

تصنيع وتوصيف قماش قطني فائق الكره للماء باستخدام أوكسيد الزنك النانوي وحمض الشمع

م. مي ابراهيم¹

د. م. زياد سفور²

ملخص البحث

في هذا البحث تم تطوير طريقة بسيطة ومنخفضة الكلفة لتصنيع قماش قطني فائق الكره للماء باستخدام أوكسيد الزنك النانوي , وتشتمل الطريقة على تحضير أوكسيد الزنك النانوي ومن ثم تطبيقه على القماش القطني باستخدام تقنية (غمر - تجفيف - تعتيق) لتحسين خشونة السطح ومن ثم تعديل السطح بحمض الشمع لتخفيض الطاقة السطحية.

تم توصيف أوكسيد الزنك النانوي المحضر باستخدام مطيافية فورييه للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) وتم دراسة قابلية التبلل لعينة القماش القطني المعدل باستخدام اختبار زاوية تماس قطرة الماء (WCA) .

أظهرت نتائج (SEM) بأن أقطار جسيمات أوكسيد الزنك المحضر تتراوح بين (8-16 nm) , كما أظهرت الأقمشة القطنية المعدلة خاصية فائقة للكره للماء بزاوية تماس (154° WCA) , وقد تبين أن الحصول على قماش قطني فائق الكره للماء كان بسبب الجمع بين تأثير خشونة السطح الناتج عن أوكسيد الزنك النانوي والطاقة السطحية المنخفضة الناتجة عن التعديل بحمض الشمع.

كلمات مفتاحية: أوكسيد الزنك النانوي , قماش قطني فائق الكره للماء , حمض الشمع , زاوية تماس قطرة الماء , تقنية (غمر - تجفيف - تعتيق) .

1- طالبة دكتوراه - قسم هندسة الغزل والنسيج - كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية - جامعة البعث

2- استاذ مساعد - قسم هندسة الغزل والنسيج - كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية - جامعة البعث

Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Cotton Fabric Using Nano Zinc Oxide and Stearic Acid

Abstract

In this research, a simple and low-cost method was developed to fabricate a superhydrophobic cotton fabric using nano-zinc oxide.

The method includes synthesis nano-zinc oxide and then applying it to the cotton fabric using the (pad-dry-cure) technique to improve the surface roughness and then modifying the surface with stearic acid.

The synthesis zinc oxide nanoparticles were characterized using Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) and the wettability of the modified cotton fabric samples was studied using the water droplet contact angle (WCA) test.

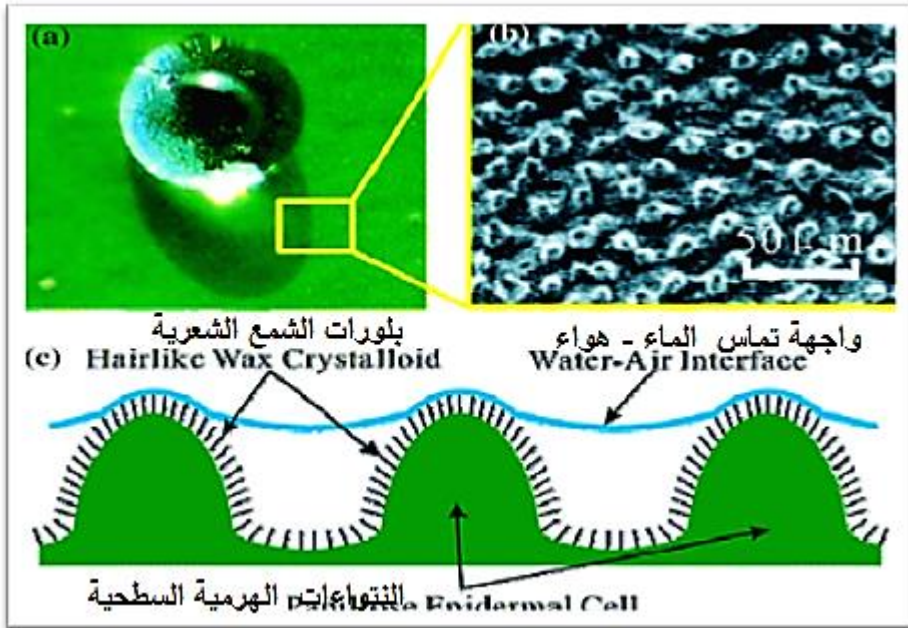
The results of (SEM) showed that the diameters of the synthesis zinc oxide particles ranged between (8-16 nm), and the modified cotton fabrics showed a super hydrophobic property at a contact angle (WCA = 154°).

and it was found that fabricating a superhydrophobic cotton fabric was due to the combination of surface roughness effect caused by nano-zinc oxide and the low surface energy resulting from modification with stearic acid.

Keyword: nano- zinc oxide , super hydrophobic cotton fabric ,stearic acid ,water contact angle , (pad-dry-cure) technique .

1- مقدمة :

يتميز السطح الفائق الكره للماء بشدة نفوره للماء أي من الصعب أن يتبلل بالماء ويتميز بزوايا تماس لقطرة الماء مع السطح (WCA) أكبر من (150°), حيث تبدو قطرات الماء مثل كرات المطاط عند ملامستها لهذا السطح . لوحظت هذه الظاهرة لأول مرة في الطبيعة بأوراق اللوتس تبقى جافة ونظيفة حتى من المياه الموحلة حيث تتدحرج قطرات الماء على سطح الورقة حاملة معها الأوساخ ليبقى سطح الورقة نظيفاً ومن خلال الدراسة تبين أن السبب الرئيسي لهذه الظاهرة هو البنية المجهرية السطحية الفريدة لأوراق اللوتس الشكل الموضحة بالشكل (1) حيث تتميز بوجود نتوءات بارزة (بنية هرمية) أبعادها حوالي ($20-40 \mu\text{m}$) وتغطي هذه النتوءات المكروية ببلورات شمعية من رتبة النانو بأبعاد ($2-200 \text{ nm}$) حيث أن الطبقة الشمعية تغطي كامل سطح الورقة . [1],[3].



الشكل (1) ورقة اللوتس (a) يبين توضع قطرة الماء على الورقة (b) صورة SIM للبنية

السطحية للورقة (c) البنية الهرمية للنتوءات المطلية بطبقة شمعية [3]

خلال السنوات الأخيرة , ازداد اهتمام الباحثين في مجال النسيج بمحاكاة الطبيعة ونقل ظاهرة اللوتس إلى المنسوجات للحصول على أقمشة فائقة الكره للماء لاستخدامها في تطبيقات عديدة مثل الأقمشة ذاتية التنظيف , أغشية لفصل الزيت عن الماء , أقمشة مضادة للبكتيريا , وأسطح مضادة للتجمد (anti-freezing) [2].

هناك العديد من الطرق لإنتاج منسوجات فائقة الكره للماء وكل هذه الطرق تتألف من خطوتين رئيسيتين هما :

1- تخشين السطح بطرق مختلفة : طرق كيميائية (النقش الكيميائي , سول جل ,التغطية بالغمر أو بالرش) و طرق فيزيائية (البلازما).

2- طلاء السطح بمواد ذات طاقة سطحية منخفضة (كارهة للماء) . [4]

1-1- تقنية غمر-تجفيف - تعتيق

إن استخدام المواد النانوية للمركبات غير العضوية والأكاسيد المعدنية يحظى باهتمام كبير في مجال تعديل السطوح النسيجية حيث تستخدم لإنشاء خشونة من رتبة النانو أو الميكرو متر على السطح بسبب خصائصها الفيزيائية والبيولوجية والكيميائية الفريدة التي تتمتع بها مقارنة مع الأكاسيد العادية مثل السطح النوعي الكبير. [4]

تعد طريقة (غمر -تجفيف - تعتيق) (pad-dry-cure) من أسهل الطرق وأكثرها شيوعا من أجل تطبيق الحلاله النانوية على سطح القماش حيث يتم غمر القماش في الحوض الحاوي على الحلاله النانوية ومن تمرير القماش على أسطوانات العصر للتخلص من الكمية الفائضة ومن ثم تتم عملية التجفيف والتعتيق عند شروط مناسبة خلال هذه العملية يتشكل فيلم بوليميري كثيف من مركبات نانوية على سطح النسيج . [5]

1-2- أوكسيد الزنك ZnO :

هو مركب كيميائي موجود بشكل طبيعي في معدن الزنك وهو عبارة عن مسحوق ناعم لونه أبيض أو أصفر فاتح غير قابل للذوبان في الماء أو الإيثانول , ولكنه يذوب في الأحماض المعدنية المخففة . [6]

الهيكل النانوية لأوكسيد الزنك ZnO متنوعة للغاية مثل قضبان أو أسلاك أو كروي أو نجمي أو صفائح ويختلف شكل هذه الهياكل باختلاف المادة الأولية ودرجة الحرارة pH

الوسط وغيرها من العوامل [7]. ونظراً لخصائصه المتعلقة بالسلامة الحيوية فهو مادة آمنة للإنسان وقابل للتحلل البيولوجي، وطرق تحضيره البسيطة ذات الكلفة المنخفضة، والاستقرار الجيد لأوكسيد الزنك تجعله مادة فعالة ليتم تطبيقها على الأقمشة القطنية، لتصنيع أسطح فائقة الكره للماء من خلال زيادة خشونة السطح [8].

1-3- حمض الشمع :

يعتبر حمض الشمع stearic acid من الأحماض الدهنية المشبعة الطبيعية المشتقة من الحيوانات أو النباتات فهو غير سام وقابل للتحلل البيولوجي وصديق للبيئة [9]. يستعمل حمض الشمع في تليين المطاط وصناعة الشمع وأدوات الزينة والصابون. يعتبر حمض الشمع أحد مكونات طبقة الشمع الموجودة على سطح ورقة اللوتس أي أنه يملك مقاومة للماء لذلك يتم استخدامه كمادة كارهة للماء في عمليات معالجة الأقمشة ضد البلل .

2- هدف البحث :

إن الحصول على أقمشة فائقة الكره للماء يتطلب تعديل السطح بمواد منخفضة الطاقة السطحية حيث يتم استخدام المركبات الفلورية لهذا الغرض بالرغم من أنها ذات سمية عالية وذات كلفة مرتفعة وهي غير قابلة للتحلل , لذلك يهدف هذا البحث إلى تصنيع أقمشة قطنية فائقة الكره للماء بطريقة آمنة و بسيطة ومنخفضة التكلفة باستخدام معلق لأوكسيد الزنك لخلق خشونة على السطح ,ومن ثم تعديل السطح بحمض الشمع .

3- خطة البحث:

يتضمن إجراء البحث المراحل الأساسية الآتية:

1. تبييض وتجهيز القماش القطني الخام.
2. تحضير معلق أوكسيد الزنك النانوي باستخدام تقنية السول جل.
3. معالجة القماش القطني باستخدام أوكسيد الزنك النانوي بطريقة غمر- تجفيف- تعتيق .
4. تعديل القماش القطني بمادة منخفضة الطاقة السطحية كارهة للماء بطريقة غمر - تجفيف .
5. توصيف أوكسيد الزنك باستخدام الأشعة تحت الحمراء FT-IR

6. توصيف العينات المعالجة بأوكسيد الزنك النانوي باستخدام المجهر الالكتروني.
7. اختبار قياس زاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش .

4-الأجهزة والأدوات المستخدمة في البحث:

1. ميزان حساس.
2. سخان مخبري مع خلاط مغناطيسي.
3. فرن التجفيف
4. آلة الغمر والعصر.
5. كاميرا لتصوير العينات .
6. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) .
7. جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء نموذج FT-IR-4100
8. أدوات زجاجية ومخبرية مختلفة.

5-المواد المستخدمة في البحث:

- 1- قماش قطني خام مبرد 2/1 رقم الصنف 1441 شركة نسيج اللاذقية .
- 2- كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) .
- 3- هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).
- 4- إيثانول (C_2H_5OH).
- 5- حمض الشمع ($C_{18}H_{36}O_2$).
- 6- ماء مقطر.

6-التجارب:

6-1- تبييض وتجهيز القماش القطني الخام:

أجريت عملية تبييض القماش القطني الخام باستخدام هيدروكسيد الصوديوم 3% والماء الأوكسجيني 8% وبضع قطرات من مثبت الماء الأوكسجيني و نسبة الحوض (1:40). تم رفع درجة الحمام المائي حتى (100^0c) واستمرت عملية التبييض بعد الغليان لمدة ساعة . تشطف العينات بعدها وتعديل بحمض الخل يعاد شطف العينات بالماء العادي وتترك لتجف بدرجة حرارة المخبر.

6-2- تحضير معلق أكسيد الزنك النانوي باستخدام تقنية السول جل :

تم تحضير (100ml) من NaOH بتركيز (0.5M) ، ثم تم إضافة (100ml) من $ZnCl_2$ بتركيز (1M) إلى المحلول السابق ، ويلاحظ تغير اللون من الشفاف إلى الأبيض ، تم تحريك المحلول لمدة ساعتين ، مع الحفاظ على درجة الحرارة المطلوبة ($90^{\circ}C$)، تم غسل المعلق خمس مرات بالماء المقطر لإزالة كامل كلوريد الصوديوم من المعلق ومن ثم تجفيف الراسب الناتج في المجفف لمدة 4 ساعات عند الدرجة ($150^{\circ}C$) [10].

6-3- معالجة القماش القطني باستخدام أكسيد الزنك النانوي :

تم تشتيت أكسيد الزنك الناتج عن العملية السابقة في الإيثانول بتركيز مختلفة (% 0.5-1-3-5) بغرض تطبيقه على القماش القطني بحيث كانت نسبة الحوض ($1/40$) تم غمر العينات القطنية بالمعلق لمدة نصف ساعة ومن ثم تمرير العينات على آلة العصر ومن ثم تجفيف العينات على الدرجة ($80^{\circ}C$) لمدة 10 دقيقة ومن ثم تم تعتيق العينات عند الدرجة ($110^{\circ}C$) لمدة 10 دقائق .

6-4- تعديل القماش القطني المعالج بأوكسيد الزنك بمادة منخفضة الطاقة السطحية

كارهة للماء بطريقة الغمر:

تم تحضير تراكيز مختلفة من حمض الشمع (% 0.5-1-3-5-7) بإذابة حمض الشمع بالإيثانول . تم غمر العينات القطنية المعالجة بأوكسيد الزنك وعينات قطنية غير معالجة في محاليل حمض الشمع المحضرة لمدة 10 دقائق بعدها تمرير العينات على آلة العصر وأخيراً تجفيف العينات بدرجة حرارة الغرفة .

6-5- توصيف أكسيد الزنك باستخدام الأشعة تحت الحمراء FT-IR

اجري الاختبار باستخدام جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR-4100) من شركة Jasco اليابانية. مجال المسح ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) .

6-6- توصيف لأوكسيد الزنك المحضر والعينات المعالجة بأوكسيد الزنك النانوي باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM):

تم توصيف أوكسيد الزنك الذي تم تحضيره وعينات القماش القطني المعالج بأوكسيد الزنك باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope (SEM)) في هيئة الطاقة الذرية بدمشق .

وتقوم فكرة عمل المجهر الالكتروني على استخدام حزمة من الالكترونات عالية الطاقة وذات طول موجي قصير جداً تصطدم عمودياً بسطح العينة ومن ثم يتم جمع الإشارات المنعكسة والصادرة عن العينة باستخدام الكاشف Detector وبعد ذلك يتم معالجة هذه الإشارات ليتم إظهارها كصور .

6-7- اختبار قياس زاوية تماس القطرة مع سطح القماش (contact angle):

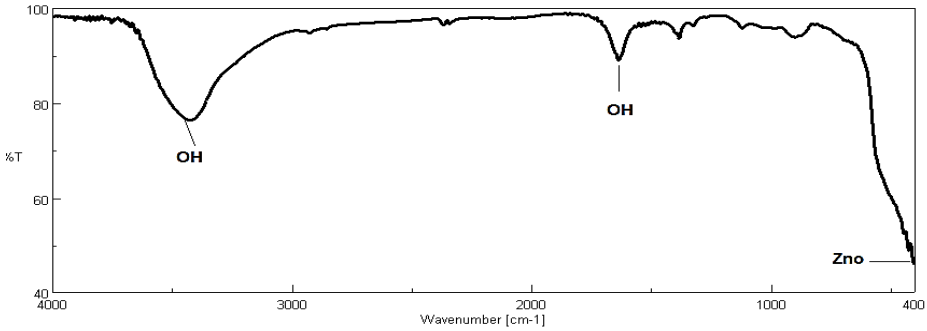
زاوية تماس قطرة الماء هي إحدى الطرق الشائعة لقياس قابلية سطح أو مادة لتبلل . يتم من خلال هذا الاختبار توصيف فيما إذا كان القماش المعالج فائق الكره للماء بحيث يجب أن يكون قياس زاوية تماس القطرة مع السطح الصلب أكبر من (150°).

تم الاختبار حسب المواصفة الصينية (GB/T30693-2014) بإسقاط قطرة من الماء على سطح القماش الجاف ومن ثم تم تصوير القطرة على سطح القماش باستخدام كاميرا موبايل نوع (Samsung Galaxy grand prime) بدقة (8 M pixel) (Drop) ومن ثم معالجة الصور باستخدام برنامج ImageJ باستخدام الدالة (analysis- LB-ADSA) تم اجراء ثلاث قياسات لكل عينة وأخذ المتوسط الحسابي .

7- النتائج والمناقشة :

7-1- مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تم اجراء الاختبار لتحديد بنية المركب المحضر . تظهر قمم امتصاص الاشعة تحت الحمراء للأكاسيد المعدنية في منطقة بصمة الاصبع (Fingerprint Region) أي في المجال ما تحت (1000 cm). يوضح الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء لأوكسيد الزنك المحضر

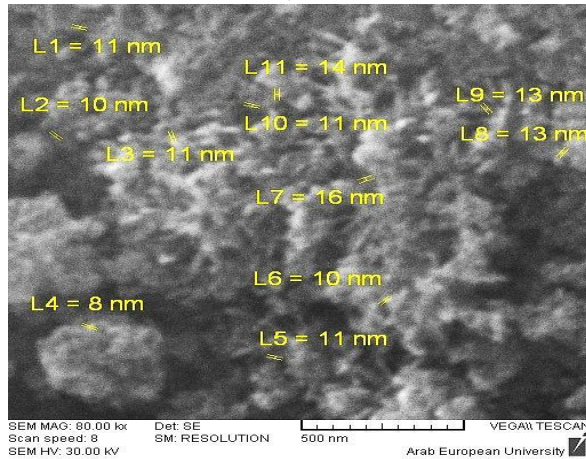


الشكل (2) طيف الاشعة تحت الحمراء لأوكسيد الزنك المحضر

يظهر من الشكل قمة امتصاص قوية للرابطة (Zn-O) بالقرب من (430 cm^{-1}) اما القمم (1636 cm^{-1}) و (3430 cm^{-1}) تشير الى وجود شوارد الهيدروكسيل الموجودة على سطح أوكسيد الزنك ووفقا لمقارنة النتائج مع الدراسات السابقة [10,11,12] فقد تبين أن هذه القمم الموجودة هي القيم المميزة لأوكسيد الزنك النانوي.

7-2- المجهر الالكتروني الماسح:

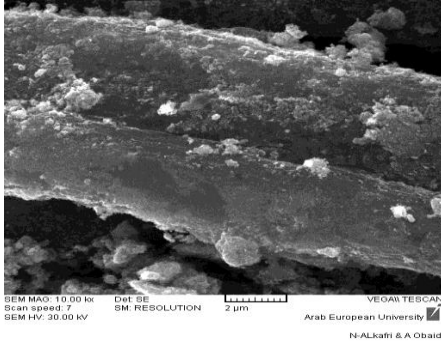
تبين صور المجهر الالكتروني لأوكسيد الزنك المحضر بأن جزيئاته على شكل حبيبات بأقطار تتراوح بين (8-16 nm) موضحة في الشكل (3)



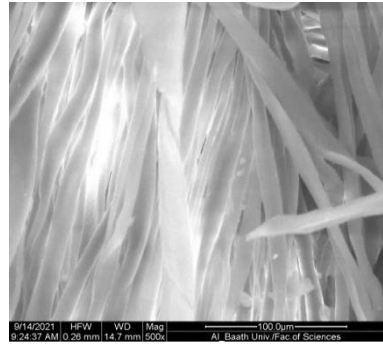
الشكل (3) يبين صور المجهر الالكتروني لأوكسيد الزنك المحضر

تصنيع وتوصيف قماش قطني فانق الكره للماء باستخدام أوكسيد الزنك النانوي وحمض الشمع

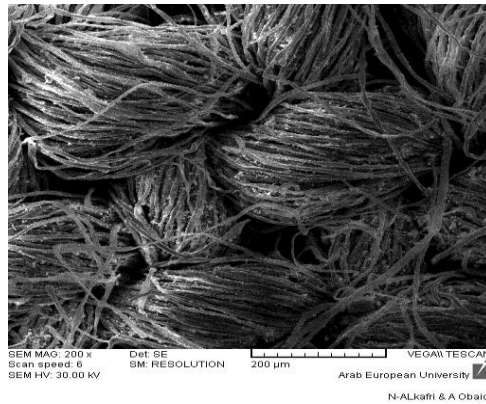
كما تبين صور المجهر الالكتروني بأن ألياف النسيج القطني غير المعالج ذات سطح أملس الشكل (a-4) أما بعد المعالجة بأوكسيد الزنك الشكل (b-4) يصبح سطح الألياف خشناً بسبب ترسب جزيئات أوكسيد الزنك النانوي عليها . يلاحظ من الشكل (c-4) أنه تم الاحتفاظ بالفراغات الموجودة في هيكل النسيج بين خيوط السداء والحدف مما يسمح بمرور الهواء أي أن القماش المعالج مازال نفوذاً للهواء .



(b)



(a)



(c)

الشكل (4) صور المجهر الالكتروني الماسح لعينات النسيج (a) غير المعالج (b-c) المعالج أوكسيد الزنك

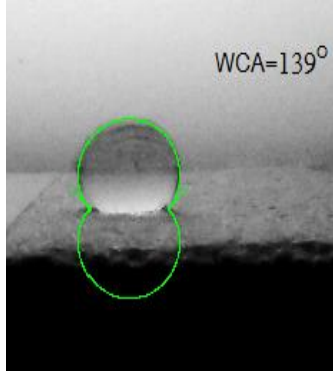
7-3- اختبار زاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش وقابلية البلل :

- عند وضع قطرة الماء على سطح القماش القطني غير المعالج , انتشرت القطرة وتم ترطيب السطح بالكامل بحيث لا يمكن قياس زاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش, وبالتالي يمكن اعتبار القماش القطني فائق المحبة للماء لأن ($WCA < 10^{\circ}$) .

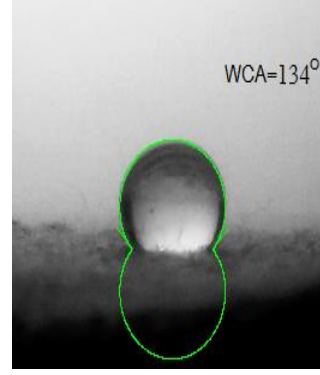
- على الرغم من أن سطح القماش القطني خشن بسبب بنية النسيج الا أن تعديل السطح بحمض الشمع فقط أدى إلى زيادة زاوية التماس الى ($WCA = 134^{\circ}$) فقط و ولكنها غير كافية للحصول على خاصية فائق الكره للماء. الشكل (5-a) .

- أدى ترسيب أوكسيد الزنك على القماش للحصول على خشونة نانوية على سطح الالياف وازدادت زاوية التماس الى ($WCA = 139^{\circ}$) ولكن تتناقص زاوية التماس تدريجياً لتصبح قطرة الماء اكثر التصاقاً بسطح القماش يعود السبب في ذلك إلى أن قطرة الماء يمكن أن تتفاعل مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح أوكسيد الزنك . الشكل (5-b) .

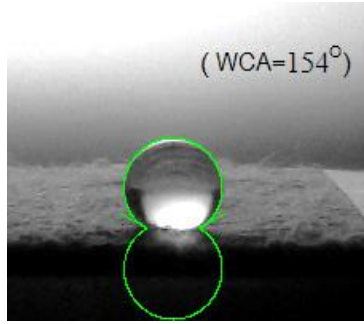
-زادت زاوية تماس قطرة الماء مع السطح بشكل كبير ($WCA = 154^{\circ}$) بعد ترسيب جزيئات أوكسيد الزنك ومن ثم تعديل السطح بحمض الشمع (هنا تتفاعل مجموعة الكربوكسيل الموجودة في حمض الشمع مع مجموعات الهيدروكسيل الموجودة على سطح أوكسيد الزنك لتشكل رابطة أحادية من سيترات الزنك ذات الذيل الكارهة للماء موجهة بشكل عمودي على السطح. الشكل (5-c) .



b



a



c

الشكل (5) صور لزاوية تماس قطرة الماء مع سطح القماش المعالج (a) حمض الشمع

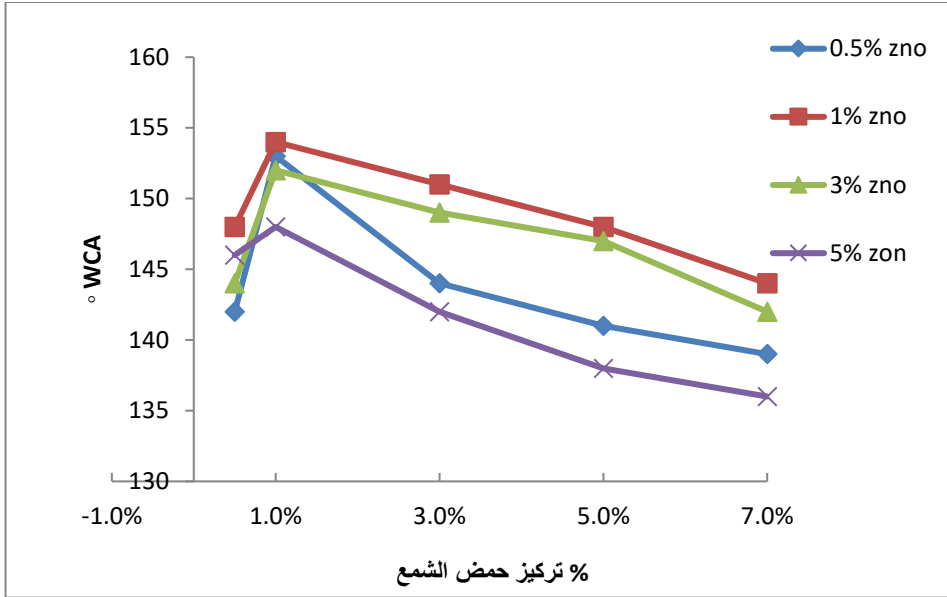
(b) أوكسيد الزنك (c) أوكسيد الزنك + حمض الشمع

- يبين الجدول (1) نتائج قياس زاوية تماس القطرة (WCA) لكل العينات المعالجة

بتركيز مختلفة من أوكسيد الزنك ومعدلة بتركيز مختلفة من حمض الشمع :

الجدول (1) نتائج قياس زاوية تماس القطرة (CA)

7	5	3	1	0.5	تركيز حمض الشمع % (SA)
139	141	144	153	143	CA ^o 0.5 %zno
144	148	151	154	148	CA ^o 1 %zno
142	147	149	152	144	CA ^o 3 %zno
136	138	142	148	146	CA ^o 5 %zno



الشكل (6) مخطط يبين تأثير تركيز حمض الشمع على قياس زاوية تماس قطرة الماء .

الشكل (6) يمثل تأثير تغير تركيز حمض الشمع على قياس زاوية تماس قطرة الماء مع السطح (WCA) للعينات المعالجة بأوكسيد الزنك . من خلال المخطط البياني يلاحظ :

- أعلى قيم ل (WCA) كانت عند تركيز (1%) من حمض الشمع عند التراكيز المختلفة من أوكسيد الزنك (0.5-5%) وتم الحصول على خاصية فائق الكره للماء عند هذا التركيز لجميع العينات المعالجة .

- أعلى قيمة لزاوية التماس ($WCA = 154^{\circ}$) للينة المعالجة بأوكسيد الزنك بتركيز (1%) ومعدلة بحمض الشمع بتركيز (1%).

_ كلما زاد تركيز حمض الشمع تتناقص زاوية تماس القطرة بعد تركيز (1%) ويعود السبب إلى أن زيادة تركيز حمض الشمع يقلل من خشونة السطح حيث يشكل طبقة سميكة على السطح, كما أنه يؤدي لزيادة مجموعات كربوكسيل (المحبة للماء) فائضة على سطح أوكسيد الزنك وبالتالي تعديل في الطاقة السطحية مجددا .

8- الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحويل سطح نسيج قطني من سطح محب للماء إلى سطح فائق الكره للماء من خلال عملية بسيطة وآمنة على الشكل التالي:

تحضير أوكسيد الزنك النانوي ومن ثم تم غمر القماش في محلول معلق من أوكسيد الزنك لاكساب سطح القماش خشونة مناسبة ومن ثم تعديل الطاقة السطحية باستخدام حمض الشمع كمادة خافضة للطاقة السطحية مما أدى إلى زيادة زاوية تماس القطرة بمقدار ($WCA = 154^\circ$). ومن خلال التجارب وجد أن كلتا الخطوتين (إكساب خشونة للسطح وتعديل الطاقة السطحية) لا غنى عنهما معاً للحصول على سطح فائق الكره للماء .

9- المقترحات:

1- يقترح تعديل أوكسيد الزنك بحمض الشمع ومن ثم تطبيقه على القماش بحوض واحد.

2- إجراء اختبارات لثبات المعالجة وديمومتها كاختبار الثابتية تجاه الاحتكاك واختبار الثباتية تجاه الغسيل واختبارات متانة الشد ومقاومة التمزق لدراسة تأثير المعالجة بأوكسيد الزنك على خصائص القماش .

3- إجراء اختبارات الخاصة باستخدام القماش المعالج كأقمشة ذاتية التنظيف أو كأغشية لفصل الزيت عن الماء .

المراجع

- 1- Khodaei, M. (2019). Introductory Chapter, Super hydrophobic Surfaces-Introduction and Applications, In *Super hydrophobic Surfaces-Fabrications to Practical Applications*. In tech Open.
- 2- Manoharan, K., & Bhattacharya, S. (2019), Super hydrophobic surfaces review Functional application, fabrication techniques and limitations, *Journal of Micromanufacturing*, 2(1), 59-78.
- 3- Wang, Z. (2008). Understanding and controlling wetting phenomena at the micro / nano scale. Rensselaer Polytechnic Institute.
- 4- Liu, H., Gao, S. W., Cai, J. S., He, C. L., Mao, J. J., Zhu, T. X., ... & Lai, Y. K. (2016), Recent progress in fabrication and applications of super hydrophobic coating on cellulose-based substrates, *Materials*, 9(3), 124.
- 5- Ismail, W. N. W. (2016), Sol-gel technology for innovative fabric finishing review, *Journal of sol-gel science and technology*, 78(3), 698-707.
- 6- Savi, B. M., Rodrigues, L., Uggioni, E., & Bernardin, A. M. (2011). Synthesis of ZnO nanoparticles by Sol-Gel processing.
- 7- Gurav, A. B., Latthe, S. S., Vhatkar, R. S., Lee, J. G., Kim, D. Y., Park, J. J., & Yoon, S. S. (2014). Superhydrophobic surface decorated with vertical ZnO nanorods modified by stearic acid. *Ceramics International*, 40(5), 7151-7160.
- 8- Zhu, T., Li, S., Huang, J., Mihailiasa, M., & Lai, Y. (2017). Rational design of multi-layered superhydrophobic coating on cotton fabrics for UV shielding, self-cleaning and oil-water separation. *Materials & Design*, 134, 342-351.
- 9-He, Y., Wan, M., Wang, Z., Zhang, X., Zhao, Y., & Sun, L. (2019). Fabrication and characterization of degradable and durable

fluoride-free super-hydrophobic cotton fabrics for oil/water separation. *Surface and Coatings Technology*, 378, 125079.

10- Divya, B., Karthikeyan, C., & Rajasimman, M. (2018) Chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and its application of dye decolourization. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14(4), 267-275.

11- Samy, A., El-Sherbiny, A. E., & Menazea, A. A. (2019). Green synthesis of high impact zinc oxide nanoparticles. *Egyptian Journal of Chemistry*, 62(The First International Conference on Molecular Modeling and Spectroscopy 19-22 February, 2019), 29-37.

12- Becheri, A., Dürr, M., Lo Nostro, P., & Baglioni, P. (2008). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(4), 679-689.