

ZnO/Kitosan Hibrit Nano Geçirgen Mikroküreciklerin Ultrasonik Fabrikasyonu

Özlem ÜNLÜ^{1*}, Mecit AKSU¹

¹Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Düzce.

*Sorumlu yazar e-posta: ozlemilkin@duzce.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1818-6646>
mecitaksu@duzce.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-9405-1217>

Geliş Tarihi: 17.06.2022

Kabul Tarihi: 10.08.2022

Öz

Sonokimyasal reaksiyonlarda, sıvıdaki ultrasonik dalgaların ve kabarcıkların etkileşimi, kimyasal aktivitenin başlaması veya artması gibi birçok olaya neden olabilir. Nano malzemelerin sentezinde akustik kaviteasyon sırasında oluşan H ve OH radikalleri bir çok yükseltgenme ve indirgemeleri tetikler. Bu çalışmada, sonokimyasal oluşum ile katalitik ve biyomateryal çekirdek/kabuk morfolojisinin sentezi ve ultrasonik dalga yoğunluğunun biyomalzeme boyutuna etkisi araştırılmıştır. Çekirdek kabuk morfolojisine sahip mikrokürecikler hazırlamak için yeni bir tek adımlı ultrasonik yöntem geliştirildi. Mikroküreciklerin boyutunu ve morfolojisini belirlemek için optik mikroskop, Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı. Yüzey morfolojisi, Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak yeniden incelendi. Sonikasyon süresi 18 dk olarak ayarlandığında istenen mikrokürecikler elde edildi. Mikroküreciklerin kabuğu biyolojik olarak parçalanabilen kitosandır ve çekirdek ZnO nanoparçacıklarıdır. Çekirdek kabuk morfolojisine sahip mikroküreciklerin sentezi için geliştirilen reaksiyon yöntemi hızlı ve düşük maliyetlidir.

Anahtar kelimeler

Kitosan; Sonokimya;
Çinko oksit; Nano-
geçirgen mikrokürecik

Ultrasonic Fabrication Of ZnO/Chitosan Nano Permeable Microspheres

Abstract

In sonochemical reactions, the interaction of ultrasonic waves and bubbles in liquid phase can initiate or increase chemical activity. In the synthesis of nanomaterials, H and OH radicals formed during acoustic cavitation are triggered a lot of oxidation and reductions. In the present study, the synthesis of sonochemical formation and catalytic and biomaterial core/shell morphology and the effect of ultrasonic waves intensity on biomaterial size were investigated. A new one-step ultrasonic method was fabricated to prepare microspheres with core shell morphology. Optical microscope, Scanning Electron microscope (SEM) were used to determine the size and morphology of the microspheres. Surface morphology was examined using Atomic Force Microscopy (AFM). The desired microspheres were obtained when the sonication time was set to 18 min. The shell of the microspheres is biodegradable chitosan, and the core is ZnO nanoparticles. The reaction method developed for the synthesis of microspheres with core shell morphology is fast and low cost.

Keywords

Chitosan;
Sonochemistry; Zinc
oxide; Nano-
permeable
microspheres

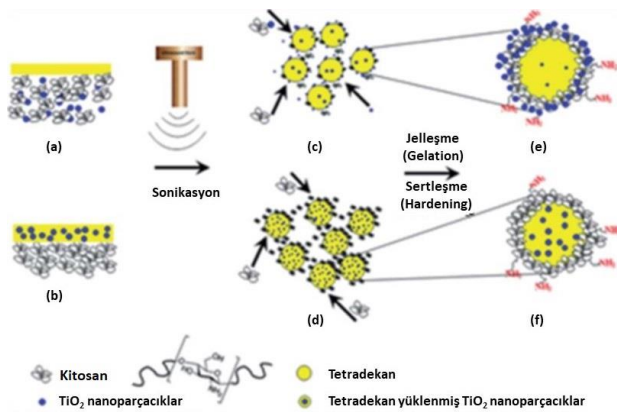
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Çözelti fazında yüksek frekanslı ses dalgalarının oluşturduğu akustik kaviteasyon ile meydana gelen sonokimyasal reaksiyonlar her geçen gün daha da önem kazanmaktadır (Hiremath *et al.* 2020, Savun-Hekimoğlu 2020, Walton 2002). Yüksek yoğunluklu ses dalgaları ile damlacıkların sıvı içinde oluşması, büyümesi ve ani bozunması süreci olan akustik kaviteasyon 1980 yılından beri araştırmacılar

tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır (Neppiras 1980, Suslick 1990). Nano malzemelerin sulu veya susuz bir ortamda sentezlenmesinde çekirdek-kabuk morfolojisine sahip mikrokürecikler, biyomedikal, kataliz ve gıda endüstrisinde kullanılabilirliği açısından dikkat çekmektedir (Zhang *et al.* 2011, Zhou *et al.* 2015). Doğal ve ucuz bir kopolimer olan kitosan biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda büyük potansiyele sahiptir (Illum

1998, Kumar *et al.* 2004, Mini *et al.* 2016, Panos *et al.* 2008, Varshosaz 2007). Kitosanın yapısal özellikleri, kolay çözünmesine, çözelti pH'ının bir fonksiyonu olarak kontrollü çökelmeye ve basit yapısal ve kimyasal değişikliklere izin vermektedir (Colombo *et al.* 2017). Özellikle kitosan yapısı içinde bulunan serbest amino fonksiyonel grupları, biyopolimere asidik çözeltilerde pozitif bir yük verir ve birçok negatif yüklü malzemeye ve yüzeye bağlanmasına olanak sağlar (Zhou *et al.* 2015). Kitosan mikroküreler elde etmek için geliştirilen bir çok farklı metot olmasına rağmen, kitosanın zayıf mekanik mukavemeti nedeniyle mikroküre eldesi hayli zorlu bir konudur (Filipović-Grčić *et al.* 2000, He *et al.* 1999, Perugini *et al.* 2000, Xu *et al.* 2009, Zubieta *et al.* 2008). Bu nedenle, kitosan mikrokürelerin mekanik mukavemeti, stabilitesi ve yüzey işlevselliğini sağlamak için kitosan kabuğunun metal veya metal oksit kullanılarak modifikasyonu büyük ilgi görmektedir (Babgi *et al.* 2016, Baxter *et al.* 2009, Yusof *et al.* 2016, Zhao *et al.* 2011, Zhou *et al.* 2015). Daha önceki çalışmamızda, yüksek yoğunlukta ultra ses kullanmak suretiyle kitosan-TiO₂ hibrit mikrokürecikler elde edilmiş ve bu yaklaşım kullanılarak nano geçirgen mikrokürecikler üretilmiştir (Zhou *et al.* 2015). Oyuk kitosan-TiO₂ mikrokürecikler, etkili basit ve ucuz bir metot ile elde edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. TiO₂ yüklenmiş kitosan mikroküreciklerin oluşumunun muhtemel mekanizması a) TiO₂ dağılmış sulu kitosan çözeltisine tetradekan katman b) sulu kitosan çözeltisi üzerine dağılmış tetradekanda yayılmış TiO₂ c) Ultrasonik olarak damlacıkların TiO₂/kitosana kaplanması d) kitosan ile kaplanmış TiO₂ yüklenmiş tetradekan damlacıkları e) mikroküreciklerin kitosan

kabuğuna TiO₂ yüklenmesi ve (f) kitosan mikroküreciklerin içine TiO₂ yüklenmesi (Zhou *et al.* 2015).

Literatürde farklı metotlar (Babgi *et al.* 2016, Genc *et al.* 2016, Ghows and Entezari 2012, Mini *et al.* 2016, Pandiselvi and Thambidurai 2014, Wang *et al.* 2016, Xiao *et al.* 2016, Yusof *et al.* 2016, Zhou *et al.* 2015, Zou *et al.* 2016) ile çekirdek-kabuk morfolojisinde sentezlenmiş nano kompozitler yada biyomalzemeler bulunmaktadır, ZnO/kitosan/polivinil alkol (Shukla *et al.* 2012, 2013) oyuk ZnO glukoz biyosensörü olarak, hidrojen peroksit biyosensörü olarak ZnO sentezlenmiştir (Liu, Xu, and Wu 2011) ancak, sonokimyasal olarak kitosan-ZnO kompozit malzemenin tek basamaklı bir yöntem ile sentezine ait bilgi bulunamamıştır. Bu nedenle önerilen çalışma özgün değere sahiptir. Oluşturulan nano yada mikro biyomalzeme olarak oyuk küreciklerin ilaç salınımı için kullanılma ihtimali bulunmaktadır. Bu çalışmada ise daha önceki çalışmamızın devamı olarak antifungal ZnO, metal oksit olarak kullanılmış ve çalışma genişletilmiştir. Daha önceki çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlara göre damlacıkların oluşumu ve büyümesini kontrol altına almayı hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

%0,2 (w/v) kitosan, seyreltik asetik asit (pH 5) içerisinde çözüldü. Kitosan çözeltisi içerisine ZnO (%5 w) ilave edildi ve 15 dk süre ile ultrasonik banyoda sonike edildi. Hidrofobik ZnO elde etmek amacıyla ZnO parçacıkları hekzan içerisinde 20 dk sonike edildi ve bir gece muhafaza edildi. Sonra, hekzan buharlaştırıldı. Ön muameleye tabi tutulmuş olan ZnO tetradekan içerisinde disperse edildi (20 dk sonikasyon banyosunda). Kabuklaşma işleminin başarısını görebilmek için nil kırmızısı içeren tetradekan şahit organik sıvı olarak kullanıldı. ZnO'ce zengin-kitosan kabuklaşmış mikrokürecikler 50 mL tetradekanı kitosan/ZnO karışımı üzerine katmanlayarak sonike edildi, böylece ZnO'ca zengin çekirdek üretildi. Daha önce hazırlanmış olan numune üzerine NaOH çözeltisi eklendi ve bir gece karıştırıldı. Numune saf su ile 5 kez yıkandı ve sulu çözeltide saklandı (pH 7). Yıkama işlemi, sonike edilmiş emülsiyonun ayırma hunisi içerisinde birkaç saat tutulması ile mikroküreciklerin kısmen daha

düşük yoğunluk nedeniyle yüzeye çıkması ile gerçekleştirildi.

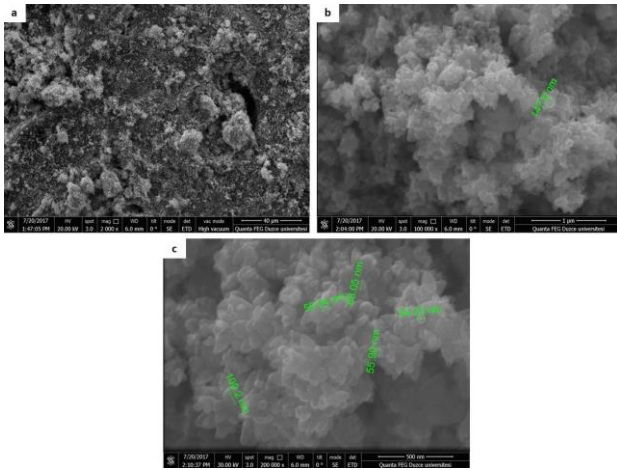
Ayırma hunisinde alt kısmın akıtılması ve üst yüzeyde kalan köpüksü kısmın üzerine ise tekrar saf su ilavesi ve çalkalanması ile yıkama işlemi devam ettirildi. 450°C de kalsine edilmek suretiyle organik kısmın buharlaşması ile çinko oksit elde edildi.

3. Bulgular

Mikroküreciklerin ebatlarını ve morfolojisini belirlemek için Optik mikroskop ve SEM görüntüleri kullanıldı. Atomik kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanılarak yüzey morfolojisi tekrar incelendi. Bu amaçla tetradekanın kitosan/ZnO karışımı üzerine katmanlayarak sonike edildiği aşamada sonikasyon süresi değiştirildi ve bu değişikliğin oluşturduğu farklılıklar incelendi.

3.1. SEM Analizi

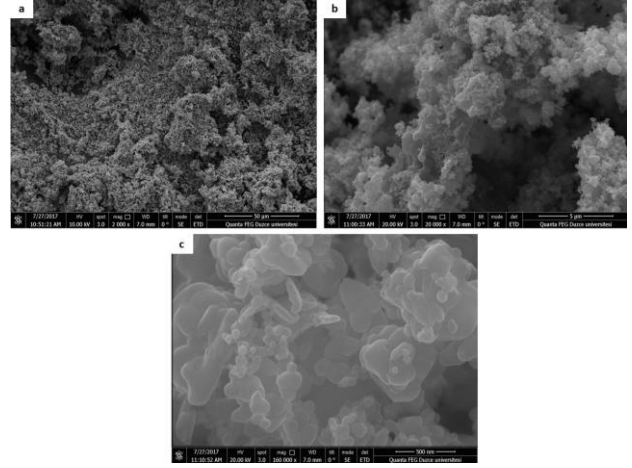
Tetradekanın kitosan/ZnO karışımı üzerine katmanlayarak 30 saniye sonikasyona maruz bırakılan kitosan/ZnO yapılarının SEM görüntüleri farklı ölçeklerde görüntülenerek Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2. Sonikasyon süresi 30s olan ZnO’in SEM görüntüsü a) ölçek 40µm, b) ölçek 1µm, c) ölçek 500nm.

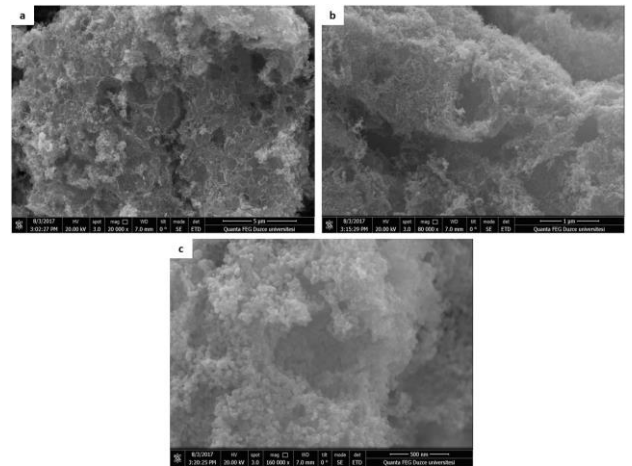
Sonikasyon süresininin 30 saniye olduğu resimlerde numunelerin nano boyutta olduğunu (Şekil 2.b-Şekil 2.c) ve aglomerasyon halinde olduğunu göstermektedir. Sonikasyon süresi 12 dk olduğunda alınan resimler Şekil 3’te verilmiştir. Numunenin homojen morfolojide olduğu gözlenmektedir ve yer yer mikro ölçekte bazı oyukların oluşmaya başladığı görülmektedir. Mikro ölçekte oyukların teşekkülünü

daha yakından görebilmek mümkündür (Şekil 3.b). Yer yer nano ve mikro ölçekte ZnO’in katmanlar halinde belirli bir geometrik şekilde olmayan halde katmanlar halinde agglomerasyona tabi oldukları görülmektedir (Şekil 3.c).



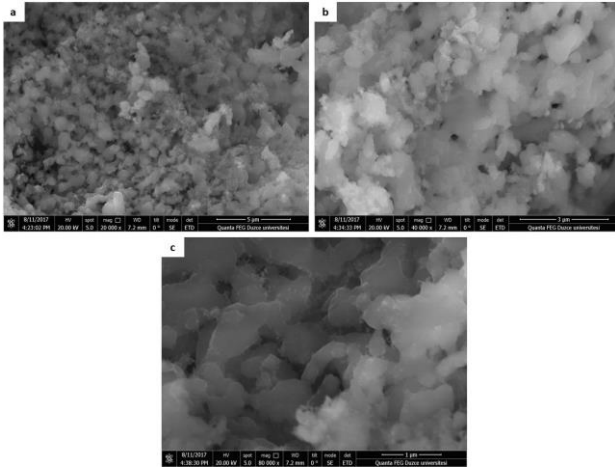
Şekil 3. Sonikasyon süresi 12 dk olan ZnO’in SEM görüntüsü a) ölçek 50µm, b) ölçek 5µm, c) ölçek 500nm.

Sonikasyon süresininin 18 dk olduğu örneklerin SEM görüntüleri Şekil 4’te verilmektedir. Numunenin heterojen morfolojide olduğu görülmektedir. Numune gözenekli bir yapıdadır. Yer yer mikro ölçekte oyukların oluştuğu ve bu oyukların daha önceki deneylere nazaran daha belirgin oldukları gözlenmektedir (Şekil 4.a). Aynı deneyde alınan resimde ölçeğin 1µm olması halinde geçirgen yapının daha ayrıntılı görüldüğüne şahit olunmaktadır (Şekil 4.b).

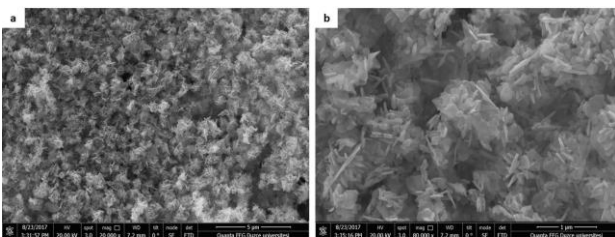


Şekil 4. Sonikasyon süresi 18 dk olan ZnO’in SEM görüntüsü a) ölçek 5µm, b) ölçek 1µm, c) ölçek 500nm.

Sonikasyon süresinin 24 dk olduğu SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Numune agglomerasyona tabidir. Homojen morfolojide olmasına rağmen herhangi bir oyuk gözlenmemiştir. Söz konusu zaman zarfında uygulanan enerji oyuklarda deformasyona neden olmuştur. Belirgin bir geometrik şekle sahip olamayan yapılar görülmektedir. Sonikasyon süresi 30 dk olan SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde numunenin gayet homojen yapıda ve belirli bir geometrik şekle sahip olmadığı görülmektedir. Uygulanan enerjinin yoğunluğu nedeniyle oyukların tamamen kaybolduğu gözlenmiştir.



Şekil 5. Sonikasyon süresi 24 dk olan ZnO'nin SEM görüntüsü a) ölçek 5µm, b) ölçek 3µm, c) ölçek 1µm.

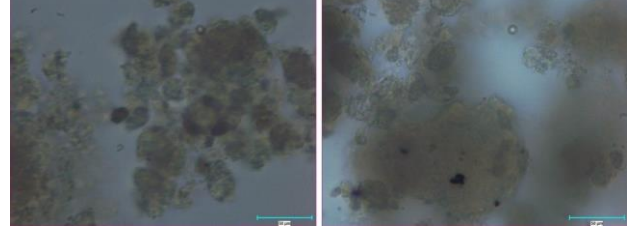


Şekil 6. Sonikasyon süresi 30 dk olan ZnO'nin SEM görüntüsü a) ölçek 5µm, b) ölçek 1µm.

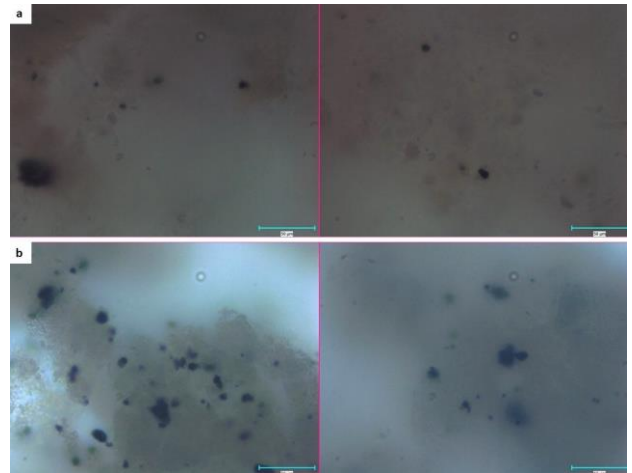
3.2. Optik Mikroskop Analizi

Sonikasyon süresi 18 dk olan ZnO'nin Optik Mikroskobu görüntüsü Şekil 7 de görülmektedir. Optik mikroskobu resimleri alınırken herhangi bir indikatör kullanılmamıştır. Mikro ölçekte küreciklerin oluşumu gözlenmiştir. Sonikasyon süresi 24 dk olan ZnO'nin Optik Mikroskobu görüntüsü Şekil 8.a'da görülmektedir. Yer yer

mikrokürecikler görünmekle beraber görüntüler net değildir. Sonikasyon süresi 30 dk olan ZnO'nin Optik Mikroskobu görüntüsü Şekil 8.b'de görülmektedir. Mikroküreciklerin var olmadığı bunun yerine farklı geometrik şekillerin olduğu gözlenmektedir.



Şekil 7. Sonikasyon süresi 24 dk olan ZnO'nin Optik Mikroskobu görüntüsü



Şekil 8. a) Sonikasyon süresi 24 dk olan ZnO'nin Optik Mikroskobu görüntüsü, b) Sonikasyon süresi 30 dk olan ZnO'nin Optik Mikroskobu görüntüsü

4. Tartışma ve Sonuç

Tetradekan ve ZnO parçacıkları kitosan yüzeyine yerleştirildiğinde çekirdeğinde tetradekan/ZnO olan ve yüzeyde kitosan olan mikrokürecikler meydana gelir. ZnO yüklenmiş kitosan mikroküreciklerinin parçacık büyüklüğü ebatları 3-50 µ aralığındadır. ZnO nano parçacıkları kitosan yüzeyine enkapsüle olmaktadır. Kitosan bir polisakkarittir, kararlı kitosan mikroküreciklerinin oluşması esnasında hidrojen bağı gibi birçok moleküller arası etkileşimler rol oynayabilir. ZnO/kitosan mikrokürecikleri daha sonra 450°C'de kalsine edilmiş ve ZnO mikro kürecikleri elde edilmiştir. Meydana gelmiş olan ZnO mikroküreciklerinin morfolojisi SEM ile incelenmiştir (Şekil 2-6). Sonikasyon süresinin ya da uygulanan enerjinin ZnO mikroküreciklerinin morfolojisi üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla sonikasyon

30s, 12, 18, 24, ve 30 dk olacak şekilde değiştirilmiştir. Alınan SEM resimleri incelendiğinde heterojen morfolojide oldukları görülmüştür. Ayrıca, yer yer nano büyüklüğe varıncaya kadar parçacık büyüklükleri görünmekle beraber mikro yapıda heterojen morfolojide oldukları gözlemlenmiştir. SEM ve optik mikroskobu görüntülerinin gösterdiğine göre mikroküreciklerin tanecik büyüklüğü ortalama olarak 10 µm'dir. Sonikasyon süresinin tanecik büyüklüğü ve morfolojisi üzerine kayda değer bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Kabuk kalınlığına ait yeterli bilgi mevcut değildir. Meydana gelen yapılar için muhtemel oluşum mekanizması Şekil 1'de verilmiştir.

Her ne kadar mikrokürecik oluşumunun incelenmesinde fluoresan indikatör kullanmak yararlı ise de, mikroküreciklerin indikatörsüz olarak gözlenmesi de mümkündür. Çalışmamız da optik mikroskopi ile elde edilen resimler indikatör kullanmaksızın elde edilmiştir (Şekil 7,8). Optik mikroskopi ile elde edilen veriler mikroküreciklerin şekillerini daha belirgin hale getirmiştir.

Optik mikroskopi ve SEM görüntülerinin vermiş olduğu sonuçlara göre mikroküreciklerin oluşumu için optimum şartların sonikasyon süresinin 18 dk olduğu durum olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bu projede Çekirdek kabuk formunda ZnO/kitosan mikrokürecikler elde edilmiştir. Değişik sonikasyon süreleri denenmiş ve 18 dk'nın süre olarak en uygun olduğu saptanmıştır. Hızlı ve ucuz bir reaksiyon yöntemi geliştirilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Düzce Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2016.05.03.517)

5. Kaynaklar

Babgi, B., Zhou, M., Aksu, M., Alghamdi, Y. and Ashokkumar, M. 2016. Initial Growth of Sonochemically Active and Sonoluminescence Bubbles at Various Frequencies. *Ultrasonics Sonochemistry*, **29**, 55–59.

Baxter, J., Bian, Z., Chen, G., Danielson, D., Dresselhaus, M.S., Fedorov, A.G., Fisher, T.S., Jones, C.W., Maginn, E., Kortshagen, U., Manthiram, A., Nozik, A., Rolison, D.R., Sands, T., Shi, L., Sholl, D. and Wu, Y. 2009. Nanoscale Design to Enable the Revolution in

Renewable Energy. *Energy & Environmental Science*, **2**, 6, 559–88.

Colombo, E., Li, W., Bhangu, S.K. and Ashokkumar, M. 2017. Chitosan Microspheres as a Template for TiO₂ and ZnO Microparticles: Studies on Mechanism, Functionalization and Applications in Photocatalysis and H₂S Removal. *RSC Advances*, **7**, **31**, 19373–83.

Filipović-Grčić, J., Voinovich, D., Moneghini, M., Bećirević-Laćan, M., Magarotto, L. and Jalšenjak, I. 2000. Chitosan Microspheres with Hydrocortisone and Hydrocortisone-Hydroxypropyl-Beta-Cyclodextrin Inclusion Complex. *European Journal of Pharmaceutical Sciences: Official Journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*, **9**, **4**, 373–79.

Genc, A. M., Akdeniz, M.V., Ozturk, T. and Kalay, Y.E. 2016. Synthesis of AlNiCo Core/Shell Nanopowders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **417**, 112–16.

Ghows, N. and Entezari, M.H. 2012. Sono-Synthesis of Core-Shell Nanocrystal (CdS/TiO₂) without Surfactant. *Ultrasonics Sonochemistry*, **19**, **5**, 1070–78.

He, P., Davis, S.S. and Illum, L. 1999. Chitosan Microspheres Prepared by Spray Drying. *International Journal of Pharmaceutics*, **187**, **1**, 53–65.

Hiremath, L., Nipun, S., Sruti, O., Kala, N. G. and Aishwarya, B. M. 2020. Sonochemistry: Applications in Biotechnology in Sonochemical Reactions. Edited by Selcan Karakuş. London, IntechOpen, Ch 5, 160.

Illum, L. 1998. Chitosan and Its Use as a Pharmaceutical Excipient. *Pharmaceutical Research*, **15**, **9**, 1326–31.

Liu, C., Xu, J. and Wu, Z. 2011. Direct Electron Transfer and Electrochemical Study of Hemoglobin Immobilized in ZnO Hollow Spheres. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **34**, **8**, 931–38.

Mini, V., Archana, K., Raghu, S., Sharanappa, C. and Devendrappa, H. 2016. Nanostructured Multifunctional Core/Shell Ternary Composite of Polyaniline-Chitosan-Cobalt Oxide: Preparation, Electrical and Optical Properties. *Materials Chemistry and Physics*, **170**, 90–98.

Neppiras, E. A. 1980. Acoustic Cavitation. *Physics Reports*, **61**, **3**, 159–251.

Pandiselvi, K. and Thambidurai S. 2014. Chitosan-ZnO/Polyaniline Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode for Selective Detection of Dopamine. *International Journal of Biological*

- Macromolecules*, **67**, 270–78.
- Panos, I., Acosta, N. and Heras, A. 2008. New Drug Delivery Systems Based on Chitosan. *Current Drug Discovery Technologies*, **5**, **4**, 333–41.
- Perugini, P., Genta, I., Pavanetto, F., Conti, B., Scalia, S., and Baruffini, A. 2000. Study on Glycolic Acid Delivery by Liposomes and Microspheres. *International Journal of Pharmaceutics*, **196**, **1**, 51–61.
- Ravi Kumar, M. N. V., Muzzarelli, R. A. A., Muzzarelli, C., Sashiwa, H. and Domb, A. J. 2004. Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives. *Chemical Reviews*, **104**, **12**, 6017–84.
- Savun-Hekimoğlu, B. 2020. A Review on Sonochemistry and Its Environmental Applications. *Acoustics*, **2**, **4**, 766–75.
- Shukla, S. K., Swapneel R. Deshpande, S.R. and Tiwari, S.A. 2012. Fabrication of a Tunable Glucose Biosensor Based on Zinc Oxide/Chitosan-Graft-Poly(Vinyl Alcohol) Core-Shell Nanocomposite. *Talanta*, **99**, 283–87.
- Shukla, S.K., Mishra, A.K, Arotiba, O.A. and Mamba, B.B. 2013. Chitosan-Based Nanomaterials: A State-of-the-Art Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **59**, 46–58.
- Suslick, K.S. 1990. Sonochemistry. *Science*, **247**, **4949**, 1439–45.
- Varshosaz, J. 2007. The Promise of Chitosan Microspheres in Drug Delivery Systems. *Expert Opinion on Drug Delivery*, **4**, **3**, 263–73.
- Walton, D. J. 2002. Sonochemistry - The Application of Ultrasound to Electrochemical Systems. *Arkivoc*, 2002, **3**, 198–218.
- Wang, Y.H., Yu, C.M, Gu,H.Y. and Tu, Y.F. 2016. The Hemoglobin-Modified Electrode with Chitosan/Fe₃O₄ Nanocomposite for the Detection of Trichloroacetic Acid. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **20**, **5**, 1337–44.
- Xiao, C., You, R., Dong, Y. and Zhang, Z. 2016. Tunable Core-Shell Particles Generated from Smart Water-Soluble Chitosan Seeds. *Carbohydrate Polymers*, **142**, 51–55.
- Xu, J. H., Li, S. W. ,Tostado, C., Lan, W. J. and Luo, G. S. 2009. Preparation of Monodispersed Chitosan Microspheres and in Situ Encapsulation of BSA in a Co-Axial Microfluidic Device. *Biomedical Microdevices*, **11**, **1**, 243–49.
- Yusof, N.S.M., Babgi, B., Alghamdi, Y., Aksu, M., Madhavan, J. and Ashokkumar, M. 2016. Physical and Chemical Effects of Acoustic Cavitation in Selected Ultrasonic Cleaning Applications. *Ultrasonics Sonochemistry*, **29**, 568–76.
- Zhang, X., Zhao, X., and Su, H. 2011. Degradation Characteristic of TiO₂-Chitosan Adsorbent on Rhodamine B and Purification of Industrial Wastewater. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **28**, **5**, 1241–46.
- Zhao, X., Sánchez, B.M., Dobson, P.J. and Grant, P.S. 2011. The Role of Nanomaterials in Redox-Based Supercapacitors for next Generation Energy Storage Devices. *Nanoscale*, **3**, **3**, 839–55.
- Zhou, M., Babgi, B., Gupta, S., Cavalieri, F., Alghamdi, Y., Aksu, M. and Ashokkumar, M. 2015. Ultrasonic Fabrication of TiO₂/Chitosan Hybrid Nanoporous Microspheres with Antimicrobial Properties. *RSC Advances*, **5**, **26**, 20265–69.
- Zou, M., Wen,W., Li, J.,Lai, H. and Huang, Z. 2016. Electric Cu Nanoparticles Decorated V₂O₅ Spheres as High Performance Cathodes for Lithium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **681**, 268–74.
- Zubieta, C.E., Messina, P.V., Luengo, C., Dennehy, M., Pieroni, O. and Schulz, P.C. 2008. Reactive Dyes Remotion by Porous TiO₂-Chitosan Materials. *Journal of Hazardous Materials*, **152**, **2**, 765–77.