



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

Research Article

In Situ Synthesis Of Nanoparticle-Embedded Polymer: Polyaniline-Magnetic Graphene Oxide

Gholam Reza Nabi Bidhendi^{*}, Mohammad Kazem Mohammadi Nodeh, Ali Reza Pardakhti, Naser Mehrdadi

Department Of Environmental Engineering, Faculty Of Environment, Tehran University, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 12/June/2022

Revised: 14/Aug/2022

Accepted: 25/Aug/2022

Keywords:

In site polymer synthesis, fatty acid removal, dairy industrial effluent, polyaniline conductive polymer

ABSTRACT

Dairy effluents can be considered as the most polluting wastewater from food processing due to the high pollution-loading and the presence of large amounts of organic compounds such as casein, carbohydrates and fatty acids. Dairy effluents containing fatty acids have adverse effects on the environment and human health due to their stability and biodegradation. Therefore, in the present study, an adsorbent based on polyaniline-magnetic graphene oxide nanocomposite (MGO @ PANI) was synthesized through in situ polymerization of aniline monomer to remove fatty acids in industrial effluents. In situ synthesis was designed to overcome the challenge of nanoparticle aggregation where polymers typically act as nanoreactors and serve as an environment for nanoparticle synthesis. The presence of oxygenated functional groups such as hydroxyl and epoxy groups in graphene oxide (GO) and the presence of nitrogen-containing functional groups such as imine and amine groups in polyaniline all contribute to the absorption of fatty acids. Characterization of functional groups, morphology and composition of adsorbent element of MGO @ PANI were performed by FT-IR, FE-SEM and EDX techniques. The parameters affecting the efficiency of fatty acid removal such as pH, adsorbent dose, contact time, concentration and temperature were investigated. The results showed that MGO @ PANI showed high efficiency by removing 94.60% of fatty acids (under optimal conditions of pH 7, dose 15 mg, time 50 minutes at room temperature). The experimental data were well matched with the Freundlich adsorption isotherm (multilayer model of the adsorption process). The study of adsorption kinetics also reveals semi-second-order kinetics. In addition, the thermodynamic study showed that the adsorption of fatty acids on MGO @ PANI is exothermic and the mechanism of physical adsorption.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.27320.2074>

© 2023 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Professor of Faculty Of Environment. E-mail address: ghhendi@ut.ac.ir

How to cite this article: Nabi Bidhendi, G. R., Mohammadi Nodeh, M. K., Pardakhti, A., & Mehrdadi, N. (2023). In situ synthesis of Nanoparticle-embedded polymer: polyaniline-magnetic graphene oxide nanostructure for removal of fatty acids from dairy effluents. *Applied Chemistry*, (18)67, 211-228. (in Persian)

سنتر در جای نانوذرات جاسازی شده در پلیمر: نانوساختار پلی آنیلین - گرافن اکسید

مغناطیسی برای حذف اسیدهای چرب از پساب‌های لبنی

غلامرضا نبی بیدهندی*، محمد کاظم محمدی نوده، علیرضا پرداختی، ناصر مهردادی

دانشکده محیط زیست، دانشگاه تهران، پردیس بین الملل ارس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۳/۲۲ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۵/۲۳ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۶/۰۳

چکیده

پساب صنایع لبنی را می‌توان به عنوان آلوده‌کننده‌ترین فاضلاب حاصل از فرآوری مواد غذایی به دلیل بار آلودگی بالا و وجود مقدار زیاد مواد آلی مانند کازئین، کربوهیدرات و اسیدهای چرب به شمار آورد. پساب‌های لبنی حاوی اسیدهای چرب، به دلیل پایداری نسبت به تجزیه بیولوژیکی اثرات نامطلوبی بر محیط‌زیست و سلامت انسان‌ها وارد می‌کنند.

در مطالعه حاضر، جاذب مبتنی بر نانوکامپوزیت پلی آنیلین-اکسید گرافن مغناطیسی (MGO@PANI) از طریق پلیمریزاسیون درجا (in situ) مونومر آنیلین، برای حذف اسیدهای چرب موجود در پساب صنعتی سنتز شد. سنتز درجبرای غلبه بر چالش تجمع نانوذرات طراحی شده است جایی که پلیمرها معمولاً به عنوان نانوراکتورها و بستر عمل می‌کنند و به‌عنوان محیطی برای سنتز نانوذرات به حساب می‌آیند. حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی در اکسید گرافن (GO) و گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن مانند گروه‌های ایمین و آمین در پلی آنیلین به طور هم‌افزایی سبب جذب اسیدهای چرب می‌شوند. تعیین و اثبات گروه‌های عاملی، مورفولوژی و ترکیب عنصری جاذب MGO@PANI با تکنیک‌های FT-IR، FE-SEM و EDX انجام گرفت. عوامل موثر بر جذب اسیدهای چرب مانند pH محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که MGO@PANI با حذف ۹۴/۶۰٪ اسیدهای چرب (در شرایط بهینه ۷ pH مقدار ۱۵ میلی‌گرم، زمان ۵۰ دقیقه در دمای اتاق) کارایی بالایی را نشان می‌دهد. داده‌های تجربی مطابقت خوبی با اینترنم جذب فرویندلیش (الگوی چند لایه‌ای فرآیند جذب) نشان دادند. همچنین بررسی سینتیک جذب بیانگر سینتیک شبه مرتبه دوم است. علاوه بر این، مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که جذب اسیدهای چرب روی MGO@PANI گرماده بوده و مکانیسم جذب فیزیکی است.

کلمات کلیدی: سنتز پلیمر درجا، حذف اسیدهای چرب، پساب صنعتی لبنیات، پلیمر هادی پلی آنیلین.

۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر در بسیاری از کشورها، صنایع لبنی به دلیل رشد جمعیت و افزایش تقاضا پیشرفت چشمگیری داشته‌است. در ایران نیز این صنعت از ۵۰ سال پیش تاکنون به علت تغییرات جمعیتی، انتظارات مصرف‌کننده و افزایش تولید شیر (با راه اندازی مزارع بزرگ و پرورش گاوهای هولشتاین-فریزین) افزایش یافته‌است [۱ و ۲]. طبق برآوردهای انجام شده، میانگین مصرف سرانه لبنیات به ازای هر نفر حدود ۹۵-۱۰۰ کیلوگرم است [۳]. این رشد سریع صنایع لبنی منجر به افزایش تولید، تخلیه و در نتیجه انتشار پساب صنعتی در محیط‌زیست شده است. آمار نشان داده است که به ازای هر لیتر شیر استفاده شده در فرآیند تولید، حدود ۰/۲-۱۰ لیتر فاضلاب به وجود می‌آید [۴]. و هر ساله در سراسر جهان حدود ۴ تا ۱۱ میلیون تن ضایعات لبنی در

محیط زیست رها می شود [۵]. پساب صنایع لبنی حاوی مقدار زیادی مواد آلی مانند کازئین، کربوهیدرات ها و اسیدهای چرب است که این ترکیبات آلی به سرعت فاسد می شوند، سطح اکسیژن محلول را در منابع آبی کاهش و اکسیژن خواهی شیمیایی، اکسیژن خواهی بیوشیمیایی و انتشار گازهای سمی مانند دی اکسید کربن، اسیدهای گوگرد و اکسید نیتروژن به جو را افزایش می دهند [۷-۵]. پساب های حاوی اسیدهای چرب نیز با ایجاد یک لایه بر روی سطح آب مانع از انتقال اکسیژن می شوند و حیوانات و گیاهان آبی را به شرایط دشوار بقا سوق می دهند [۸]. بنابراین پساب صنعت لبنیات را می توان به عنوان آلوده کننده ترین فاضلاب حاصل از فرآوری مواد غذایی به شمار آورد. لذا توسعه روش های سازماندهی شده و مقرون به صرفه و تصفیه سریع و کارآمد فاضلاب قبل از تخلیه در محیط زیست امری ضروری است. تاکنون روش های مختلفی برای تصفیه ترکیبات آلی در فاضلاب مانند تجزیه زیستی [۹]، فعالیت فوتوکاتالیستی [۱۰]، فوتوکاتالیز بیولوژیکی [۱۱]، فرایند الکتروشیمیایی [۱۲]، هیدرولیز [۱۳]، ترمولیز [۱۴] و فرآیند جذب [۱۵] گزارش شده است. در میان تمام روش های پیشنهادی، فرآیند جذب به دلیل رویکرد ساده و مزایای فراوانی مانند اثربخشی برتر، سهولت بازیابی، بازیافت جاذب، و راندمان بالای حذف نسبت به ترکیبات آلی (اسیدهای چرب)، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. قابل ذکر است که کارایی این روش به میزان زیادی به نوع ترکیبات موجود در جاذب بستگی دارد [۱۶]. یک جاذب ایده آل باید دارای چندین ویژگی مطلوب از جمله مساحت سطح بالا، ظرفیت جذب مناسب، سازگاری، امکان سنجی اقتصادی، قابلیت احیای آسان و گزینش پذیری بالا باشد [۱۷]. در این راستا، نانوکامپوزیت های پلیمری به دلیل تخلخل و مساحت سطح بالا برهم کنش قوی و پایداری حرارتی مناسب به منظور جذب و حذف مواد و آلاینده ها معرفی شدند [۱۸]. موثرترین نانوکامپوزیت پلیمری مورد استفاده، پلیمرهای رسانا مبتنی بر آروماتیک های مزدوج مانند پلی آنیلین هستند [۱۹]. پلی آنیلین (PANI) به دلیل سنتر آسان، پایداری افزایش یافته، خواص الکتروشیمیایی استثنایی، قیمت ارزان، شبکه الکترونی منحصر به فرد π -کانژوگه به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۰ و ۲۱]. با این حال، PANI دارای محدودیتی مانند حلالیت پایین در حلال های معمول، و تخریب مکانیکی به علت انبساط و انقباض برخوردار است [۲۲ و ۲۳]. ادغام PANI به عنوان یک ماده ماتریس با موادی بر پایه گرافن اکسید می تواند خواص PANI را بهبود دهد. گرافن اکسید دارای گروه های عاملی اکسیژن دار از جمله هیدروکسید، اپوکسی، کربوکسیل، کربنیل، فنول، لاکتول و کینون در هر دو سمت صفحات خود است [۲۴]. وجود این گروه های عاملی سبب پراکنده شدن آسان در آب و دیگر حلال های آلی، و نیز در ماتریس های مختلف را فراهم می کند [۲۵]. به علاوه این گروه های عاملی سبب برقراری برهم کنش های قوی بین گرافن اکسید و مواد مختلف می شود [۲۶].

در مطالعه حاضر، جاذب مبتنی بر نانوکامپوزیت گرافن اکسید مغناطیسی-پلی آنیلین (MGO@PANI) از طریق پلیمریزاسیون در محل درجا مونومر آنیلین (با استفاده از پرسولفات آمونیوم به عنوان اکسیدان در محیط اسیدی) برای حذف اسیدهای چرب از پساب های صنعتی سنتر شد. نوع روش سنتر درجا است که این روش را به یک روش کارآمد در عین حال ساده و سریع تبدیل

کرده‌است. سنتز *in situ* برای غلبه بر چالش تجمع نانوذرات طراحی شده است جایی که پلیمرها معمولاً به عنوان نانوراکتورها و بستر عمل می‌کنند و به عنوان محیطی برای سنتز نانوذرات عمل می‌کنند [۲۷]. قابلیت جذب بالا اسیدهای چرب بر روی اکسید گرافن (GO) می‌تواند به علت وجود گروه‌های عاملی مختلف (لاکتول، اپوکسی، فنل، هیدروکسیل و گروه‌های کربوکسیل) و همچنین شبکه الکترونی π دانست که تعامل مناسب را از طریق پیوند هیدروژنی، π - π و اثر متقابل الکترواستاتیک بوجود می‌آورد. بنابراین الحاق PANI و اکسید گرافن باعث تشکیل مؤثر نانو کامپوزیتی با افزایش ثبات، ظرفیت بالا و اثر هم‌افزایی (سینرژیک) می‌شود [۲۸]. مورفولوژی و ترکیب عنصری جاذب سنتز شده با تکنیک‌های FT-IR، FE-SEM و EDX مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. عوامل مؤثر بر جذب اسیدهای چرب مانند pH محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. داده‌های بدست آمده ایزوترم‌های جذب مختلف مانند فرویندلیش (الگوی چند لایه برای فرآیند جذب) و سینتیک جذب برای حذف اسیدهای چرب از ترکیبات آلی کارخانجات لبنی مورد ارزیابی قرار گرفتند. علاوه بر این، مطالعه ترمودینامیکی جذب اسیدهای چرب بر روی MGO@PANI و نوع مکانیزم واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- معرف‌ها و مواد شیمیایی

آنیلین ($\leq 99\%$)، آمونیوم پراکسید دی‌سولفات (APS) ($\leq 99\%$)، سدیم هیدروکسید، محلول آمونیاک، آهن III کلرید ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن II کلرید ۴ آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، اسید هیدروکلریک ۳۷٪، و سدیم کلرید از شرکت مرک (دارمشتات، آلمان) خریداری شد. استاندارد اسیدهای چرب از شرکت ساپلکو (پنسیلوانیا، آمریکا) تهیه شد.

۲-۲- تجهیزات و وسایل

دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل CP-3800 Varian مجهز به آشکار ساز یونیزاسیون شعله ای (FID) ستون موئین سیلیکای جوش خورده قطبی با طول ۶۰ متر، قطر داخلی ستون ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت فیلم ۰/۲۵ مورد استفاده قرار گرفت. در این آنالیز شرایط محفظه تزریق به شرح زیر است: دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد، $1/50 =$ نسبت اسپیلیت، و جریان ۰/۸. هم چنین دمای آشکاساز بر روی ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. از گاز هلیوم با فشار ۲۵ بار با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد، به عنوان گاز حامل و از هیدروژن و هوا به ترتیب به عنوان سوخت و اکسیدان استفاده شد. برنامه دمایی به شرح زیر است: در ابتدا دما بر روی ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ دقیقه، ۱۰ درجه افزایش دما در دقیقه تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، و تثبیت دما به مدت ۲۵ دقیقه پس از آن. پس از تزریق نمونه به دستگاه کروماتوگرافی گازی، منحنی رسم شده و زمان بازداری مربوط به هر اسید چرب با منحنی مربوط به اسید چرب استاندارد و زمان بازداری آن مقایسه گردید. به این ترتیب نوع و میزان اسیدهای چرب موجود در نمونه مورد آزمایش مشخص شد.

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) از مواد جاذب سنتز شده با استفاده از یک طیف سنج FT-IR Perkin-Elmer (MA) ایالات متحده آمریکا) و با تهیه قرص KBr به دست آمد. مورفولوژی سطح و ترکیب عنصری PANI و MGO@PANI با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی TESCAN MIRA3 (پراگ، جمهوری چک) مجهز به طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفت. اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش Perkin Elmer Lambda-25 برای تعیین غلظت اسیدهای چرب استفاده شد.

۲-۳- روش متیل کردن اسیدهای چرب

در این تحقیق مشتق سازی اسیدهای چرب به روش سریع و به شرح زیر انجام شد: ۱۰ میلی لیتر از نمونه برداشته شد و به آن ۱ میلی لیتر پتاس متانولی ۲ مولار اضافه و به مدت ۳۰ ثانیه ورتکس شد. سپس به مخلوط حاصل ۲ میلی لیتر هگزان اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه ورتکس شد. در مرحله بعد ۱ میلی لیتر از هگزان برداشته شد و برای حذف رطوبت مقداری نمک سدیم سولفات به آن اضافه شد. در نهایت ۱ میکرولیتر به دستگاه GC-FID تزریق شد.

۲-۴- سنتز گرافن اکسید

GO از طریق اکسیداسیون گرافیت مطابق روش گزارش شده هامرز-آفمن سنتز شد [۲۹]. به طور خلاصه، ۲ گرم پودر گرافیت، ۸۰ میلی لیتر اسید سولفوریک (۹۷٪) و ۳ گرم پرمنگنات پتاسیم (به عنوان عوامل اکسید کننده) اضافه شد و به تدریج در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر در حمام یخ و تحت هم زدن مداوم (۵۰۰ دور در دقیقه) مخلوط شد. پس از ۲۴ ساعت، مخلوط روی ۱۰۰ گرم یخ ریخته شد و بلافاصله ۸ میلی لیتر H_2O_2 (۳۲ درصد) به مخلوط اضافه شد تا محلولی زرد به دست آید. رسوب (GO) با آب مقطر اضافی شسته شد و در آون در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای مغناطیس کردن $GO/5$ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، ۱ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ و ۱ گرم GO با ۳۰ میلی لیتر آب مقطر مخلوط شدند. محلول به مدت ۱ ساعت تحت فراصوت قرار گرفت و ۱/۵ میلی لیتر آمونیاک (۲۸٪) به صورت قطره ای به محلول تحت هم زدن شدید در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد با استفاده از حمام آب اضافه شد. محلول حاصل فیلتر شد و گرافن اکسید مغناطیسی (MGO) با آب مقطر با کمک یک آهنربای خارجی شسته شد و در آون خلاء در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۵- سنتز MGO@PANI

نانوکامپوزیت گرافن اکسید پوشش داده شده با PANI با روش پلیمریزاسیون اکسیداتیو *in situ* آنیلین با حفظ نسبت آنیلین به گرافن اکسید ۸۰:۲۰ تهیه شد. مقدار محاسبه شده آنیلین در محلول آبی HCl (۱ مولار) حل شد. سپس گرافن اکسید در این محلول پراکنده شد و به مدت ۱ ساعت تحت فراصوت قرار گرفت. پس از آن، محلول اکسیدان APS (نسبت مولی با آنیلین ۱:۱،۲۵) در HCl ۱ مولار در به تدریج تحت هم زدن شدید در دمای اتاق به مخلوط واکنش اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت

دو ساعت به طور مداوم هم زده شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد و با HCl (۰/۵ مولار) شست و شو و متعاقباً با آب مقطر شست و شو داده شد. کامپوزیت به دست آمده در یک آون خلاء در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۶- روش حذف اسیدهای چرب از پساب صنعتی

به طور خلاصه، حذف اسیدهای چرب از محیط‌های آبی با تکان دادن ۲۰ میلی‌گرم جاذب (MGO@PANI) در ۲۰ میلی‌لیتر از نمونه در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. پارامترهای موثر بر حذف یعنی pH محلول (در بازه ۳-۱۱)، مقدار جاذب (۵ تا ۳۰ میلی‌گرم)، زمان جذب (در محدوده ۱۰-۶۰ دقیقه)، غلظت اولیه (در بازه ۱۰-۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و دمای استخراج (۲۵-۴۵ درجه سانتی‌گراد) به طور کامل مورد بررسی قرار گرفتند. مقدار باقیمانده اسیدهای چرب در محلول آبی با استفاده از دستگاه GC-FID اندازه‌گیری شد. در نهایت، درصد حذف (%R) و ظرفیت جذب تعادلی (Qe) با توجه به معادلات ۱ و ۲ تعیین شد [۳۰].

$$R \% = (C_0 - C_e / C_0) \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = V_m (C_0 - C_e) \quad (2)$$

که در آن Qe (mg.g⁻¹) ظرفیت جذب، V (mL) حجم آبی، m (g) جرم جاذب، C₀ (mg L⁻¹) غلظت اولیه اسیدهای چرب و C_e (mg L⁻¹) غلظت باقیمانده است.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- شناسایی مواد سنتز شده

۳-۱-۱ میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

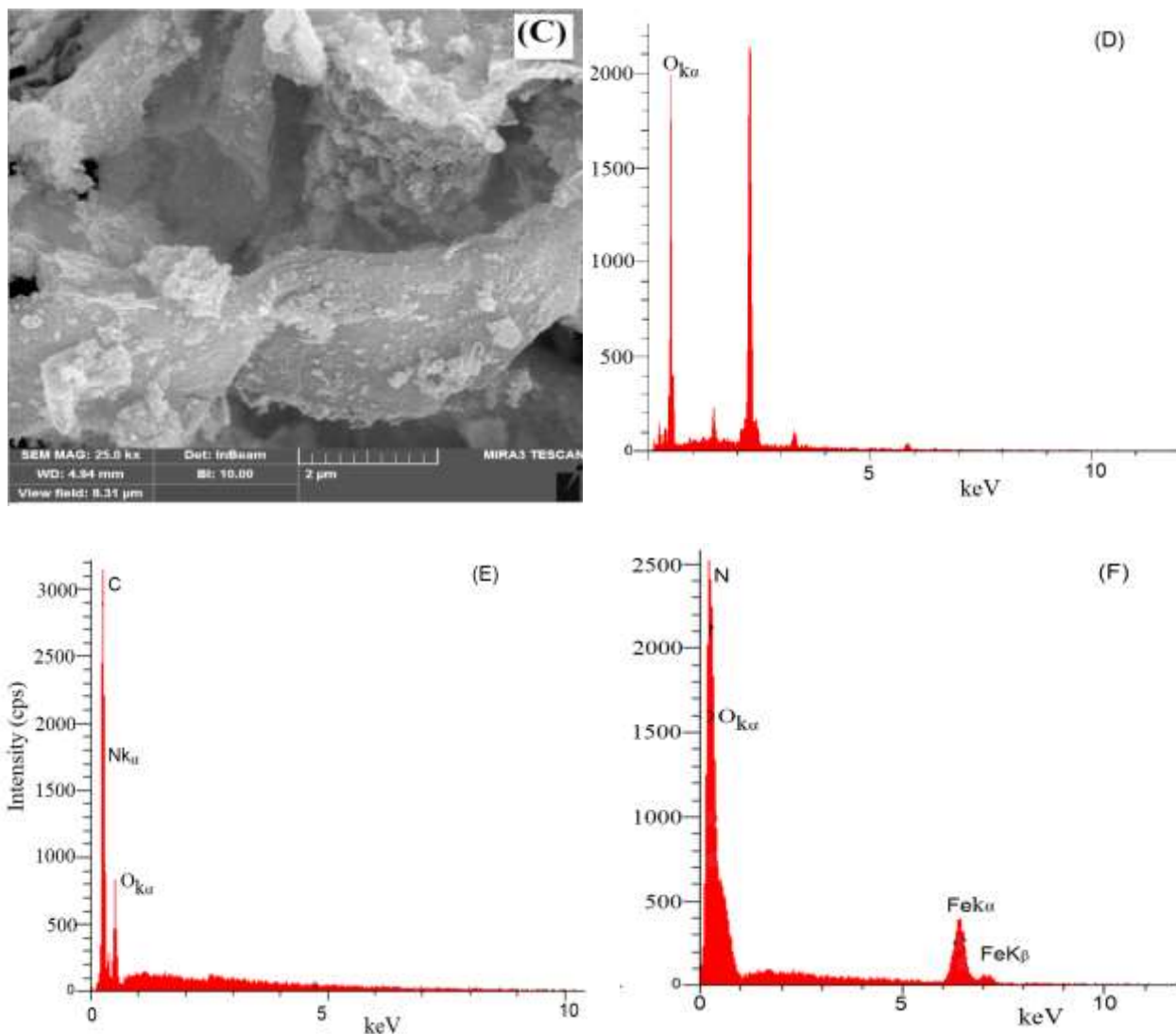
ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی سطح گرافن اکسید، PANI و MGO@PANI با استفاده از FE-SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM شکل ۱ نشان داد که مورفولوژی گرافن اکسید ساختار ورقه مانند چین خورده و نامنظم دارد که منطبق با اطلاعات گرافن اکسید در مقالات چاپ شده است. شکل ۱b تصویر SEM مربوط به PANI قبل از دوپ شدن با گرافن اکسید، را نشان می‌دهد که ساختار پوسته مانند PANI را به تصویر می‌کشد. شکل ۱c نانوکامپوزیت MGO@PANI را نشان می‌دهد که در آن مورفولوژی پوسته مانند PANI به طور کامل به مواد پلیمری نانوکریستالی دانه‌ای روی سطح MGO تبدیل شده است. این نشان‌دهنده پلیمریزاسیون موفق PANI بر روی سطح MGO است. تجزیه و تحلیل FE-SEM همچنین نشان می‌دهد که PANI به طور یکنواخت بین لایه‌های انباشته GO جاسازی شده است. در نتیجه از تجمع ورق‌های گرافن اکسید جلوگیری می‌کند. که این عدم تجمع منجر به افزایش سطح موثر می‌شود که منجر به افزایش راندمان جذب می‌شود.

۳-۱-۲ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

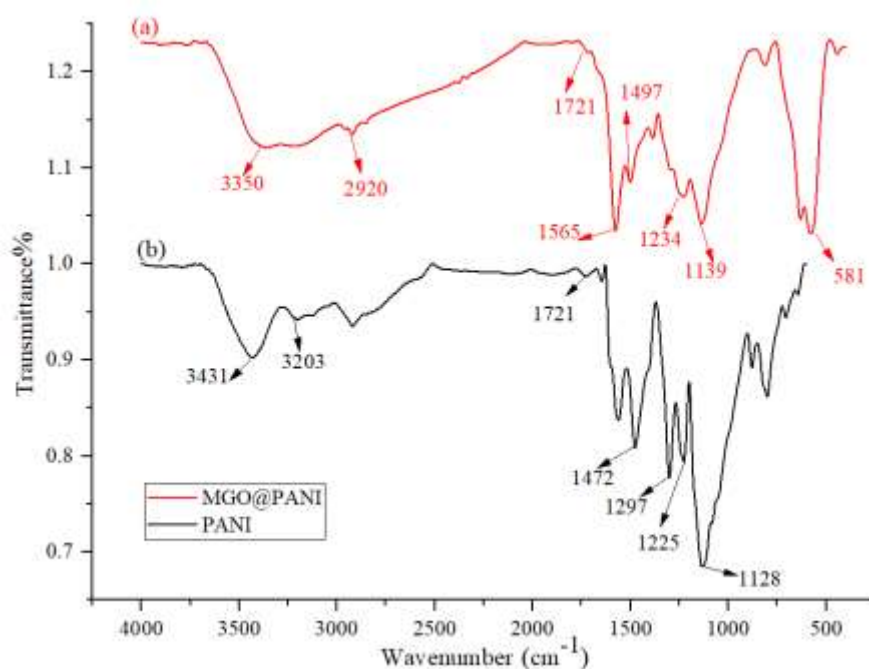
به منظور اثبات حضور گرافن اکسید مغناطیسی در ماتریس PANI، از روش آنالیز عنصری استفاده شد. طیف EXD (شکل ۱d) دو سیگنال اصلی را برای گرافن اکسید به تصویر کشید که به ترتیب مربوط به عناصر C (۱۲٪) و O (۸۸٪) است. همچنین شکل (شکل ۱e) آنالیز عنصری PANI قبل از اصلاح با گرافن اکسید وجود (۴۳٪) C، N (۱۶،۴٪) و O (۴۰،۶٪) را نشان می دهد که عناصر مشخصه PANI هستند. پس از تثبیت PANI روی سطح گرافن اکسید مغناطیسی سیگنال اضافی برای عنصر آهن Fe ظاهر می شود (شکل ۱f) و آنالیز عنصری آن به شرح زیر مشاهده می شود: C، O، N، Fe به ترتیب ۲۷/۲۵، ۳۵/۴۱، ۲۴/۴۵ و ۱۲/۴۱ درصد. این آنالیز به وضوح وجود آهن، نیتروژن و کربن را نشان داد، که تشکیل نانوکامپوزیت های MGO ترکیب شده با پلی آنیلین را تایید می کند.

۳-۱-۳ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

گروه های عاملی سطح مواد تازه سنتز شده با طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. شکل ۲a طیف IR پلیمر PANI را در پیک های 1556 cm^{-1} و 1472 cm^{-1} نشان می دهد، که به ترتیب نشان دهنده ارتعاشات کششی پیوند C-C حلقه های کینوئید و بنزنوئید در PANI است که وجود واحدهای کینوئید و را تایید می کند. پیک های ظاهر شده در 1297 cm^{-1} و 3431 cm^{-1} می توان به ترتیب به ارتعاشات کششی پیوند C-N و C=N، و N-H در PANI نسبت داد [۳۱] همان طور که در شکل ۲b نشان داده شده است به دنبال تثبیت PANI در سطح MGO، تفاوت های آشکاری در طیف MGO@PANI بروز داده شد. ظهور پیک مشخصه در 581 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند اکسید آهن (Fe-O) است [۳۲]. علاوه بر این، ظهور سه پیک جدید در 1721 cm^{-1} (C=O) و 1234 cm^{-1} (اپوکسی) نشان دهنده شواهد اصلی برای حضور نانوذرات مغناطیسی و اکسید گرافن است [۳۱].



شکل ۱: ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی سطح (A) GO، (B) PANI، (C) MGO@PANI و آنالیز عنصری (D) GO، (E) PANI و (F) MGO@PANI



شکل ۲: طیف IR پلیمر (A) و MGO@PANI (B)

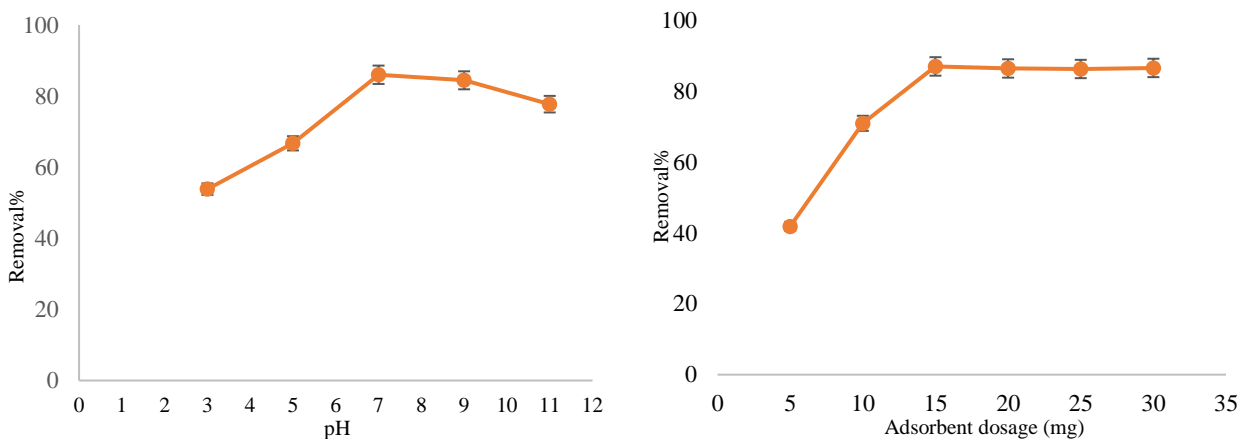
۳-۲- اثر pH بر عملکرد حذف

در بین پارامترهای فیزیکی مختلف، مهم‌ترین عامل موثر بر کارایی یک جاذب pH محلول است. می‌توان ادعان کرد که کارایی جذب به pH محیط بستگی دارد، زیرا تغییر در pH باعث تغییر در خواص سطحی جاذب و مولکول‌های آنالیت می‌شود. از این رو، اثر pH محلول بر درصد حذف اسیدهای چرب در محدوده pH از ۳ تا ۱۱، با افزودن HCl و NaOH (۰/۱ نرمال) در دمای محیط بررسی شد.

شکل ۳a نشان می‌دهد که حداکثر کارایی در pH ۶ مشاهده می‌شود این ممکن است بر اساس مقدار pKa اسیدهای چرب توضیح داده شود. بنابر مقالات منتشر شده مقادیر pKa اندازه‌گیری شده تجربی با افزایش طول زنجیره FFA افزایش می‌یابد به طور مثال pKa اسیدهای چرب C16، C18 و C20 به ترتیب ۶/۲۵، ۶/۹۳، و ۷/۲۸ می‌باشد. هم چنین با افزایش تعداد پیوندهای دوگانه کاهش می‌یابد. (به طور مثال pKa اسیدهای چرب C20:0، C20:1، C20:2، به ترتیب ۷/۲۸، ۶/۴۹، ۶/۱۶، و ۶/۱۳ است) [۳۳]. لذا در محیط‌های اسیدی اسیدهای چرب پروتونه می‌شوند. علاوه بر این، در یک محیط اسیدی، PANI به دلیل وجود گروه‌های بازی (ایمینو آمین) تمایل به ایجاد بار مثبت دارد [۳۴]. بنابراین، در مقادیر pH اسیدی مقدار قابل توجهی دافعه الکترواستاتیکی بین PANI با بار مثبت و مولکول‌های اسیدهای چرب پروتونه شده رخ می‌دهد، که در نتیجه سبب کاهش کارایی جذب می‌شود. هم چنین در مقادیر pH بالاتر از ۶ حذف اسیدهای چرب روند کاهشی تدریجی را تا ۱۱ نشان می‌دهند، که ممکن است به دلیل جذب رقابتی یون‌های هیدروکسیل بر روی ایمینو و آمینو و هم چنین تبدیل اسیدهای چرب به استر آن باشد

۳-۳ اثر مقدار بر عملکرد حذف

مقدار جاذب نقش مهمی در فرآیند حذف ایفا می‌کند، بنابراین اثر مقدار جاذب در محدوده ۵-۳۰ میلی‌گرم مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳b نشان می‌دهد که راندمان حذف با افزایش مقدار جاذب از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم افزایش یافته است و پس از آن تقریباً با افزایش بیشتر مقدار جاذب ثابت مانده است. بنابراین، ۲۰ میلی‌گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. افزایش راندمان حذف با افزایش مقدار جاذب ممکن است به دسترسی به مکان‌های فعال جذب بیشتر و افزایش قابل توجهی در کل سطح مؤثر نسبت داده شود [۳۳].



شکل ۳: اثر اسیدیته محلول نمونه و میزان جاذب بر درصد حذف.

۳-۴ تأثیر زمان تماس و واکنش و مطالعه سینتیکی

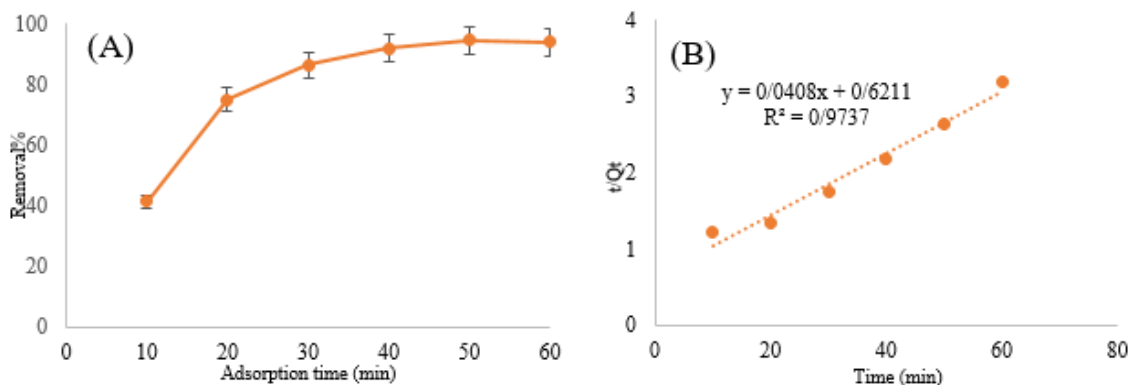
زمان تماس مدت زمانی است که جاذب و آنالیت در تماس با یکدیگر هم‌زده می‌شوند. اثر زمان تماس بر حذف اسیدهای چرب توسط MGO@PANI در غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از نمونه با مقدار جاذب ۲۰ میلی‌گرم، pH ۷، دمای اتاق و در بازه زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه تعیین شد. همانطور که در شکل ۴a نشان داده شده است، درصد حذف اسیدهای چرب بر روی MGO@PANI در عرض ۵۰ دقیقه به ۹۴/۶۰٪ رسید و پس از آن تقریباً ثابت ماند و واکنش به تعادل رسید. حذف سریع اسیدهای چرب را می‌توان به سایت‌های فعال جاذب با آنالیت نسبت داد. علت افزایش حذف تا دقیقه ۵۰ را می‌توان به وجود سایت‌های فعال خالی و برهم کنش آن با آنالیت‌ها نسبت داد پس از آن واکنش حذف به تعادل می‌رسد لذا افزایش زمان تأثیر زیادی بر کارایی حذف ندارد. بنابراین ۵۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای مطالعات بیشتر انتخاب شد. همچنین در این مطالعه منحنی‌های سینتیک جذب اسیدهای چرب بر روی نانوکامپوزیت‌های MGO@PANI برای تعیین پارامترها و ماهیت مدل سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت. در حقیقت فرآیند جذب، توسط زمان تماس جاذب با آنالیت در فرآیندهای پراکندگی و انتشار کنترل می‌شود. در طول دوره جذب، مولکول‌های آنالیت از محلول نمونه به سطح جاذب مهاجرت می‌کنند و سپس با سایت‌های

فعال داخلی برهم کنش می کنند. در حقیقت می توان گفت برهم کنش الکترواستاتیکی بین نانوکامپوزیت های MGO@PANI و اسیدهای چرب دلیل اصلی جذب است. لذا، جذب اسیدهای چرب بر روی نانوکامپوزیت MGO@PANI با توجه به زمان بر حسب مدل های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (معادله های ۳ و ۴) مورد مطالعه قرار گرفت [۳۶ و ۳۷].

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$Q_t = Q_e k_2 t / (1 + k_2 Q_e t) \quad (4)$$

که در آن Q_e (ظرفیت تعادل، $mg.g^{-1}$)، Q_t (ظرفیت جذب در زمان، $1/min$) و k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) ثابت های مدل هستند. همان طور که در شکل ۴b نشان داده شده است، نمودار $\ln(Q_e - Q_t)$ و t/Q_t بر حسب زمان به شکل خطی است.



شکل ۴: (A) اثر زمان جذب بر فرآیند جذب و (B) مدل شبه مرتبه دوم سینتیکی.

مقادیر پارامترهای سینتیکی مانند ضریب همبستگی (R^2) و ظرفیت جذب (Q_e و Q_t) در جدول ۱ نشان داده شده است. بهترین مدل با در نظر گرفتن مقادیر R^2 ، ظرفیت جذب تجربی در زمان تعادل ($Q_{e,exp}$) ظرفیت جذب محاسبه شده (Q_e, cal) انتخاب شد. براین اساس جذب اسیدهای چرب توسط MGO@PANI از مدل سینتیک شبه مرتبه دوم پیروی می کند.

جدول ۱: مدل های سینتیک و پارامترهای آنها برای جذب اسیدهای چرب آزاد.

FFA	پارامترها	مدل سینتیکی
۴/۵۰۵	k_1 (1/min)	شبه مرتبه اول
۰/۰۰۲۲	Q_e ($mg.g^{-1}$)	
۰/۷۳۵۳	R^2	
۰/۰۰۱۹	k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	شبه مرتبه دوم
۲۲/۹۳	Q_e ($mg.g^{-1}$)	
۰/۹۳۳۷	R^2	

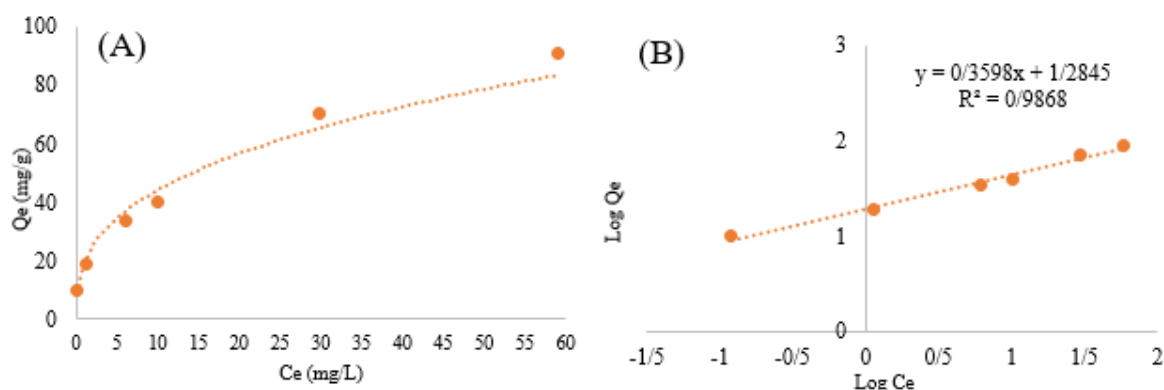
۳-۵- تجزیه و تحلیل پارامترهای ایزوترم جذب

ایزوترم‌های جذب ابزار مهمی برای تجزیه و تحلیل توزیع مولکول‌های آنالیت بین فازهای مایع و جامد هستند. مدل‌های ایزوترم کلاسیک و غیرکلاسیک متعددی از جمله ایزوترم‌های لانگمویر و فرویندلیش برای بررسی ماهیت الکترواستاتیکی جذب مولکول‌های آنالیت بر روی جاذب استفاده می‌شوند. ایزوترم جذب یک ابزار مهم برای تخمین ظرفیت جذب جاذب است [۳۲]. به منظور بررسی این مهم، ایزوترم جذب شکل ۵a با تغییر غلظت اولیه اسیدهای چرب (۱۰-۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) در pH ۷ و با مقدار جاذب ۱۵ میلی‌گرم مورد مطالعه قرار گرفت. از شکل ۵a واضح است که ظرفیت تعادل MGO@PANI با افزایش غلظت اسیدهای چرب به طور قابل توجهی افزایش یافته است. به منظور طراحی و تعیین الگوی جذب و حداکثر ظرفیت جذب یک سیستم جذب کارآمد، ایزوترم‌های لانگمویر و فرویندلیش مورد بررسی قرار گرفتند و توسط معادلات ۵ و ۶ ایزوترم غیرخطی پیشنهادی مورد ارزیابی قرار گرفت [۳۸ و ۳۹].

$$C_e/Q_e = 1/Q_m k_L C_e + (1/Q_m) C_e \quad (5)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (6)$$

که در آن Q_m (mg.g⁻¹) ظرفیت جذب تئوری، k_L ثابت لانگمویر، $K_F [(L/g)/(mg/g)1/n]$ ثابت‌های فرویندلیش و $1/n$ مربوط به شدت جذب است. شکل خطی معادله ایزوترم لانگمویر با ترسیم C_e/q_e برحسب C_e برای محاسبه پارامترهای Q_m و K_L رسم می‌شود. مدل ایزوترم لانگمویر جذب تک لایه روی سطوح همگن را پیشنهاد می‌کند این در حالی است که مدل ایزوترم فرویندلیش نشان دهنده جذب چند لایه است. فرم خطی فرویندلیش با ترسیم $\log Q_e$ برحسب $\log C_e$ شکل ۵b برای محاسبه مقادیر K_F و $1/n$ بدست می‌آید.



شکل ۵: (A) ظرفیت جذب تعادلی اسیدهای چرب بر جاذب MGO@PANI و (B) ایزوترم فرویندلیش.

جدول ۲ نشان می‌دهد که مقادیر محاسبه شده Q_m معادل Q_e است اما مقدار کمتر R^2 نشان می‌دهد که مدل لانگمویر برای توصیف همبستگی تعادل بین جاذب و آنالیت مناسب نیست. بنابراین از مقایسه مقادیر R^2 می‌توان مشخص کرد که داده‌های

جذب مطابق با مدل لانگمویر نیست. علاوه بر این، مقدار بالای R^2 برای ایزوترم فرویندلیش نشان دهنده الگوی کامل جذب چند لایه برای اسیدهای چرب است. همچنین مقدار $1/n$ کمتر از یک است که نشان دهنده مطلوب بودن فرآیند جذب است.

جدول ۲: مدل های ایزوترم جذب و پارامترهای آن ها برای جذب اسیدهای چرب آزاد.

FFA	پارامترها	ایزوترم
۹۹/۰۰۹۹	Q_m (mg g ⁻¹)	لانگمویر
۰/۱۲۱۲	K_L (L mg ⁻¹)	
۰/۹۵۶	R^2	
۱۹/۲۵۳	$K_F [(L g^{-1})/(mg g^{-1})^{1/n}]$	فرویندلیش
۰/۷۷۸۵	$1/n$	
۰/۹۸۶۸	R^2	

۳-۶- بررسی ترمودینامیکی

به منظور تعیین پارامترهای ترمودینامیکی موثر بر ماهیت و مکانیسم فرآیند جذب (مانند انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی)، جذب اسیدهای چرب توسط MGO@PANI در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت [۴۰] از بررسی این پارامترها می توان پی برد که فرآیند جذب اسیدهای چرب آزاد گرماگیر یا گرماده، خود به خودی یا غیر خودبه خودی، همراه با افزایش بی نظمی یا کاهش آن، است. با توجه به داده های جدول ۳، کاهش ظرفیت جذب توسط MGO@PANI با افزایش دما از ۲۹۸ به ۳۱۸ کلوین مشاهده شد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب گرمازا بوده و راندمان جذب در دمای پایین تر بهتر است. در این مطالعه، مدل ترمودینامیکی با معادله وان هوف (معادله ۷) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) (معادله ۸) بررسی شد.

$$\ln k_D = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (7)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

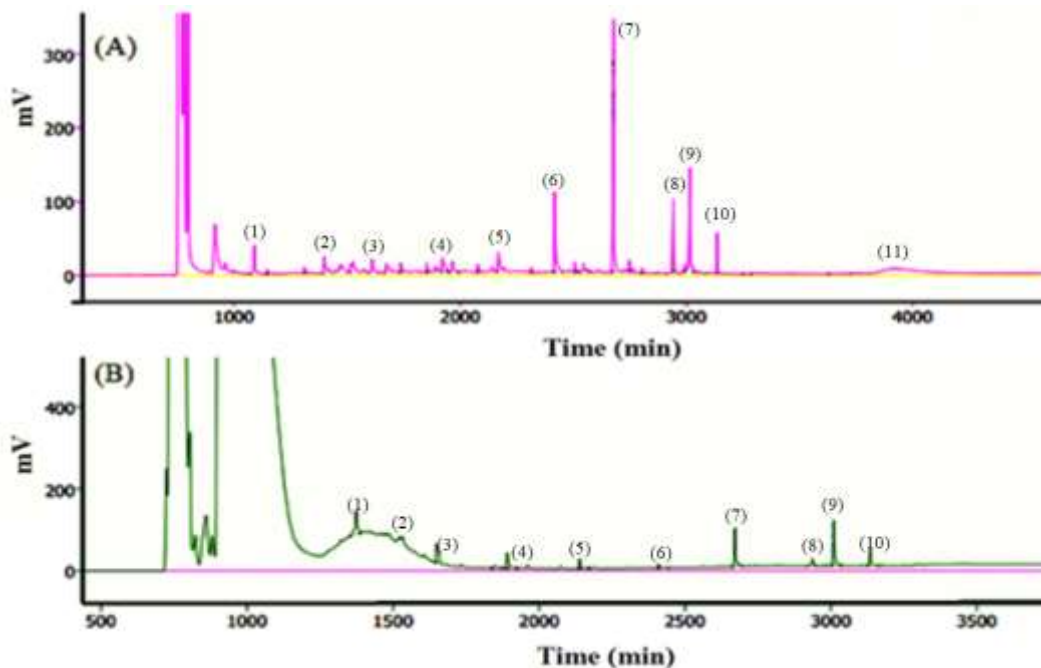
که در آن $K_D = (Q_e/C_e)$ مربوط به ثابت تعادل ترمودینامیکی، ΔH^0 تغییر آنتالپی، ΔS^0 تغییر آنتروپی، R ثابت گاز (۰/۰۰۸۳۱۴) و T دما بر حسب کلوین است. مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 از شیب و قطع نمودار خطی $\ln K_D$ در مقابل $1/T(K)$ تعیین شد [۴۰]. به طور کلی، مقادیر ΔG بین ۰ و -۲۰ کیلوژول بر مول یک مکانیسم جذب فیزیکی و مقادیر بین -۴۰ و -۴۰۰ کیلوژول بر مول یک مکانیسم جذب شیمیایی را نشان می دهند. همچنین ΔH منفی نشان دهنده جذب گرمازا است. مطابق جدول ۳، مقادیر ΔG بین ۰ تا -۲۰ کیلوژول بر مول است که نشان دهنده مکانیسم جذب فیزیکی و جذب خود به خودی است. [۳۹ و ۳۱]. ΔS منفی نشان دهنده کاهش بی نظمی در سطح مشترک جامد-مایع در طول فرآیند جذب است [۴۱]. مقادیر منفی ΔG^0 نشان می دهد که جذب اسیدهای چرب روی سطح MGO@PANI فرآیندی خود به خودی است.

۳-۷ تجزیه و تحلیل نمونه حقیقی

عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده با مطالعه حذف اسیدهای چرب از نمونه حقیقی پساب صنعتی کارخانه لبنی مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۶). همان طور که در جدول ۴ نشان داده شده است بیشترین درصد حذف (۹۰/۲۳٪) مربوط به اسید چرب لینولیک اسید و کمترین درصد حذف (۶۰/۶۴٪) مربوط به اسید چرب دکانوییک اسید می باشد.

جدول ۳: تاثیر دما بر جذب اسیدهای چرب آزاد روی MGO@PANI و پارامترهای ترمودینامیکی

دما (کلوین)	Qe (mgg ⁻¹)	ΔG (KJmol ⁻¹)	ΔH	ΔS
۲۹۸	۸۹/۶۸۸	-۵/۳۵۹۰۶		
۳۰۸	۸۵/۴۳۷	-۴/۵۳۰۶۶	-۳۵/۷۷۵۱۴	-۰/۰۹۷۶۱
۳۱۸	۷۷/۷۸۶	-۳/۳۱۳۳۸		



شکل ۶: پروفایل اسیدهای چرب آزاد پساب صنعتی کارخانه لبنیات (A) قبل از فرآیند حذف، (B) پس از فرآیند حذف به ترتیب برای اسید چرب (۱) بوتیریک اسید، (۲) هگزانوییک اسید، (۳) اکتانوییک اسید، (۴) دکانوییک اسید، (۵) لوریک اسید، (۶) میریستیک اسید، (۷) پالمیتیک اسید، (۸) استئاریک اسید، (۹) اولئیک اسید، (۱۰) لینولیک اسید، (۱۱) لینولنیک اسید.

جدول ۴: زمان بازداري و درصد حذف تعدادی از اسیدهای چرب اصلی در پساب لبنیات پس از فرآیند حذف با جاذب MGO@PANI.

ردیف	نام اسید چرب	زمان بازداري (دقیقه)	درصد حذف
۱	بوتیریک اسید	۱۳/۷۳	۴۸/۵۵
۲	هگزانوییک اسید	۱۶/۴۹	۶۵/۹۲
۳	اکتانوییک اسید	۱۸/۴۷	۸۵/۱۴
۴	دکانوییک اسید	۱۸/۹۰	۶۰/۶۴
۵	لوریک اسید	۲۱/۳۹	۸۵/۷۷
۶	میریستیک اسید	۲۴/۰۹	۷۱/۵۸
۷	پالمیتیک اسید	۲۶/۷۱	۸۳/۳

۸۶/۵۴	۲۹/۳۶	استئاریک اسید	۸
۶۹/۳۳	۲۹/۸۲	اولئیک اسید	۹
۸۶/۶	۳۰/۱۰	لینولئیک اسید	۱۰
۹۰/۲۳	۳۱/۳۴	لینولئیک اسید	۱۱

۴- نتیجه گیری

نانوکامپوزیت MGO@PANI مبتنی بر پلیمر با موفقیت از طریق تکنیک پلیمریزاسیون اکسیداتیو ساده در محل، سنتز شد و به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف سریع انواع اسیدهای چرب با طول زنجیره کربنی مختلف (بوتیریک اسید تا لینولئیک اسید) از نمونه‌های پساب صنعتی استفاده شد. کارایی بالای MGO@PANI (با حذف حداکثر ۹۰/۲۳٪ اسیدهای چرب) در شرایط بهینه pH ۷، مقدار جاذب ۱۵ میلی گرم و زمان ۵۰ دقیقه در دمای اتاق نشان دهنده یک پدیده هم‌افزایی بین زنجیره پلیمری و صفحات گرافن است جایی که گروه‌های عاملی اکسیژن دار مانند گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسی در اکسید گرافن (GO) و گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن مانند گروه‌های ایمین و آمین در پلی آنیلین به طور هم‌افزایی سبب جذب اسیدهای چرب می‌شوند. داده‌های تجربی مطابقت خوبی با ایزوترم جذب فرویندلیش (الگوی چند لایه‌ای فرآیند جذب) نشان دادند. همچنین بررسی سینتیک جذب بیانگر سینتیک شبه مرتبه دوم است و پیشنهاد می‌کند که جذب اسیدهای چرب بر اساس الگوی چند لایه بر روی MGO@PANI است. علاوه بر این، مطالعه ترمودینامیکی نشان داد که جذب اسیدهای چرب روی MGO@PANI گرماده بوده و مکانیسم جذب فیزیکی است.

۵- تقدیر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که از دانشگاه تهران پردیس بین المللی ارس و تصفیه خانه‌های فرآورده‌های لبنی میهن واقع در منطقه صنعتی اسلامشهر به خاطر حمایت‌های خود در انجام این پروژه تشکر و قدردانی نمایند.

۶- منابع

- [1] Sadeghi-Sefidmazgi, A., Moradi-Shahrbabak, M., Nejati-Javaremi, A., Miraei-Ashtiani, S. R., & Amer, P. R. (2012). Breeding objectives for Holstein dairy cattle in Iran. *Journal of dairy science*, 95(6), 3406-3418.
- [2] Titorenko and K. A. Zhichkin, in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 723 (2021), 32003.
- [3] Alibeigi, A., Malakootian, M. & Mirzahoseini, S. A. (2016). Determine the amount of lead, cadmium, copper, zinc and calcium antagonists of milk and cheese which is produced in Kerman and Sirjan pasteurized milk factory. *Scientific & Research Journals Management System*, 18(70), 13-23. (in Persian)

- [4] Shete, B. S., & Shinkar, N. P. (2013). Dairy industry wastewater sources, characteristics & its effects on environment. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 3(5), 1611-1615.
- [5] Roufou, S., Griffin, S., Katsini, L., Polańska, M., Van Impe, J. F., & Valdramidis, V. P. (2021). The (potential) impact of seasonality and climate change on the physicochemical and microbial properties of dairy waste and its management. *Trends in Food Science & Technology*, 116, 1-10.
- [6] Slavov, A. K. (2017). Dairy wastewaters—general characteristics and treatment possibilities—a review. *Food Technol. Biotechnol*, 55(1), 14.
- [7] Kusmayadi, A., Lu, P. H., Huang, C. Y., Leong, Y. K., Yen, H. W., & Chang, J. S. (2022). Integrating anaerobic digestion and microalgae cultivation for dairy wastewater treatment and potential biochemicals production from the harvested microalgal biomass. *Chemosphere*, 291, 133057.
- [8] De Carvalho, C. C., & Fernandes, P. (2010). Production of metabolites as bacterial responses to the marine environment. *Marine drugs*, 8(3), 705-727.
- [9] Das, A., Kundu, P., & Adhikari, S. (2022). Biological treatment of dairy industry wastewater in a suspended growth batch reactor: performance evaluation and biodegradation kinetics. *Bioremediation Journal*, 26(4), 341-359.
- [10] Abdullah, F. H., Bakar, N. A., & Bakar, M. A. (2022). Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. *Journal of hazardous materials*, 424, 127416.
- [11] Dinesha, B. L., Hiregoudar, S., Nidoni, U., Ramappa, K. T., Dandekar, A., & Ravi, M. V. (2021). Comparison of chitosan based nano-adsorbents for dairy industry wastewater treatment through response surface methodology and artificial neural network models. *Water Science and Technology*, 83(5), 1250-1264.
- [12] Sandoval, M. A., & Salazar, R. (2021). Electrochemical treatment of slaughterhouse and dairy wastewater: toward making a sustainable process. *Current Opinion in Electrochemistry*, 26, 100662.
- [13] Hosken, B. D. O., Melo Pereira, G. V., Lima, T. T. M., Ribeiro, J. B., Magalhães Júnior, W. C. P. D., & Martin, J. G. P. (2023). Underexplored Potential of Lactic Acid Bacteria Associated with Artisanal Cheese Making in Brazil: Challenges and Opportunities. *Fermentation*, 9(5), 409.
- [14] Kovalenko, L. Y., Burmistrov, V. A., & Zakhar'Evich, D. A. (2020). The Composition and Structure of Phases, Formed in the Thermolysis of Substitutional Solid Solutions $H_2Sb_2-xV_xO_6-nH_2O$. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 22(1 (eng)), 75-83.
- [15] Resende, R. F., Leal, P. V. B., Pereira, D. H., Papini, R. M., & Magriotis, Z. M. (2020). Removal of fatty acid by natural and modified bentonites: elucidation of adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 605, 125340.
- [16] Sheibani, E., Hosseini, A., Sobhani Nasab, A., Adib, K., Ganjali, M. R., Pourmortazavi, S. M., & Ehrlich, H. (2021). Application of polysaccharide biopolymers as natural adsorbent in sample preparation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 1-28.

- [17] Kumar, N., Kumar, S., Gusain, R., Manyala, N., Eslava, S., & Ray, S. S. (2020). Polypyrrole-promoted rGO–MoS₂ nanocomposites for enhanced photocatalytic conversion of CO₂ and H₂O to CO, CH₄, and H₂ products. *ACS Applied Energy Materials*, 3(10), 9897-9909.
- [18] Chen, D., Zhu, H., Yang, S., Li, N., Xu, Q., Li, H., ... & Lu, J. (2016). Micro–nanocomposites in environmental management. *Advanced Materials*, 28(47), 10443-10458.
- [19] Kausar, A. (2016). Review on structure, properties and appliance of essential conjugated polymers. *American Journal of Polymer Science & Engineering*, 4(1), 91-102.
- [20] Gharahcheshmeh, M. H., & Gleason, K. K. (2020). Texture and nanostructural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers. *Materials Today Advances*, 8, 100086.
- [21] Wang, Y., Wu, X., Zhang, W., Luo, C., Li, J., & Wang, Y. (2018). Fabrication of flower-like NiO. 5CoO. 5 (OH) 2@ PANI and its enhanced microwave absorption performances. *Materials Research Bulletin*, 98, 59-63.
- [22] Ansari, M. J., Rajendran, R. R., Mohanto, S., Agarwal, U., Panda, K., Dhotre, K., ... & Pramanik, S. (2022). Poly (N-isopropylacrylamide)-based hydrogels for biomedical applications: A review of the state-of-the-art. *Gels*, 8(7), 454.
- [23] Luo, J., Zhong, W., Zou, Y., Xiong, C., & Yang, W. (2016). Preparation of morphology-controllable polyaniline and polyaniline/graphene hydrogels for high performance binder-free supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*, 319, 73-81.
- [24] Mondal, S., Rana, U., & Malik, S. (2017). Reduced graphene oxide/Fe₃O₄/polyaniline nanostructures as electrode materials for an all-solid-state hybrid supercapacitor. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(14), 7573-7583.
- [25] Perumal, S., Atchudan, R., & Cheong, I. W. (2021). Recent studies on dispersion of graphene–polymer composites. *Polymers*, 13(14), 2375.
- [26] Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., & Abetz, V. (2019). Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris. *Nanomaterials*, 9(8), 1180.
- [27] Sun, H., & Yang, B. (2008). In situ preparation of nanoparticles/polymer composites. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 51(11), 1886-1901.
- [28] Lu, H., Liu, Y., Gou, J., Leng, J., & Du, S. (2010). Synergistic effect of carbon nanofiber and carbon nanopaper on shape memory polymer composite. *Applied Physics Letters*, 96(8), 084102.
- [29] El-Sayed, M. E. (2020). Nanoadsorbents for water and wastewater remediation. *Science of the Total Environment*, 739, 139903.
- [30] Kamboh, M. A., Ibrahim, W. A. W., Nodeh, H. R., Sanagi, M. M., & Sherazi, S. T. H. (2016). The removal of organophosphorus pesticides from water using a new amino-substituted calixarene-based magnetic sporopollenin. *New Journal of Chemistry*, 40(4), 3130-3138.

- [31] Hong, X., Zhang, B., Murphy, E., Zou, J., & Kim, F. (2017). Three-dimensional reduced graphene oxide/polyaniline nanocomposite film prepared by diffusion driven layer-by-layer assembly for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 343, 60-66.
- [32] Sereshti, H., Zamiri Afsharian, E., Esmaili Bidhendi, M., Rashidi Nodeh, H., Afzal Kamboh, M., & Yilmaz, M. (2020). Removal of phosphate and nitrate ions aqueous using strontium magnetic graphene oxide nanocomposite: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39(2), e13332.
- [33] Pashkovskaya, A. A., Vazdar, M., Zimmermann, L., Jovanovic, O., Pohl, P., & Pohl, E. E. (2018). Mechanism of long-chain free fatty acid protonation at the membrane-water interface. *Biophysical Journal*, 114(9), 2142-2151.
- [34] Shahabuddin, S., Sarih, N. M., Afzal Kamboh, M., Rashidi Nodeh, H., & Mohamad, S. (2016). Synthesis of polyaniline-coated graphene oxide@ SrTiO₃ nanocube nanocomposites for enhanced removal of carcinogenic dyes from aqueous solution. *Polymers*, 8(9), 305.
- [35] Soltani, S., & Sereshti, H. (2022). A green alternative QuEChERS developed based on green deep eutectic solvents coupled with gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of pesticides in tea samples. *Food Chemistry*, 380, 132181.
- [36] Hu, B., Huang, C., Li, X., Sheng, G., Li, H., Ren, X., & Huang, Y. (2017). Macroscopic and spectroscopic insights into the mutual interaction of graphene oxide, Cu (II), and Mg/Al layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 313, 527-534.
- [37] Ramezanzadeh, B., Moghadam, M. M., Shohani, N., & Mahdavian, M. (2017). Effects of crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating. *Chemical Engineering Journal*, 320, 363-375.
- [38] Bedin, K. C., Martins, A. C., Cazetta, A. L., Pezoti, O., & Almeida, V. C. (2016). KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: Adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal. *Chemical Engineering Journal*, 286, 476-484.
- [39] Ding, D., Zhao, Y., Yang, S., Shi, W., Zhang, Z., Lei, Z., & Yang, Y. (2013). Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-walnut shell: equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies. *Water research*, 47(7), 2563-2571.
- [40] Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., & Xu, Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61.
- [41] Elmoubarki, R., Mahjoubi, F. Z., Tounsadi, H., Moustadraf, J., Abdennouri, M., Zouhri, A., & Barka, N. (2015). Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water resources and industry*, 9, 16-29.