی شدن جوامع، رشد سریع جمعیت، خشک‌سالی‌های طولانی مدت و ... منبع آب سالم با کمبود جدی روبرو شده است. سالانه میلیون‌ها انسان از بیماری‌های شدید ناشی از آب ناسالم جان خود را از دست می‌دهند. یکی از دلایل آلودگی منبع آب، تخلیه بی‌حد و اندازه آلاینده‌ها به چرخه طبیعی آب است [۱].

در گروه آلاینده‌ها، رنگ‌زها به طور گسترده‌ای در زمینه‌های متفاوت از قبیل نساجی، کاغذ، الاستیک، پلاستیک، چرم، لوازم آرایشی و بهداشتی، دارویی و صنایع غذایی استفاده می‌شوند که حجم بالایی از پساب‌های رنگی تولید می‌کنند که امکان دفع مستقیم آن‌ها به محیط زیست مقدور نیست؛ بنابراین، نگرانی‌های زیادی را در سراسر جهان به وجود آورده است. از این جهت، تصفیه فاضلاب خانگی و صنعتی آلوده به مواد رنگ‌زا یک موضوع چالش‌برانگیز در علوم و فناوری محیط زیست است [۲].

روش‌های مختلفی از جمله انعقاد، رسوب‌دهی شیمیایی و جداسازی آلاینده‌ها، الکتروانواعاد و جذب سطحی برای حذف رنگ از پساب وجود دارد ولی این روش‌ها قادر به تجزیه آلاینده‌ها نیستند و تنها آن‌ها را از یک فاز به فاز دیگر انتقال می‌دهند؛ بنابراین فاز جدیدی از آلاینده‌ها ایجاد می‌شود که این به‌عنوان مشکل اساسی در این روش‌ها محسوب می‌شود [۳ و ۴]. یکی از روش‌های مؤثر در کاهش مواد رنگ‌زا موجود در پس آب استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد [۵]. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بنابر دلایلی از جمله سرعت و بهره‌وری بالای تصفیه، جلوگیری از آلودگی ثانویه محیط، سادگی اجرا، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده و توانایی بالا در حذف آلاینده‌ها در مدت زمان کوتاه مورد

توجه قرار گرفته‌اند [۶ و ۷]. علی‌رغم این‌که این فرآیندها به گروه‌های مختلفی تقسیم می‌شوند، اما ویژگی مشترک همه این فرآیندها تشکیل رادیکال-های هیدروکسیل فعال می‌باشد. این فرآیندها با مواد رنگدانه واکنش داده و آن‌ها را تبدیل به کربن دی‌اکسید و آب می‌کند [۸]. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۹]. فتوکاتالیست‌های ناهمگن جامداتی می‌باشند که توانایی این را دارند که واکنش‌های فتوکاتالیستی را در حضور نور بدون این‌که خود مصرف شوند، تقویت کنند. از جمله نیمه هادی‌هایی که در واکنش‌های ناهمگن مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل تیتانیوم دی‌اکسید، اینیوم اکساید، منگنز دی‌اکساید، روی اکساید و تنگستن تری اکساید و سولفیدهای چون روی سولفید و کادمیم سولفید می‌باشند [۹ و ۱۰]. امروزه در میان نانوفتوکاتالیست‌های مصرفی، نانوذرات اکسید روی به‌منظور حذف ترکیبات آلی از جمله رنگ‌زها مورد استفاده فراوانی قرار گرفته است که الکترون‌هایی که بر روی سطح این نانوفتوکاتالیست‌ها وجود دارد با توجه به میزان باند انرژی خاص خود در برابر تابش نور برانگیخته شده و با ایجاد جفت الکترون-حفره و تشکیل رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و سوپراکسید موجب اکسیداسیون و تخریب ترکیبات می‌شوند [۱۱ و ۱۲].

امروزه بسیاری از نانوذرات به روش‌های فیزیکی یا شیمیایی تهیه می‌شوند، اما استفاده از مواد شیمیایی سمی و خطرناک بوده و هم‌چنین به دلیل آسیب‌های زیست محیطی ناشی از آن‌ها نگرانی‌های زیادی را به وجود آورده است [۱۳]. استفاده از روش سبز برای تولید نانوذرات جایگاه ویژه‌ای در تحقیقات پیدا کرده است.

توجهی را در این زمینه از خود نشان داده است. از جمله مزیت‌های این پلیمر طبیعی زیست تخریب پذیری، چگالی پایین، هزینه پایین، تجدیدپذیر بودن، مقاومت حرارتی بالا و خواص مکانیکی مناسب مانند شکل‌پذیری و مقاومت مکانیکی بالا می‌باشد. علاوه بر این سلولز به دلیل دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل در ساختار خود، قابلیت بسیار بالایی در تشکیل پیوند با یون‌های فلزی و دیگر کاتیون‌ها را داشته و از این جهت استفاده از سلولز به همراه این یون‌ها می‌تواند باعث ایجاد نانو کامپوزیتی با قابلیت‌های جدید فیزیکی و شیمیایی شود. از طرفی استفاده از سلولز به‌عنوان بستری برای ذرات اکسید روی، می‌تواند باعث جلوگیری از کلوخه شدن ذرات و هم‌چنین ایجاد سطح فعال بیشتر جهت جذب آلودگی و افزایش بازده واکنش فتوکاتالیستی شود [۲۰ و ۲۱]. هدف از انجام این تحقیق تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت نانوسلولز/نانو اکسید روی/اکسید گرافن می‌باشد.

### مواد و روش‌ها

#### مواد

برای تنظیم pH محلول‌ها هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید. از رنگ متیلن بلو با فرمول شیمیایی C16H18ClN3S و جرم مولکولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول و قابل حل در آب از شرکت الوان ثابت تهیه شد و سایر مواد شیمیایی مورد مصرف در این تحقیق با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت Merck تهیه شده است. نانوسلولز مورد نیاز نیز از شرکت نانو نوین پلیمر با استفاده از ساقه گیاه توتون تهیه گردید.

#### سنتز اکسید گرافن

برای سنتز اکسید گرافن به روش هامرز ابتدا ۱ گرم پودر گرافیت را به ۲۳ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ اضافه و داخل حمام یخ قرار داده و سپس بر روی هم‌زن مغناطیسی گذاشته شد تا کاملاً حل شود. ۲ گرم پتاسیم پرمنگنات، به محلول اولیه اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در زیر دمای ۱۵ درجه سانتی‌گراد روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفته تا محلول همگنی به دست آید، سپس دما را به

امروزه استفاده از عصاره گیاهان جهت تهیه نانوذرات اکسید فلزی یک جایگزین مناسب برای روش‌های شیمیایی و فیزیکی مورد توجه قرار گرفته است [۱۴ و ۱۵]. نانوذرات تولید شده به وسیله گیاهان در مقایسه با دیگر عوامل دارای ثبات و تنوع بیشتری در شکل و اندازه می‌باشند. سنتز سبز ساده، سازگار با محیط زیست، هزینه پایین، غیرسمی، توانایی تولید مقدار زیادی نانوذره در حجم کم واکنش، زمان‌بر نبودن و کارآمد برای بهره برداری می‌باشند [۱۶ و ۱۷]. گیاه شش شاخ (Eryngium planum) که در مازندران به زولنگ معروف است از تیره چتریان با پراکندگی در شمال ایران می‌باشد، عصاره این گیاه شامل ترکیبات فنولی فلاونوئیدی، گالیک اسید، کوئرستین و آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی بوده که این ترکیبات نقش عوامل کاهنده و پایدارکننده در سنتز نانوذرات ایفا می‌کنند.

در صنایعی که حجم بالایی از پس آب را دارند استفاده از نور فرابنفش با مشکل همراه بوده و از لحاظ اقتصادی به‌صرفه نمی‌باشد و هم‌چنین استفاده از اکسید روی، فعال‌سازی و راندمان پایین آن تحت تابش نور مرئی از جمله معایب آن می‌باشد، به طوری که فقط ۳ تا ۵ درصد نور خورشید را می‌تواند جذب کند به همین دلیل سنتز و یا ایجاد تغییراتی در چنین موادی که قادر به فعال شدن تحت تابش نور مرئی باشد، باعث افزایش کارایی فعالیت فتوکاتالیستی آن می‌شود [۱۸]. از این رو جهت استفاده از اکسید روی در نور مرئی و افزایش راندمان فتوکاتالیستی از طریق روش‌های شیمیایی یا فیزیکی مختلف برای اصلاح ویژگی‌های آن استفاده کرد. یکی از این روش‌ها، استفاده از کاتالیست‌های کربنی مانند گرافن یا گرافن اکسید می‌باشد. مواد کربنی با قابلیت به دام انداختن فتوالکترون‌های تولید شده، باعث کاهش ترکیب مجدد فتوالکترون و حفره می‌گردد و در نهایت سبب افزایش کارایی فتوکاتالیستی و درصد حذف آلاینده می‌شود [۱۹].

استفاده از ساختارهای پلیمری نظیر سلولز، لیگنین و کیتوسان به‌عنوان بستری جهت بهبود ویژگی‌های ساختاری ترکیبات فتوکاتالیست و مخصوصاً اکسید روی نیز افزایش یافته است. سلولز فراوان‌ترین پلیمر طبیعی در جهان می‌باشد که کاربردهای فراوانی در سنتز نانوکامپوزیت‌های زیست تخریب پذیر دارد و نتایج قابل

دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا ذرات به طور کامل مخلوط شوند و سپس با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ کرده و رسوب را با آب دیونیزه شستوشو داده و در نهایت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت در آن خشک گردید.

### واکنش‌گاه فتوکاتالیستی

واکنش‌گاه فتوکاتالیستی که در این تحقیق از آن استفاده گردید، جعبه‌ای فلزی با اضلاع ۸۰×۴۰ سانتی‌متر و یک لامپ بخار جیوه ۲۵۰ وات برای نوردهی بوده است.

### آزمون‌های تعیین مشخصات

از دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی دو پرتوی مدل PG+T92 جهت اندازه‌گیری غلظت متیلن بلو استفاده گردید. از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Tescan-Mira 3-Czech republic برای تعیین مورفولوژی محصولات سنتز شده استفاده شد. جهت شناسایی ساختار شیمیایی و نوع گروه‌های عاملی موجود در ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل Agilent-Cary 630 مورد استفاده قرار گرفت. جهت بررسی ساختار نانو کامپوزیت نانوسلولز/نانوآکسید روی/آکسید گرافن از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW1730-Philips استفاده گردید و برای اندازه‌گیری و محاسبه اندازه نانوذرات با توجه به نمودار XRD از رابطه دبای-شرر زیر استفاده شد.

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

در رابطه فوق  $k$  ثابت شرر است که مساوی ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس مساوی ۱/۵۴ آنگستروم،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع حداکثر برحسب رادیان،  $D$  میانگین قطر نانوذرات برحسب نانومتر و  $\theta$  زاویه بین پرتو تابش و صفحه ذره (زاویه پراش) است [۲۴].

### ارزیابی عملکرد نانوکامپوزیت در تخریب رنگ

عوامل مؤثر بر فعالیت فتوکاتالیستی برای نانوکامپوزیت سنتزی در تخریب رنگ متیلن بلو در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ بررسی شد. پارامترهای مورد مطالعه از جمله pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، غلظت

۳۵ درجه سانتی‌گراد افزایش داده و ۸۰ میلی‌لیتر آب بدون یون به محلول قبلی اضافه شد، پس از آن برای ۳۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی گذاشته شد تا محلول همگنی به دست آید. سپس ۳۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید ۵٪ به محلول اضافه شد و بلافاصله رسوب زرد روشن ظاهر گردید. رسوب حاصل چند مرتبه با اسیدکلریدریک ۵٪ و آب دیونیزه شستوشو داده شد و سپس به مدت ۱۲ ساعت در آن خلاء در دمای ۶۰ خشک گردید [۲۲ و ۲۳].

### تهیه نانوآکسید روی

به منظور تهیه نانوآکسید روی ابتدا گیاه شش شاخ (Eryngium planum) تهیه شده از جنگل‌های مازندران با آب مقطر شستوشو داده شده است تا ذرات گردوغبار آن شسته شود و سپس به اندازه بسیار کوچک خرد گردید. پس از آن در مقابل نور آفتاب کاملاً خشک شد. در ادامه ۲۰ گرم از گیاه شش شاخ را در آب مقطر مخلوط کرده و به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه حرارت داده و پس از خنک شدن مخلوط با استفاده از کاغذ صافی عصاره استخراج شده از مخلوط جدا گردید، در ادامه ۸۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۵ مولار کلرید روی به ۸۰ میلی‌لیتر از عصاره استخراج شده اضافه شد و در دمای اتاق بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت. بعد از ۲۰ دقیقه محلول از رنگ شفاف به قهوه‌ای تغییر رنگ داده که نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسید روی با روش سنتز سبز است. برای جداسازی نانوذرات ۱۵ میلی‌لیتر محلول آمونیاک به صورت قطره قطره و در زمان هم خوردن محلول به آن اضافه شد. ذرات ته‌نشین شده با استفاده از فیلتر کردن از محلول جدا و پس از چند مرحله شستوشو، در آن با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

### سنتز نانوکامپوزیت نانوسلولز/نانوآکسید روی/آکسید گرافن

برای تهیه نانوکامپوزیت مورد نظر مقادیر مشخصی از نانوآکسید روی، اکسید گرافن و نانوسلولز با نسبت (۲:۱:۱) به صورت مجزا در آب مقطر حل شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت و سپس هر سه با هم مخلوط گردید و به مدت ۶۰ دقیقه روی هم‌زن و ۶۰

## نتایج و بحث

## مطالعات ساختاری نانوکامپوزیت NC/NZnO/GO

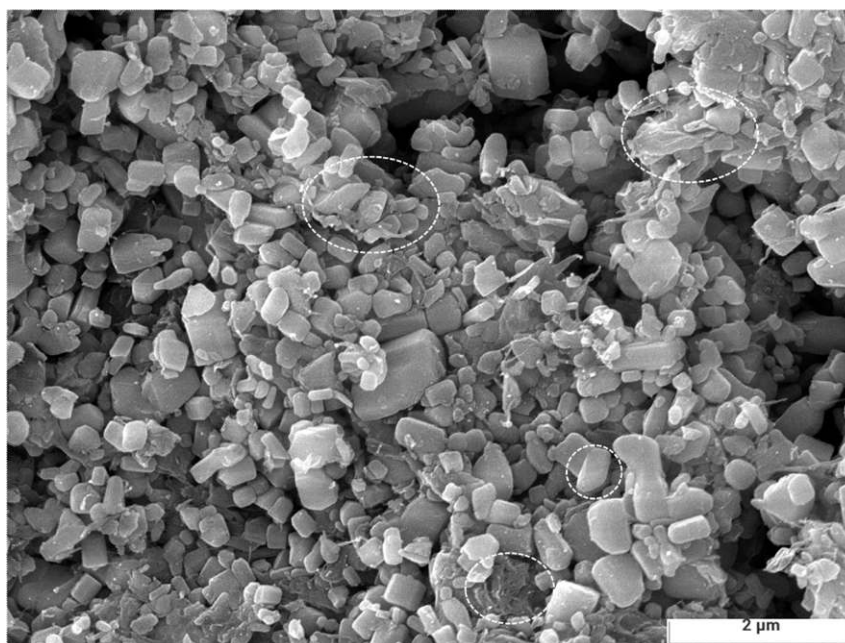
میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) شکل (۱) الگوی FESEM نانوکاتالیست سنتز شده را نشان می‌دهد. تصویر نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید روی، کروی شکل هستند. ورقه‌های GO به صورت انباشته شده می‌باشد و چین و چروک‌های زیادی در سراسر سطوح وجود دارد. نانوذرات اکسید روی عموماً به صورت جدا قرار دارند اما در مناطقی به صورت فشرده بر سطح اکسید گرافن تجمع کرده‌اند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد، نانوذرات سلولز در ساختار نانوکامپوزیت پراکنده شده و در بعضی نقاط نیز ذرات نانواکسید روی/اکسید گرافن، سطح توده‌های نانوسلولزی را پوشانده است. علت این پدیده، تمایل بیشتر نانوسلولز به تشکیل رسوب در مقایسه با ذرات نانواکسید روی/اکسید گرافن است [۲۵ و ۲۶]. این تصویر FESEM، تشکیل نانوکامپوزیت NC/NZnO/GO را تأیید می‌کند.

محللول رنگی ppm (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰)، مدت زمان تابش نور مرئی (۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰) دقیقه و مقدار نانوکامپوزیت سنتزی (۰/۰۲، ۰/۰۱۵، ۰/۰۱) با گرم تحت آزمایش قرار گرفت. pH با استفاده از دستگاه pH متر و محلول‌های ۰/۱ مولار سود یا اسید کلریدریک تنظیم شده است. در پایان به وسیله دستگاه سانتریفیوژ فاز جامد از مایع تفکیک و غلظت رنگ در بیشینه طول موج ۶۶۴ nm به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد.

لازم به ذکر است که قبل از اندازه‌گیری، محلول شامل نمونه پودری به مدت ۱۵ دقیقه در محیط تاریک برای رسیدن به جذب-واجذب تعادلی نگهداری شد. برای محاسبه درصد تجزیه شونده محلول رنگی از معادله زیر استفاده شده است.

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C<sub>0</sub> و C<sub>t</sub> به ترتیب غلظت‌های اولیه و نهایی رنگ در محلول می‌باشد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نانوسلولز/نانواکسید روی/اکسید گرافن

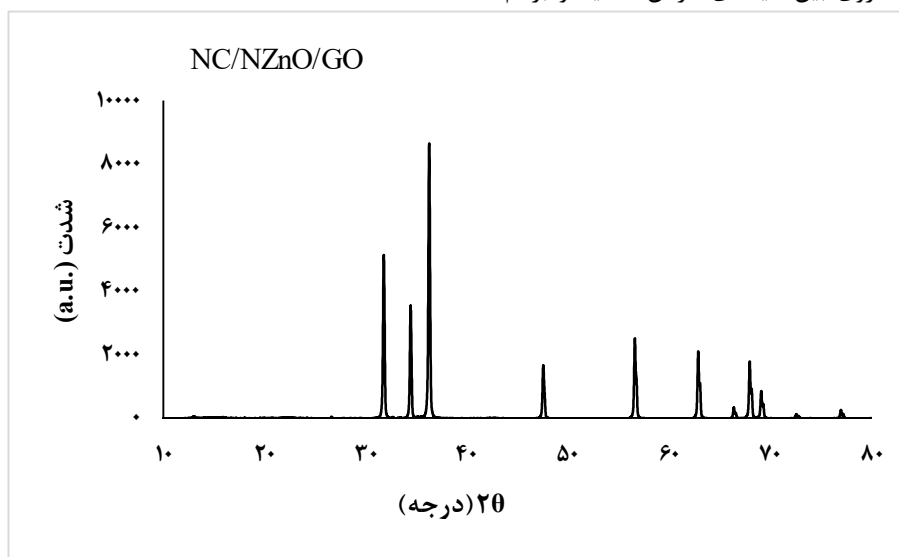
روی/اکسید گرافن انجام گرفت. با توجه به شکل (۲) پیک‌های اصلی در زوایای ۳۱/۸۲، ۳۴/۴۷، ۳۶/۳۴، ۴۷/۶۴، ۵۶/۶۷، ۶۲/۸۹ و ۶۷/۹۷ کاملاً نمایان بوده که به

## الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)

آنالیز پراش اشعه‌ی X از نمونه‌ها نیز به منظور بررسی ساختاری نمونه کامپوزیتی نانوسلولز/نانواکسید

خوردن ساختار منظم لایه‌ای آن که منجر به تضعیف یا حذف پیک مربوطه می‌شود. با توجه به ماهیت کامپوزیتی ماده و غلبه فاز اکسید روی، به نظر می‌رسد که نانوذرات اکسید روی نقش تعیین‌کننده‌ای در ساختار نهایی کامپوزیت داشته و بر لایه‌های نانوسلولز و اکسید گرافن غالب هستند. هم‌چنین تغییر کوچک در پیک‌ها نسبت به نانوذرات اکسید روی خالص نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید روی به طور موفقیت‌آمیزی بر روی نانو ورقه‌های اکسید گرافن و نانوسلولز پخش شده‌اند [۲۹ و ۳۰]. بر اساس معادله دبی-شرر، میانگین اندازه نانوذرات اکسید روی سنتز شده در حدود ۲۷ نانومتر می‌باشد.

ترتیب مربوط به صفحات با اندیس میلر (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰) و (۱۱۲) می‌باشند. این الگو نشان دهنده ساختار وورتزیت همگراگونی و بلوری بودن نانوذرات اکسید روی می‌باشد [۲۷]. به دلیل پراکنش و اختلاط مناسب نانو سلولز پیک مربوط به آن‌ها تقریباً ناپدید شده است [۲۸]. از طرفی، عدم مشاهده پیک مربوط به گرافن اکسید به طور معمول در حدود  $10-15 = 2\theta$  درجه می‌تواند به دو دلیل باشد: (۱) پوشش کامل سطح گرافن اکسید توسط نانوذرات اکسید روی، به گونه‌ای که پیک مربوط به آن توسط پیک‌های اکسید روی پوشانده شده است؛ (۲) قرارگیری نانوذرات اکسید روی بین لایه‌های گرافن اکسید و برهم

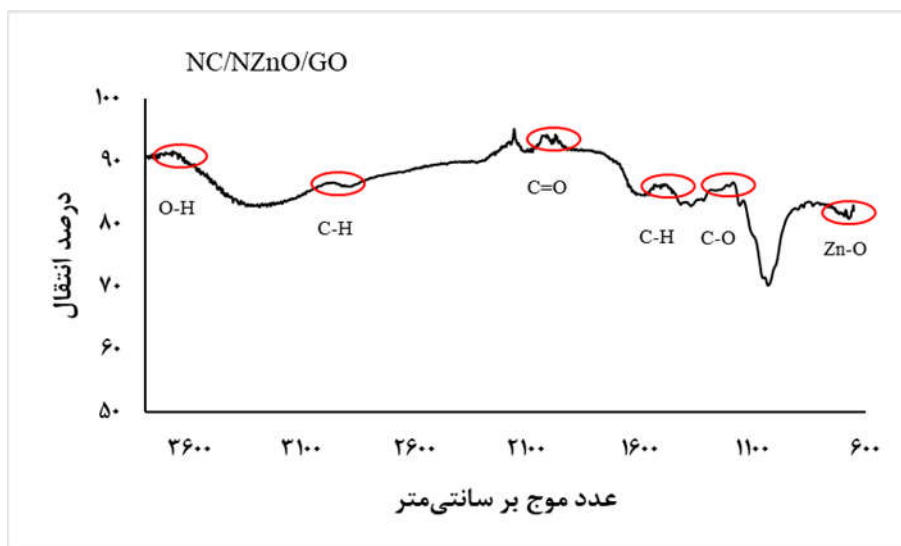


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نانوسلولز/نانو اکسید روی/اکسید گرافن

مرتبط با کشش لرزشی پیوند C-O باشد، پیک جذبی در ناحیه  $1300-1400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی C-H و پیک در ناحیه  $2900-2950 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H می‌باشد که مرتبط با NC می‌باشد. حضور هم‌زمان تمامی پیک‌های ذکر شده مربوط به GO، NZnO، و NC در نانو کامپوزیت نشان دهنده سنتز موفقیت‌آمیز آن می‌باشد [۳۱، ۳۲ و ۳۳].

#### طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

شکل (۳) طیف FTIR نانوکامپوزیت NC/NZnO/GO را نشان می‌دهد. پیک مربوط به ارتعاشات کششی O-H در ناحیه  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشات کششی Zn-O در ناحیه  $400-600 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به ZnO بوده، پیک‌های مشخص شده در ناحیه  $1600-1800 \text{ cm}^{-1}$  مرتبط با پیوند C=O می‌باشد که مربوط به GO بوده، پیک در ناحیه  $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند

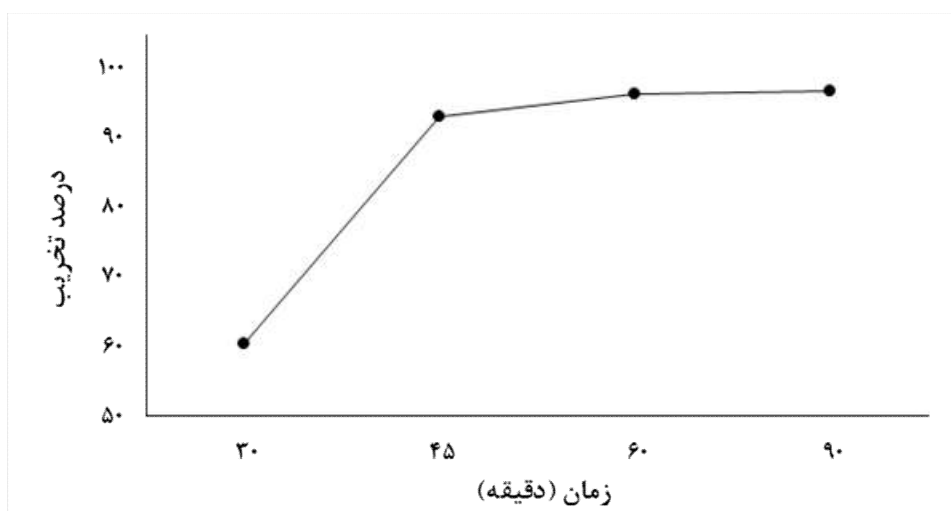


شکل ۳- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه نانوسولوز/نانواکسید روی/اکسید گرافن

کرد. این امر نشان می‌دهد که در مراحل اولیه جذب شمار زیادی از محل‌های اتصال (جایگاه‌های فعال) برای تخریب رنگ مورد نظر در دسترس است؛ اما با گذشت زمان به دلیل تجمع رنگ‌زا در محل‌های جذب و به وجود آمدن نیروی دافعه بین مولکول‌های جذب شده روی سطح جامد و مولکول‌های موجود در فاز محلول سرعت جذب کاهش می‌یابد. در اثر این اتفاق فتوکاتالیست مورد نظر به حد اشباع رسیده و نمی‌تواند مولکول‌های رنگ‌زای بیشتری را جذب نماید [۳۴]؛ بنابراین به‌منظور ایجاد شرایط اقتصادی و کاهش در مصرف ماده و انرژی زمان ۶۰ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

### بررسی عوامل مؤثر در میزان تخریب متیلن بلو توسط نانوکامپوزیت NC/NZnO/GO اثر زمان

یکی از متغیرهایی که بر کارایی فرآیند تخریب تأثیر می‌گذارد، زمان واکنش است. جهت تعیین اثر زمان تماس، نمونه‌برداری در زمان‌های (۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰) دقیقه، دوز جذب ۰/۰۱ گرم، غلظت ۵ ppm و pH=۷ انجام شد. با توجه به شکل (۴) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تماس از ۳۰ به ۶۰ راندمان حذف افزایش می‌یابد و از ۶۰/۴٪ به ۹۶/۵٪ رسیده است ولی با افزایش زمان تماس از ۶۰ به ۹۰ دقیقه تغییر ناچیزی در میزان تخریب به وجود آمده است که می‌توان از آن صرف نظر

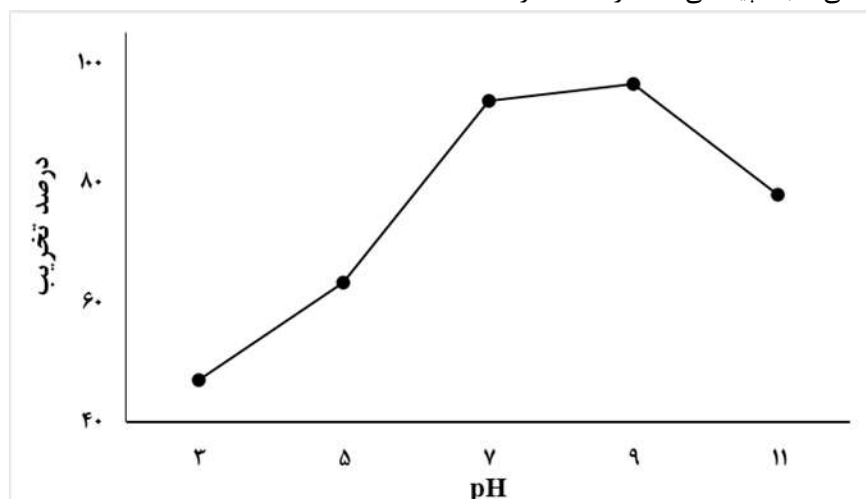


شکل ۴- اثر زمان در تخریب رنگ متیلن بلو

### اثر pH

pH محلول فاکتوری مهم در میزان تخریب آلاینده‌ها می‌باشد، به همین دلیل در این مطالعه، اثر pH (۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱) بر تخریب رنگ MB در حضور مقدار ماده ۰/۰۱ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ با غلظت ۵ ppm بررسی شد. شکل (۵) نتایج اثر pH بر فرآیند جذب را نشان می‌دهد. در این مطالعه بیش‌ترین درصد تخریب ۹۶/۵٪ در pH=۹ و پایین‌ترین مقدار آن برابر ۴۶/۸۹٪ در pH=۳ به دست آمد. این پدیده به اثرات متقابل مولکولی بین ذرات نانوکامپوزیت و ذرات رنگ مرتبط است. در محیط‌هایی با pH بالاتر از نقطه صفر بار سطحی (PZCZnO=۵/۸)، ذرات اکسید روی دارای بار سطحی منفی هستند، در حالی که در محیط‌های با pH پایین‌تر، این ذرات بار سطحی مثبت پیدا می‌کنند. از آنجا که رنگ

متیلن بلو یک رنگ کاتیونی است، به راحتی با ذرات اکسید روی که بار سطحی منفی دارند، تعامل جاذبه‌ای برقرار کرده و جذب سطحی می‌شود. این جذب سطحی موجب تسریع فرآیند تخریب فتوکاتالیستی می‌گردد. به همین دلیل، در pH های بالاتر از ۵/۸، میزان تخریب فتوکاتالیستی به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. از طرفی، افزایش بیش از حد میزان یون OH در محلول باعث می‌شود تا ذرات اکسید روی و یون OH- برای جذب ذرات کاتیونی رنگ وارد رقابت شوند که این فرآیند می‌تواند موجب ایجاد اختلال در مسیر جذب رنگ توسط فتوکاتالیست شود [۳۵ و ۳۶]. از این رو، مقدار تخریب فتوکاتالیستی در pH برابر با ۱۱ دچار کاهش شده است و به ۷۸٪ رسیده است.

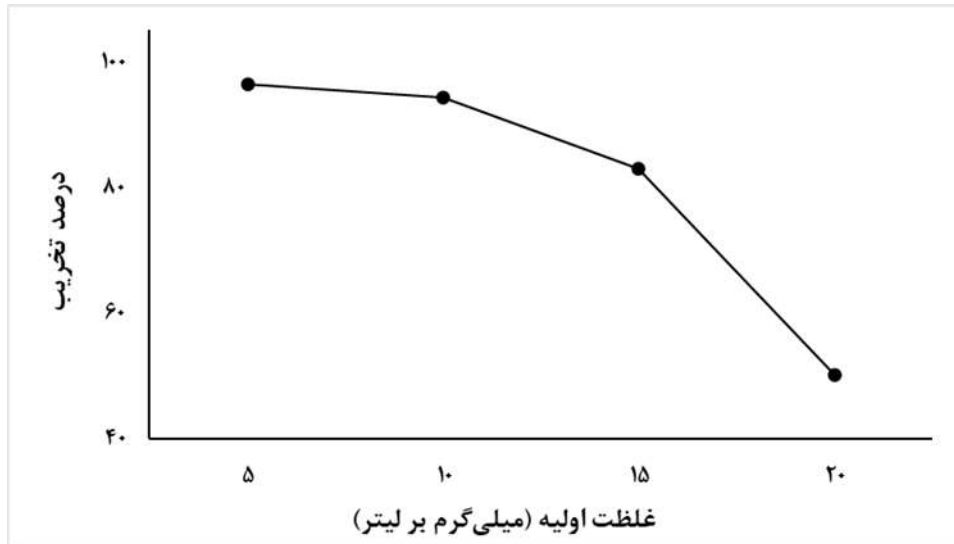


شکل ۵- تأثیر pH بر تخریب رنگ متیلن بلو توسط نانوسلولز/نانوآکسید روی/اکسید گرافن

### اثر غلظت اولیه متیلن بلو

شکل (۶) تأثیر غلظت اولیه بر تخریب رنگ متیلن بلو را در محدوده‌ی ppm (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰)، مقدار ماده ۰/۰۱ گرم، pH=۹ نشان می‌دهد. شکل نشان دهنده کاهش راندمان جذب با افزایش غلظت می‌باشد به طوری که با افزایش غلظت از ۵ به ۲۰ ppm راندمان از ۹۶/۵ به ۵۰/۲ درصد کاهش یافت. علت کاهش قابل ملاحظه میزان تخریب با افزایش غلظت اولیه رنگ این است که ذرات

رنگ می‌توانند نور را پراکنده کنند و مانع رسیدن آن به ذرات کاتالیست شوند. این امر به خصوص زمانی که از نور مرئی به عنوان منبع تابش استفاده می‌شود، اهمیت دارد زیرا ذرات رنگ در این طول موج نور، قدرت پراکندگی بالایی دارند. کاهش نور در دسترس برای فعال کردن کاتالیست، منجر به کاهش تولید گونه‌های فعال و در نهایت کاهش تخریب رنگ می‌شود.

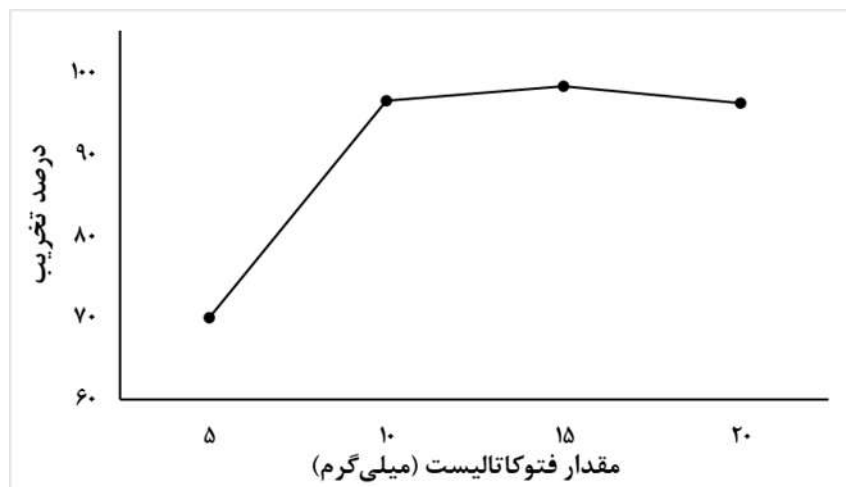


شکل ۶- اثر غلظت اولیه متیلن بلو در تخریب رنگ توسط نانوسلولز/نانواکسید روی/اکسید گرافن

#### اثر مقدار فتوکاتالیست بر میزان تخریب

تعیین مقدار فتوکاتالیست به دلیل ملاحظات اقتصادی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه می‌باشد. افزایش مقدار فتوکاتالیست به دلیل این که منجر به در دسترس قرار گرفتن سطح بیشتر و در نتیجه افزایش تماس بین آلاینده و فتوکاتالیست می‌شود، باعث افزایش کارایی رنگزای MB می‌گردد. در این مطالعه اثر مقدار فتوکاتالیست با غلظت اولیه ۵ppm، pH=۹ بررسی شد. مطابق شکل (۷) با افزایش مقدار فتوکاتالیست درصد تخریب رنگینه متیلن بلو به دلیل وجود تعداد نقاط فعال در دسترس برای جذب ملکول‌های رنگ و آغاز واکنش‌های فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. این امر منجر به تولید گونه‌های فعال رادیکالی مانند رادیکال‌های هیدروکسی (OH) و (O<sub>2</sub>) می‌شود که

برای تخریب متیلن بلو ضروری است. به طوری که با افزایش میزان فتوکاتالیست از ۵ تا ۱۵ میلی‌گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر میزان حذف رنگ به ترتیب از ۷۰ به ۹۸/۳۳ درصد بهبود یافت؛ بنابراین با افزایش مقدار فتوکاتالیست تخریب رنگ‌زا افزایش می‌یابد و سپس شروع به کاهش نمود به طوری که در مقدار ۰/۰۲ گرم درصد تخریب به ۹۶/۱۶ رسید. علت کاهش فعالیت فتوکاتالیستی در غلظت‌های بیشتر به این دلیل است که با افزایش مقدار فتوکاتالیست در محلول کدورت ایجاد می‌شود. کدورت ایجاد شده باعث پخش نور در محلول شده و مانع از رسیدن فتون‌ها به عمق محلول می‌شود. به این ترتیب میزان واکنش‌های فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد [۳۷].

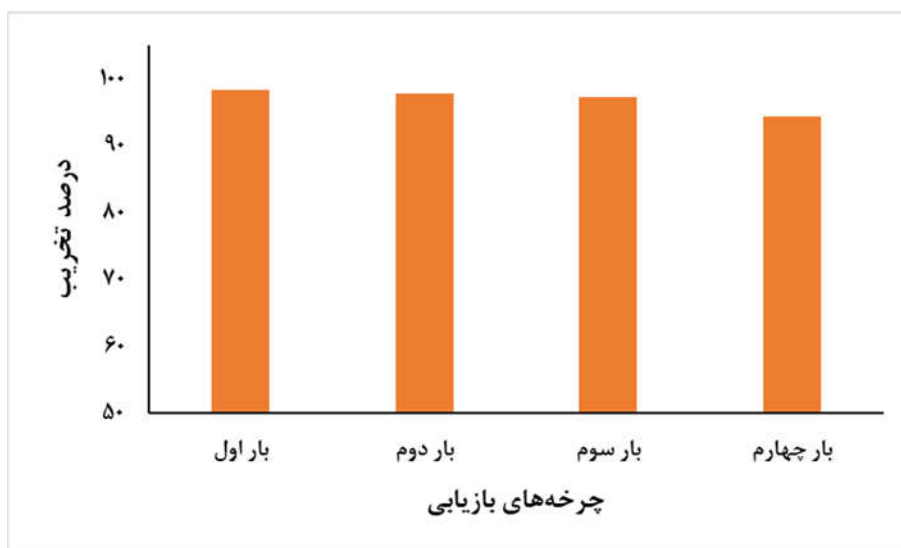


شکل ۷- تأثیر مقدار فتوکاتالیست در تخریب رنگ توسط نانوسلولز/نانواکسید روی/اکسید گرافن

مرحله از فرآیند فتوکاتالیستی، با شست و شو توسط آب و جداسازی به کمک دستگاه سانتریفیوژ مورد بازیابی قرار گرفت. با استفاده مجدد از این فتوکاتالیست در دور دوم فرآیند فتوکاتالیستی، این ترکیب عملکردی معادل ۹۷/۸۱٪ تخریب رنگ را داشته که این مقدار در مرتبه سوم فرآیند به ۹۷/۲۱٪ رسید و در مرتبه چهارم به ۹۴/۴۱٪ رسید. عملکرد مطلوب نانوکامپوزیت طی ۳ مرحله بازیابی، نشان دهنده طول عمر مناسب این فتوکاتالیست در فرآیندهای تصفیه پس آب رنگی می‌باشد که آن را به یک ترکیب قابل اطمینان و مناسب در این مسیر تبدیل کرده است.

### میزان کارایی نانوکامپوزیت سنتزی پس از استفاده مجدد تحت نور مرئی

بازیافت فتوکاتالیست برای توسعه فرآیندهای فتوکاتالیزوری ناهمگن در تصفیه پس آب از اهمیت به سزایی برخوردار است و می‌تواند به طور قابل توجهی برای کاهش هزینه‌های عملیاتی مورد استفاده قرار گیرد. بازیافت فتوکاتالیست بهینه با استفاده از تخریب فتوکاتالیزوری متیلن بلو در ۳ دوره متوالی مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸) نشان دهنده قابلیت بازیابی نانوکامپوزیت در سه مرحله بازیابی می‌باشد با توجه به نتایج ارائه شده، نانوکامپوزیت سنتزی پس از گذشت یک



شکل ۸- نتایج حاصل از بررسی بازیابی فتوکاتالیست طی مدت زمان ۶۰ دقیقه (غلظت محلول ۵ppm، pH = ۹ و مقدار فتوکاتالیست ۰/۰۱۵ گرم)

گرفته شد و اطلاعات مربوط به مورفولوژی آن مورد بحث و بررسی قرار گرفت. همچنین مشخص شد که نانوذرات اکسید روی/اکسید گرافن در بین ذرات نانوسلولز پراکنده شدند. جهت بررسی ساختار بلوری نانومواد سنتز شده، آنالیز XRD به کار گرفته شد. الگوی XRD به دست آمده نشان داد، نانوکامپوزیت، با تابعیت از الگوی استاندارد با موفقیت سنتز گردید. طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ به منظور تعیین ساختمان شیمیایی نانوکامپوزیت طی مراحل سنتز مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آنالیز، حضور گروه‌های عاملی شاخص و اصلی را در ساختار

### نتیجه‌گیری

در طی این پژوهش کارایی نانوکامپوزیت NC/NZnO/GO تحت تابش نور مرئی مصنوعی جهت تجزیه محلول رنگی متیلن بلو مورد آزمایش قرار گرفت. بدین منظور، نانوسلولز از ساقه گیاه توتون تهیه گردید، نانو اکسید روی به روش سبز و از عصاره گیاه شش شاخ و همچنین اکسید گرافن به روش هامرز سنتز گردید. جهت شناسایی ساختار مواد سنتز شده از آنالیزهای FE-SEM، XRD و FTIR استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی بر روی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

- photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *J. Mol. Liq.*, 181, 133-41.
- [6] Besharati seydati, A. and Gholami, M.R., 2015. Photocatalytic degradation of an azo dye sample using nanocomposites based on TiO<sub>2</sub> modified with metals Pt, Pd and Ni. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 34 (1), 39-49. (In persian)
- [7] Solmaz, S.K.A., Birgül, A., Üstün, G.E. and Yonar, T., 2006. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. *Coloration Technology*, 122, 102-109.
- [8] Kaur, J., Bansal, S. and Singhal, S., 2013. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method. *Physica B: Condensed Matter*, 416, 33-8.
- [9] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A., 2007. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydro. Energ.*, 32(14), 2664-2672.
- [10] Borhan, A., Samoila, P., Hulea, V., Iordan, A. and Palamaru, M., 2014. Effect of Al<sup>3+</sup> substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 279, 17-23.
- [11] Joshi, K.M. and Shrivastava, V.S., 2010. Removal of hazardous textile dyes from aqueous solution by using commercial activated carbon with TiO<sub>2</sub> and ZnO as photocatalyst. *International Journal of ChemTech Research*, 2(1), 427-435.
- [12] Shu, H.Y., Chang, M.C., Chen, C.C. and Chen, P.E., 2010. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 499-505.
- [13] Nadagouda, M.N., Hoag, G., Collins, J. and Varma, R.S., 2009. Green synthesis of Au nanostructures at room temperature using biodegradable plant surfactants. *Cryst Growth Des.*, 9, 4979-4983.
- [14] Sperling, R.A., Zhang, F., Zanella, M. and Parak, W.J., 2008. Biological applications of gold nanoparticles. *Chem Soc Rev*, 37, 1896-908.
- [15] Kim, F., Connor, S., Song, H., Kuykendall, T. and Yang, P., 2004. Platonic Gold Nano-crystals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(28), 3673-3677.
- [16] Gnanaprakash, G., Mahadevan, S., Jayakumar, T., Kalyanasundaram, P. and Philip, J., 2007. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, DOI:10.1016/j.matchemphys.2007.02.011.
- [17] Choi, O., Deng, K.K., Kim, N.J., Ross, L.Jr., Surampalli, R.Y. and Hu, Z., 2008. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Res.*, 42, 3066-3074.
- نانوکامپوزیت، تأیید نمود. در طی آزمایش از کاتالیزور نوری سنتز شده به صورت پودر استفاده شد و چهار پارامتر pH، زمان تجزیه، مقدار کاتالیزور نوری و غلظت محلول متیلن بلو بهینه سازی شدند. میزان بهینه پارامترها تحت تابش نور لامپ بخار جیوه ۲۵۰ وات به صورت pH ۹، غلظت اولیه محلول رنگی ۵ ppm، مقدار دوز کاتالیست ۰/۰۱۵ گرم و زمان تجزیه ۶۰ دقیقه به دست آمد. تحت این شرایط بهینه، میزان تجزیه محلول متیلن بلو تحت تابش نور لامپ بخار جیوه ۲۵۰ وات به ۹۸/۳۳ درصد رسید. به منظور بررسی طول عمر مفید نانوکامپوزیت، آزمایش‌های بازیابی طی ۳ مرحله، انجام شد. طی این مراحل، نانوکامپوزیت پایداری و طول عمر مناسبی را از خود به نمایش گذاشت به طوری که در آزمایش‌های مرحله سوم نیز با کاهش اندکی، درصد تخریب بالایی را از خود نشان داد. نانوکامپوزیت NC/NZnO/GO که آزمایش قرار گرفت نشان داد که می‌تواند درصد قابل توجهی از رنگ‌ها را تجزیه کند و می‌تواند برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

## منابع

- [1] Ahmad, A., Mohd-Setapar, S.H., Chuong, C.S., Khatoon, A., Wani, W.A., Kumar, R. and M, Rafatullah., 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5, 30801-30818.
- [2] Marandi, R., Olya, M.E., Vahid, B., Khosravi, M. and Hatami, M., 2012. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of an azo dye using nanoTiO<sub>2</sub>/polyester. *Environmental Engineering Science*, 29(10), 957-963.
- [3] Mosmeri, H., Shoundi, M., Dastgheyb, S.M.M. and Tashrafi, S., 2018. Purification of underground water contaminated with benzene by modified Fenton method. *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*, 37, 149-159. (In persian)
- [4] Adachi, M., Murata, Y. and Takao, J., 2004. Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with a Titania ThinFilm Electrode Composed of a Network Structure of Single-Crystal-Like TiO<sub>2</sub> Nanowires Made by the "Oriented Attachment" Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 14943-14949.
- [5] Saravanan, R., Gupta, V.K., Narayanan, V. and Stephen, A., 2013. Comparative study on

- [28] Vaezi, Kh., Asadpour, Gh. and Sharifi, S. H., 2019. Effect of coating with novel bio nanocomposites of cationic starch/cellulose nanocrystals on the fundamental properties of the packaging paper. *Polymer Testing*, 80, 106080.
- [29] Nagaraj, E., Shanmugam, P., Karuppanan, K., Chinnasamy, Th. and Venugopal S., 2020. Biosynthesis of graphene oxide based zinc oxide nanocomposite using *Dalbergia latifolia* leaf extract and its biological applications. *New Journal of Chemistry*, DOI: 10.1039/C9NJ04961D.
- [30] Li, B. and Cao, H., 2011. ZnO@ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10), 3346-3349.
- [31] Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y. and Ding, J., 2009. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 189(3), 426-432.
- [32] Rodríguez, C., Tapia, C., Leiva-Aravena, E. and Leiva, E., 2020. Graphene Oxide-ZnO Nanocomposites for Removal of Aluminum and Copper Ions from Acid Mine Drainage Wastewater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 6911.
- [33] Shakeri, A., Imani, M. and Miraki, F., 2015. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) and nano crystalline cellulose (NCC) from cotton stem. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30(2), 299-307.
- [34] Crini, G., 2011. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061-1085.
- [35] Chand, P., Singh, V. and Kumar, D., 2020. Rapid visible light-driven photocatalytic degradation using Ce-doped ZnO nanocatalysts. *Vacuum*, 178, 109364. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109364>.
- [36] Farrokhi, M., Hosseini, S. C., Yang, J. K. and Shirzad-Siboni, M., 2014. Application of ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite on the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(9), 2113.
- [37] Kuzhalosai, V., Subash, B., Senthilraja, A., Dhatshanamurthi, P. and Shanthi, M., 2013. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub>-ZnO composite under UV-A light. *Spectrochim. Acta A*, 115, 876-882.
- [18] Salehi, K., Daraei, H., Shahmoradi, B., Gharibi, F. and Maleki, A., 2016. Efficiency of ZnO:CuO Nanoparticles in Photocatalytic Degradation of Acid Black 1 in Presence of Sunlight. *Journal of Health*, 7 (4), 404-416.
- [19] Fan, H., Zhao, X., Yang, J., Shan, X., Yang, L., Zhang, Y., Li, X. and Gao, M., 2012. ZnO-Graphene Composite for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. *Catalysis Communications*, 29(8), 29-34.
- [20] Qi, K., Cheng, B., Yu, J. and Ho, W., 2017. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 792-820.
- [21] Lefatshe, K., Muiva, C.M. and Kebaabetswe, L.P., 2017. Extraction of nanocellulose and in-situ casting of ZnO/cellulose nanocomposite with enhanced photocatalytic and antibacterial activity. *Carbohydrate polymers*, 164, 301-308.
- [22] Jr, W. H. and Offeman, R., 1958. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80: 1339-1339.
- [23] Zhang, L., Zhang, F., Yang, X., Long, G., Wu, Y. and Zhang, T., 2013. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors, *Scientific Reports*, 3:1408.
- [24] Alvarez-Chimal, R., Garcia-Perez, V. I., Alvarez-Perez, M. A. and Arenas Alatorre, J. A., 2021. Green synthesis of ZnO nanoparticles using a *Dysphania ambrosioides* extract. Structural characterization and antibacterial properties. *Mater. Sci. Eng. C*, 118, 111540.
- [25] Li, X., Zhang, X., Li, L., Huang, L., Zhang, W., Ye, J. and Hong, J., 2016. Preparation of nano-ZnO/regenerated cellulose composite particles via co-gelation and low-temperature hydrothermal synthesis. *Materials Letters*, 175, 122-125.
- [26] Anirudhan, T.S. and Deepa, J.R. 2017. Nano-zinc oxide incorporated graphene oxide/nanocellulose composite for the adsorption and photo catalytic degradation of ciprofloxacin hydrochloride from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 343-356.
- [27] Cho, S., 2006. optical properties of ZnO films grown on sapphire substrates subjected to substrate temperature. *J. Korean Phys*, 49(3), 985-988.