

**Republic of Iraq
Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University of Technology
Building and Construction Engineering
Department**



Preparation of Hybrid Materials (ZnO Nanoparticles/MWCNTs) for Self-Healing Coating

**A Thesis Submitted to the Building and Construction Engineering
Department of the University of Technology in Partial Fulfillment of
the Requirements of the Degree of Master of Science in Environmental
Engineering**

By:

Hayder Ali Mohammed

B.Sc. Environmental Engineering/ 2014

Supervised By:

Prof. Dr. Riyadh Hassan Al-Anbari* *Prof. Dr. Adawiya Jumaa Haider

May 2016 Jamady al-awla-1437

اسم الباحث: حيدر علي محمد

عنوان الأطروحة:

تحضير مواد هجينة (جسيمات اوكسيد الخارصين النانوية على انابيب الكربون النانوية

المتعددت الجدران) كطلاءات ذاتية التجدد

الجامعة التكنولوجية / قسم هندسة البناء والانشاءات

الشهادة : ماجستير في الهندسة الصحية والبيئية

التقدير : امتياز

المشرفين: أ.د. رياض حسن الانباري ، أ.د. عدوية جمعة حيدر

تاريخ الاصدار: ايار ٢٠١٦ ، جمهورية العراق

عدد صفحات الأطروحة ١٠٠

الخلاصة

يهدف هذا العمل الى توليف مترابك نانوي (ZnONPs مزخرف MWCNTs) ذو كفاءة عالية لمعالجة الميكروبات في مجال معالجة المياه عند تركيز وزمن تماس واطنان. لاجراء هدف هذا العمل، تم تحضير جسيمات اوكسيد الخارصين النانوية (ZnONPs) باستخدام طريقة الترسيب. ولتوليف جسيمات اوكسيد الخارصين النانوي المزخرفة للكربون النانوي المتعدد الجدران بنسب مختلفة (1:2) و (1:10) wt/wt، توليف انابيب الكربون النانوية متعددة الجدران الخام (raw-MWCNTs) كان الخطوة الاولى لتحضير المترابكات النانوية.

توليف MWCNTs الخام قد انجز باستخدام خليط من احماض قوية (1:98% $3H_2SO_4$) بعد اكمال عملية التوليف، المجاميع الوظيفية المحبة للماء الناتجة استخدمت لمسك ZnONPs المحضر على سطح F-MWCNTs. وقد استخدمت لتحليل raw-MWCNTs و F-MWCNTs و ZnO و MWCNTs و المترابكات النانوية الهجينة مجموعة من اجهزة التحليل مثل جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) و حيود الاشعة السينية (XRD) و جهد زيتا و مطياف الاشعة فوق البنفسجية المرئية و المجهر الالكتروني الماسح (SEM). نتائج اطياف FTIR اظهرت التصاق ناجح للمجاميع الوظيفية (مثل -OH, COOH-) مع بعض التكسرات الهيكلية الى سطح MWCNTs حيث تلعبان دور مهم في تسهيل ترسيخ ZnONPs على سطح MWCNTs وجعل MWCNTs قابل للذوبان في معظم المذيبات. نتائج مقياس الطيف الضوئي UV-Vis اكدت اختزال ايونات Zn^{2+} بتقنية الترسيب الكيميائي وتشكل ZnONPs بمستوى عالي من النقاوة حيث يمكن ان يعمل كماص لضوء UV لاطوال موجية اقصر من 360 nm.

أما نتائج XRD و FTIR اشارت الى عدم تمزق هيكلية MWCNTs بعد التوظيف و التهجين. الى جانب ذلك، نتائج حيود الاشعة السينية اكدت ان ZnONPs قد حضر بنجاح مع هيكل wurtzite سداسي الوجة و ممسك على سطح MWCNTs المعدل بقوة نتيجة التفاعل الالكتروستاتيكي بين Zn^{2+} و المجاميع الوظيفية. قابلية انتشار (ZnONPs/F-MWCNT) المتراكبات النانوية تم تحديدها بقياس جهد زيتا و قد وجد انه الهجائن اظهرت اسقرارية واطئة (حالة كارهه للماء) بالمقارنة مع F-MWCNTs الذي اظهر اسقرارية عالية (حالة محبة للماء). نتائج تحليل SEM اوضحت نجاح توليف المتراكبات النانوية بدون تراكم ZnONPs على سطح MWCNTs. كذلك، معدل قطر ZnONPs قد خمن باستخدام SEM ليكون اقل من 50 nm. النتائج الاخيرة مشجعة لاستخدام الهجائن في معالجة المياه.

في الجزء الاخير من هذه الرسالة، الفاعلية المضادة للميكروبات لكل من MWCNTs الخام، F-MWCNTs، و (ZnONPs/F-MWCNT) المتراكبات النانوية قد حددت ضد الاشريكية القولونية. هذا العمل تضمن تأثيرات التركيز، زمن التماس و ضوء UV على الفاعلية المضادة للميكروبات للمتراكبات النانوية الهجينة. تم استنتاج انه الفاعلية المضادة للميكروبات تتناسب طرديا مع زمن التماس و تأثير ضوء الاشعة فوق البنفسجية UV و التركيز. لكنها تتناسب عكسيا مع محتوى ZnONPs في المتراكبات النانوية ذلك يعني انه F-MWCNTs وفر دعم كافي لاوكسيد الخارصين ولم يعيق فاعليته في ابادء الجراثيم عند المحتوى الواطئ. فاعلية ZnONPs في ابادء الجراثيم تمثلت بتحرر الشواغر الاوكسجينية (ROS) لوجود ضوء UV من المحيط او ضوء UV المستخدم. وقد وجد انه MWNT يعمل كمادة مازة للبكتريا، مسبب ابطاء النمو الميكروبي و اثر على حيوية الخلايا، بينما، فاعلية المتراكبات النانوية (ZnONPs/F-MWCNT) في ابادء الجراثيم ناتجة من تولد (ROS). (ROS) المتولدة سببت تمزق في الجدار الخلوي البكتيري، اضعاف و تقلص في الخلية، تسرب محتويات الخلية و الموت. النسبة المئوية للانخفاض *E. coli* الباقية على قيد الحياة في المحلول نتيجة المعاملة لثلاث ساعات بتركيز 0.2 mg/ml لكل من MWCNTs الخام، F-MWCNTs، (1) MWCNTs / (10) ZnONPs و (1) ZnONPs / (2) MWCNTs كانت 49 %، 30 %، 2.3 % و 0.2 %، على التوالي. وقد وجد انه الهجين المحمل بنسبة واطئة من اوكسيد الخارصين يمتلك اقوى فاعلية مضادة للبكتريا وذلك لحدوث عملية الاكسدة المتقدمة المتمثلة بتحرر الشواغر الاوكسجينية (ROS) وكذلك لصغر حجم جسيمات اوكسيد الخارصين.

الكلمات الدالة:

العوامل المرضية، كاربون نانو تيوب، اوكسيد الخارصين، الفاعلية المضادة للجراثيم، المتراكبات النانوية

Researcher Name: Hayder Ali Mohammed

Thesis Title:

**Preparation of Hybrid Materials (ZnO Nanoparticles/MWCNTs)
for Self-Healing Coating**

University of Technology

Building and Constructer Engineering Department

Certificate: M.Sc. (master in sanitary and environmental engineering)

Grade: DISTINCTION

Supervisor: Prof. Dr. Riyad H. Al-Anbari , Prof. Dr. Adawiya J. Haider

May 2016, 100 pp., Iraq

Abstract

This work aims to synthesis nanocomposite (zinc oxide nanoparticles decorated multi walled carbon nanotube) with high efficiency for microbial remediation in water treatment field at low concentration and contact time. To achieve the aim of this work ZnONPs was prepared using precipitation method, and to synthesis ZnONPs decorated MWCNTs with two different percentage (10/1) and (2/1) wt/wt, functionalization of raw MWCNTs was the first step to prepare the nanocomposites.

The functionalization of the raw MWCNTs was carried out with mixture of strong acids ($3\text{H}_2\text{SO}_4$ 98%:1 HNO_3 65%). After the completion of the functionalization process, the produced hydrophilic functional groups utilized to capture the prepared ZnONPs on the surface of F-MWCNTs. Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray diffraction (XRD), Zeta potential, UV-Vis spectrophotometer and Scanning Electron Microscope (SEM) were used for characterizing the raw-MWNT, the F-MWNT, the prepared ZnO and the synthesized (ZnONPs/F-MWCNT) nanocomposites. The results of FTIR spectra show successfully attachments of hydrophilic groups (like -OH, COOH) with some structural defects to MWCNTs surface which play an important role in facilitating

the embedding ZnONPs on the surface of MWCNTs and making MWCNTs soluble in almost all solvents. The results of UV-Vis spectrophotometer confirmed the reduction of Zn^{2+} ions by chemical precipitation technique and formation of ZnONPs with high level of purity which can act as UV light absorber for wavelengths shorter than 360 nm.

The results of XRD and FTIR indicate that the structure of MWCNTs was not ruptured after functionalization and hybridization. Beside, XRD results confirmed that ZnONPs was successfully prepared with hexagonal wurtzite structure and strongly adhered to the modified surface MWCNTs due to the electrostatic interaction between Zn^{2+} and the functional groups. The dispersion stability of ZnONPs/F-MWCNT nanocomposites was determined by measuring their zeta potential and it's found that hybrids show low stability (hydrophobic state) as compared with F-MWCNTs that show high stability (hydrophilic state). The results of SEM analysis demonstrate the success of synthesis nanocomposites without aggregation of ZnONPs on the surface of the MWCNTs. Also, the average diameter of ZnONPs was estimated by SEM to be less than 50 nm. The last results encourage the use of hybrids in water treatment field.

In the final section of this thesis, antimicrobial activity of raw MWCNTs, F-MWCNTs and (ZnONPs/F-MWCNT) nanocomposites were determined against *Escherichia coli*. This work included the effects of concentration, contact time and UV light upon the antimicrobial activity of the hybrid nanocomposites. It was concluded that the antimicrobial activity directly proportional to contact time, UV light effect and concentration, But, it was inversely proportional to ZnONPs content in the nanocomposites that means F-MWCNTs provides an adequate support of the zinc oxide and does not hamper its bactericidal action at low content. The bactericidal action of ZnONPs represented by releasing the Radical Oxygen Species (ROS) due to presence of ambient UV

light or the used UV light. And it was found that MWNT served as an adsorbing material for bacteria, causing slow microbial growth and affected on the vitality of the cells, while, the bactericidal action of (ZnONPs/F-MWCNT) nanocomposites result from generation of (ROS). The generated (ROS) caused disruption to the bacterium cell wall, weakening and shrinkage in the cell, leakage of intracellular substances and death. The significant reduction percentage of *E. coli* survival in solution as a result of treatment for three hours with 0.2 mg/ml of raw-MWCNTs, F-MWCNTs, (10) ZnONPs/ (1) MWCNTs wt/wt and (2) ZnONPs/ (1) MWCNTs wt/wt were 49 %, 30 %, 2.3 % and 0.2 %, respectively. The powerful antibacterial activity was achieved by the hybrid that loaded with low concentration of ZnO due to the advanced oxidation that resulted from generation of (ROS) and miniature size of ZnONPs.

Keywords:

Pathogens, carbon nanotubes (CNTs), ZnO, nanocomposites, antibacterial activity