



Semnan University

Journal of Applied Chemistry

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

Research Article

Synthesis of Nanoparticles Embedded In Polymer: Nanostructure Of Magnetic Polyaniline/Strontium Trioxide-Titanium For Removing Polyphenols From Dairy Wastewater

Gholam Reza Nabi Bidhendi^{✉*}, Akbar Masoudi, Ali Reza Pardakhti[✉], Naser Mehrdadi[✉]
 Department of Environmental Engineering, Faculty Of Environment, Thran University, Tehran, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 31/Aug/2022

Revised: 29/Oct/2022

Accepted: 31/Oct/2022

Keywords:

Strontium–titanium oxide, In situ polymer synthesis, polyphenol removal, Dairy industrial effluent, Polyaniline conductive polymer.

ABSTRACT

Dairy wastewater is one of the most pollutant resulting from food industry, which is mainly composed of complex substances such as organic compounds, mineral compounds, chlorides, sulfides, fats and oils. The presence of high organic loading in dairy wastewater causes negative effects on the environment. In this research, magnetic polyaniline with strontium-titanium trioxide was applied as an environmentally friendly, low-cost and efficient Nano adsorbent to reduce polyphenols from dairy wastewater. The synthesized nanocomposite shows a high absorption capacity compared to polyphenols. This feature can be attributed to van der Waals interaction (π - π and electrostatic interactions), n - π interaction, and hydrogen bonding of the adsorbent with the analyte. Polyaniline causes hydrogen and π - π interaction with polyphenols due to the presence of functional groups containing nitrogen and backbone of π -conjugated electrons. Also, the existence of metal orbitals in SrTiO₃ enables the formation of Lewis acid base with polyphenols. SrTiO₃ nanoparticles give outstanding physical properties, high thermal and chemical stability, and acceptable specific surface area to the nanocomposite, which causes a synergistic effect with the unique properties of polyaniline. Finally, due to the presence of magnetic nanoparticles and with the help of an external magnet, time is saved in the separation step. Also, in this article, factors affecting the absorption of polyphenols such as solution pH, adsorbent amount, contact time, concentration and temperature were investigated. The results showed that MPANI@SrTiO₃ shows high efficiency by removing 89.41% of polyphenols (under optimal conditions, pH 5, adsorbent amount 20 mg, time 150 minutes at room temperature and salt percentage 0.01(w/v%)). Validity of the proposed method was checked using adsorption isotherm and kinetic models. According to the data, the adsorption kinetics of polyphenols on the MPANI@SrTiO₃ adsorbent corresponded to the semi-first-order, and the experimental equilibrium of the Langmuir model was matched with the maximum adsorption capacity of the single layer of 67.11 mg/g. Also, the thermodynamic parameters ΔG° (kJ/mol), ΔH° (kJ/mol) and ΔS° (kJ/mol K) were obtained as -19.8, -60.61 and -0.17, respectively, because of the nature of adsorption It corresponds to the exothermic mechanism and physical absorption.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2022.28240.2096>

© 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., Masoudi, A., Pardakhti, A., & Mehrdadi, N. (2022). Synthesis of nanoparticles embedded in polymer: nanostructure of magnetic polyaniline/strontium trioxide-titanium for removing polyphenols from dairy wastewater. *Applied Chemistry.*, 18(68), 29-46. (in Persian)

سنتز نانوذرات جاسازی شده در پلیمر: نانوساختار پلی آنیلین/تری اکسید استرانسیم -

تیتانیوم مغناطیسی برای حذف پلی فنول‌ها از پساب‌های لبنی

غلامرضا نبی بیدهندی*، اکبر مسعودی، علیرضا پرداختی، ناصر مهردادی

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

تاریخ دریافت: ۰۱/۰۶/۰۹ تاریخ تصحیح: ۰۱/۰۸/۰۷ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۸/۰۹

چکیده

پساب صنایع لبنی یکی از آلوده‌کننده‌ترین فاضلاب حاصل از فرآوری مواد غذایی می‌باشد که عمدتاً از مواد پیچیده‌ای مانند ترکیبات آلی، ترکیبات معدنی، کلریدها، سولفیدها، چربی‌ها و روغن‌ها تشکیل شده است. وجود بار آلی بالا در پساب لبنیات سبب اثرات منفی بر محیط زیست می‌باشد. در این تحقیق پلی آنیلین مغناطیسی همراه با تری اکسید استرانسیم-تیتانیوم ($SrTiO_3$) به عنوان یک نانو جاذب سازگار با محیط زیست، کم هزینه و کارآمد به منظور کاهش پلی فنول‌ها از پساب لبنی به کار گرفته شد. نانوکامپوزیت $MPANI@SrTiO_3$ سنتز شده ظرفیت جذب بالایی را نسبت به پلی فنول‌ها نشان می‌دهد. این ویژگی را می‌توان به برهمکنش واندروالس (برهمکنش‌های $\pi-\pi$ و الکترواستاتیک)، برهمکنش $n-\pi$ و پیوند هیدروژنی جاذب با آنالیت نسبت داد. پلی آنیلین به دلیل وجود گروه‌های عاملی حاوی نیتروژن و ستون فقرات الکترون‌های مزدوج π سبب برهمکنش هیدروژنی و $\pi-\pi$ با پلی فنول‌ها می‌شود. همچنین وجود اوربیتال‌های فلزی در $SrTiO_3$ تشکیل اسید باز لوئیس با پلی فنول‌ها را امکان پذیر می‌کند. نانو ذرات $SrTiO_3$ خواص فیزیکی برجسته، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، مساحت سطح ویژه قابل قبول به نانوکامپوزیت می‌دهد که با خواص منحصر به فرد پلی آنیلین سبب اثر هم‌افزایی می‌شود. در نهایت، به دلیل وجود نانوذرات مغناطیسی و با کمک یک آهنربای خارجی، در مرحله جداسازی صرفه‌جویی زمانی رخ می‌دهد. همچنین در این مقاله عوامل موثر بر جذب پلی فنول‌ها مانند pH محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که $MPANI@SrTiO_3$ با حذف ۸۹/۴۱٪ پلی فنول‌ها (در شرایط بهینه، pH مقدار جاذب ۲۰ میلی‌گرم، زمان ۱۵۰ دقیقه در دمای اتاق و درصد نمک ۰/۰۱ درصد وزنی/حجمی) کارایی بالایی را نشان می‌دهد. اعتبار روش پیشنهادی با استفاده از مدل‌های ایزوترم جذب و سینتیک بررسی شد. بر طبق داده‌ها سینتیک جذب پلی فنول‌ها بر جاذب $MPANI@SrTiO_3$ با مرتبه اول مطابقت داشت ($R^2 > 0.99$)، و تعادل تجربی مدل لانگمویر را با حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ۶۷/۱۱ میلی‌گرم بر گرم ($R^2 > 0.99$) مطابقت داده شد. همچنین پارامترهای ترمودینامیکی ΔH° (kJ/mol) ΔG° (kJ/mol) و ΔS° (kJ/mol K) به ترتیب -۸/۱۹، -۶۰/۶۱ و -۰/۱۷ به دست آمد در نتیجه ماهیت جذب با مکانیسم گرمازا و جذب فیزیکی مطابقت دارد.

کلمات کلیدی: تری اکسید استرانسیم-تیتانیوم، سنتز پلیمر درجا، حذف پلی فنول‌ها، پساب صنعتی لبنیات، پلیمرهای پلی آنیلین.

۱- مقدمه

امروزه یکی از پیشرفته‌ترین صنایع غذایی در جهان، صنعت لبنیات است که با سرعت روزافزونی در حال توسعه می‌باشد. این رشد را می‌توان به رشد جمعیت، افزایش تقاضا و همچنین تولید محصولات جدید با فرمولاسیون متنوع ربط داد. یکی از فرمولاسیون‌های جدید در این صنعت، تولید لبنیات فراسودمند و کاربردی می‌باشد. توسعه غذاهای فراسودمند برای اولین بار در

ژاپن در دهه ۱۹۸۰ هنگام مواجهه با افزایش هزینه‌های مراقبت‌های بهداشتی، آغاز شد که هدف اولیه آن بهبود سلامت جمعیت سالخورده کشور بود [۱]. امروزه به دلیل اهمیت بالای سلامت جامعه، افزایش آگاهی مصرف‌کنندگان نسبت به دریافت مواد مغذی از رژیم غذایی روزانه و به ویژه نگرانی درباره وضعیت سلامت افراد مسن‌تر و افرادی که در معرض بیماری هستند، موضوع مصرف غذاهای فراسودمند به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۲]. کمیسیون اروپایی علوم غذایی فراسودمند^۱ و انستیتو علوم حیاتی بین‌المللی اروپا^۲، غذاهای فراسودمند را این‌گونه تعریف کرده‌اند: یک محصول غذایی می‌تواند فراسودمند در نظر گرفته شود اگر علاوه بر نقش تغذیه‌ای غذا، اثرات مفیدی بر روی عملکرد یک یا چند ارگانسیم انسان داشته باشد و در نتیجه شرایط جسمی و روانی را بهبود ببخشند و یا خطر ابتلا به بیماری‌ها را کاهش دهند [۳،۴]. با توجه به این رویکرد محصولات لبنی نیز کاندید بسیار مناسبی برای غذای فراسودمند می‌باشند زیرا از جایگاه ویژه‌ای در سبد خانواده و تغذیه مردم برخوردارند و در رژیم غذایی اکثر جمعیت جهان گنجانده شده‌اند. در این زمینه، افزایش قابل توجهی به کاربرد ترکیبات دارای خواص عملکردی از منابع طبیعی گیاهی و جانوری وجود داشته است. از جمله این ترکیبات می‌توان به خانواده پلی‌فنول‌ها اشاره کرد [۵]. پلی‌فنول‌ها یکی از فراوان‌ترین و گسترده‌ترین مولکول‌های نشات گرفته از گیاهان می‌باشند که در میوه‌ها، سبزیجات، آجیل، دانه‌ها، گل‌ها و پوست درختان یافت می‌شوند. این خانواده شامل چندین زیرگروه از ترکیبات فنولی است که از مواد اولیه مانند اسیدهای فنولیک و استیل‌بن‌ها تا مولکول‌های پیچیده پلی‌میریزه شده مانند تانن‌ها که از ترکیبات ابتدایی به دست می‌آیند، را شامل می‌شود [۶].

افزایش تعداد مطالعات در مورد غنی‌سازی مواد غذایی با ترکیبات فنولی عمدتاً به دلیل خواص آنتی‌اکسیدانی و حذف رادیکال‌های آزاد و اثرات مثبت احتمالی آنها بر سلامت انسان بوده است. رادیکال‌های آزاد معمولاً نقش مهمی در استرس اکسیداتیو و پاتوفیزیولوژی تعداد زیادی از بیماری‌ها از جمله سرطان، بیماری‌های عصبی و بیماری‌های قلبی عروقی ایفا می‌کنند [۷].

آنتی‌اکسیدان‌های طبیعی از جمله پلی‌فنول‌ها با کاهش استرس اکسیداتیو از بسیاری از بیماری‌ها جلوگیری می‌کنند [۵].

علیرغم همه فواید ذکر شده، پلی‌فنول‌ها می‌توانند تحت شرایط خاصی و در حضور یون‌های فلزی رفتار پرواکسیدانی از خود نشان دهند. فعالیت‌های پرواکسیدانی ترکیبات فنولی، سبب تولید رادیکال فنوکسیل می‌شود. رادیکال‌های فنوکسیل می‌توانند با اکسیژن واکنش دهند و O_2 ، H_2O_2 و ترکیبات پیچیده دیگری را تولید کنند که باعث پراکسیداسیون لیپیدی، آسیب به DNA و آپوپتوز در سلول‌های طبیعی، سمیت کبدی، رسوب آنزیم‌های گوارشی و کاهش فعالیت لیپاز می‌شود [۸].

علاوه بر مشکلات بالا، کمپلکس شدن ترکیبات پلی‌فنولی مانند اسیدهای فنولیک، مشتقات سیانیدین، دلفینیدین، کوئرستین، کامپفرول، مورین، اپی‌گالوکاتچین و کورکومین با عناصر زیستی (آهن، منیزیم، منگنز، روی، کبالت و مس) سبب کاهش جذب این عناصر در دستگاه گوارش و اختلال در مسیرهای متابولیکی وابسته به عناصر زیستی می‌شود [۹].

¹Foods for specified health uses² International Life Sciences Institute (ILSI)

بنابراین ورود باقی مانده پلی فنول ها از پساب صنایع مانند صنایع لبنی می تواند یک خطر برای محیط زیست به شمار آید [۱۳]-
 [۱۱]. تاکنون روش های مختلفی برای حذف ترکیبات فنولی مانند تجزیه زیستی هوازی [۱۴،۱۵]، فوتوکاتالیست ها [۱۶]،
 روش های الکتروشیمیایی [۱۷] و روش های جذب [۱۸] گزارش شده است. در میان تمام روش های پیشنهادی می توان فرآیند
 جذب را به عنوان یک فرآیند ساده، اثربخش، آسان با راندمان بالای حذف نسبت به ترکیبات آلی، به شمار آورد. بنابراین توسعه
 جاذب های بسیار کارآمد و ارزان با ظرفیت عملکردی مطلوب و مساحت سطح بالا برای فرآیند تصفیه آب بسیار توصیه می شود.
 امروزه مواد نانومقیاس به ویژه نانو پلیمرها به دلیل راندمان جذب بالا، نسبت سطح به حجم بالا و انعطاف پذیری در عملکرد
 سطح، جاذب های کارآمدی هستند

پلی آنیلین (PANI) در میان سایر پلیمرهای رسانا به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی قابل توجه، سیستم مزدوج π ، رسانایی
 بالا، پایداری حرارتی مناسب، سنتز آسان، هزینه کم به طور گسترده به عنوان جاذب مورد استفاده قرار می گیرد [۱۹،۲۰]. با این
 حال، نقاط ضعفی مانند حلالیت پایین و خواص مکانیکی ضعیف استفاده از آن را محدود می کند. این معایب را می توان با ترکیب
 مواد آلی و معدنی در مقیاس نانو در ماتریس پلیمری پلی آنیلین و تولید نانوکامپوزیت ها برطرف کرد. این رویکرد برای افزایش
 حلالیت در حلال های آلی یا آب و معرفی جاذب با ویژگی های جدید مفید است [۲۱]. اکسیدهای فلزی در مقیاس نانو به دلیل
 واکنش پذیری بالا، کارایی جذب مناسب و روش تولید ساده کاندیدهای مناسبی برای ترکیب با PANI می باشند. در حقیقت با
 کمپلکس فلزات و الکترون های مزدوج π پلیمرها (لیگاند)، خواص فلزی با خواص ستون فقرات کونژوگه ترکیب می شود و منجر
 به اثر هم افزایی (اثر لجستیک) می شود. مواد مبتنی بر استرانسیوم از مقاومت الکتریکی و حرارتی، پایداری شیمیایی و مقاومت
 در برابر خوردگی بالایی برخوردارند. هم چنین مواد مبتنی بر نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 دارای قابلیت جداسازی مغناطیسی
 هستند که باعث صرفه جویی در زمان و مزایایی مانند سرعت، سادگی، راندمان بالا و در دسترس بودن با هزینه کم می شوند.

از این رو در این تحقیق پلی آنیلین مغناطیسی همراه با تری اکسید استرانسیوم-تیتانیوم ($SrTiO_3$) به عنوان یک نانو جاذب به
 منظور کاهش پلی فنول ها از پساب صنعتی به کار گرفته شد. در مطالعه حاضر، جاذب مبتنی بر نانوکامپوزیت $SrTiO_3$ مغناطیسی -
 پلی آنیلین ($MPANI-SrTiO_3$) از طریق پلیمریزاسیون در محل (*in situ*) مونومر آنیلین (با استفاده از پرسولفات آمونیوم به عنوان
 اکسیدان در محیط اسیدی) برای حذف پلی فنول ها از پساب های صنعتی سنتز شد. نوع روش سنتز *in situ* می باشد که این روش
 را به یک روش کارآمد در عین حال ساده و سریع تبدیل کرده است. سنتز *in situ* برای غلبه بر چالش تجمع نانوذرات طراحی
 شده است. نانوذرات $SrTiO_3$ یک نانوکامپوزیت سازگار با محیط زیست و کم هزینه می باشند [۲۲]. $SrTiO_3$ را می توان جز
 خانواده اکسیدهای نوع پروسکایت متراکم به شمار آورد که نه تنها طیف متنوعی از خواص فیزیکی برجسته، پایداری حرارتی و
 شیمیایی بالا، مساحت سطح ویژه قابل قبول را از خود نشان می دهد بلکه یک نیمه هادی مهم از نوع n با فاصله باند حدود ۳/۲
 eV می باشد [۲۳]. داده های این مقاله نشان دادند که $MPANI@SrTiO_3$ سنتز شده ظرفیت جذب بالایی را نسبت به پلی فنول ها

نشان می دهد. این ویژگی را می توان به برهمکنش واندروالس (برهمکنش های $\pi-\pi$ و الکترواستاتیک)، برهمکنش $\pi-\pi$ ، و پیوند H نسبت داد. پلی آنیلین به دلیل وجود گروه های عاملی حاوی نیتروژن و ستون فقرات الکترون های مزدوج π سبب برهمکنش هیدروژنی و $\pi-\pi$ با پلی فنول ها می شود. هم چنین وجود اوربیتال های فلزی در SrTiO_3 تشکیل اسید باز لویس با پلی فنولها را امکان پذیر می کند. در نهایت، به دلیل وجود نانوذرات مغناطیسی و با کمک یک آهنربای خارجی، زمان جداسازی به شدت کاهش یافت. اعتبار داده های تجربی با آزمایش ایزو ترم های مختلف جذب، نرخ جنبشی و مدل های ترمودینامیکی برای تشخیص مکانیسم و نوع فرآیند جذب بررسی شد.

عملکرد سطح، مورفولوژی و ترکیب عنصری MPANI-SrTiO_3 جدید سنتز شده با تکنیک های FT-IR، FE-SEM و EDX مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. عوامل موثر بر جذب پلی فنولها مانند pH محلول، مقدار جاذب، زمان تماس، غلظت و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. داده های بدست آمده ایزو ترم های جذب مختلف و سینتیک جذب برای حذف پلی فنولها از ترکیبات آلی کارخانجات لبنی مورد ارزیابی قرار گرفتند. علاوه بر این، مطالعه ترمودینامیکی جذب پلی فنولها بر روی MPANI-SrTiO_3 و نوع مکانیزم واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- معرف ها و مواد شیمیایی

اکتاهیدرات استرانسیوم هیدروکسید ($\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، تیتانیوم اکسید (TiO_2)، اسید سولفوریک (H_2SO_4)، استون، متانول، استونیتریل، 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 Merck Chemicals (دارمشتات، آلمان) خریداری شد. آنیلین ($\leq 99\%$)، آمونیوم پراکسید دی سولفات (APS) ($\leq 99\%$) و محلول آمونیاک ۲۵٪ از شرکت Solar BioScience & Technology Co. Ltd (پکن، چین) تهیه شد.

۲-۲- تجهیزات و وسایل

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 MPANI-SrTiO_3 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-فرا بنفش Perkin Elmer Lambda-25 برای تعیین غلظت پلی فنولها استفاده شد.

مقادیر pH محلول‌های نمونه توسط دستگاه pH متر Metrohm مدل ۶۹۱ (هریسو، سوئیس) تعیین شد. یک هیتر مجهز به همزن مغناطیسی مدل Heidolph MR 3001 K برای هم‌زدن و به دمارساندن یکنواخت محلول‌ها به کار گرفته شد. همچنین از یک shaker مدل GFL 3005 (برلین، آلمان) برای تکان دادن محلول‌های نمونه استفاده شد.

۲-۳- روش اندازه‌گیری پلی فنول‌ها

در مقاله حاضر، از ماده ۱،۱-دی فنیل-۲-پیکریل هیدرازیل (DPPH) برای اندازه‌گیری ترکیبات فنولی استفاده شده است. در این تکنیک از اسپکتروفتومتری مرئی-فرابنفش رادیکال آزاد ۱،۱-دی فنیل-۲-پیکریل هیدرازیل (DPPH) در طول موج ۵۱۵ نانومتر استفاده می‌شود. افزودن یک آنتی‌اکسیدان مانند پلی‌فنول‌ها منجر به کاهش جذب، متناسب با غلظت و فعالیت آنتی‌اکسیدانی ترکیب و تبدیل رنگ از بنفش به زرد کم‌رنگ می‌شود. این روش مزیت استفاده از یک رادیکال آزاد پایدار و در دسترس تجاری را نشان می‌دهد که انجام آن آسان و بسیار تکرارپذیر می‌باشد [۲۴].

در این مقاله برای اندازه‌گیری پلی فنول‌ها از نمونه‌های پساب لبنی (قبل و بعد از فرآیند حذف) حجم ثابتی از نمونه (۴/۷۵ میلی‌لیتر) همراه با ۲۵۰ میکرولیتر DPPH (۱ میلی‌مولار در اتانول) مخلوط شد و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی در دمای اتاق نگهداری شد. سپس جذب نمونه توسط دستگاه اسپکتروفتومتری مرئی-فرابنفش در طول موج ۵۱۵ نانومتر قرائت شد.

۲-۴- سنتز نانومکعب‌های SrTiO_3

تکنیک هیدروترمال معمولی برای سنتز نانومکعب‌های SrTiO_3 استفاده شد. مقدار محاسبه شده اکتاهیدرات استرانسیوم هیدروکسید (۱/۴ گرم) در ۲۰ میلی‌لیتر NaOH (۳ مولار) تحت هم‌زدن مداوم حل شد. در مرحله بعد به این محلول، محلول تیتانیوم‌اکسید، تهیه شده با مخلوط کردن ۰/۴ گرم TiO_2 در ۲۰ میلی‌لیتر NaOH (۳ مولار)، به صورت قطره‌ای با سرعت یک قطره در ثانیه تحت هم‌زدن شدید اضافه شد. پس از ۳۰ دقیقه هم‌زدن، ۴۰ میلی‌لیتر از مخلوط واکنش به اتوکلاو فولاد ضد زنگ ۱۰۰ میلی‌لیتری با پوشش تفلون منتقل شد و تحت تیمار هیدروترمال در دمای ۱۳۰ درجه سانتیگراد به مدت ۷۲ ساعت قرار گرفت. سپس رسوب به دست آمده از نانومکعب‌های SrTiO_3 چندین بار با آب دیونیزه کاملاً شسته شد و در آن خلاء با فشار ۱۰۰ میلی‌بار و دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۵- سنتز SrTiO_3 دوپ شده با پلیمر پلی آنیلین مغناطیسی

نانوذرات SrTiO_3 دوپ شده با پلی آنیلین (PANI-SrTiO_3) با مخلوط کردن مونومر آنیلین و نانوذرات SrTiO_3 با نسبت ۳:۱ تهیه شدند. در ابتدا ۰/۵ گرم از نانوذرات SrTiO_3 در بخش ۲-۴ در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول آنیلین (۰/۴ مولار در ۰/۵ مولار H_2SO_4) توسط دستگاه اولتراسونیک پراکنده شد تا یک سوسپانسیون آنیلین- SrTiO_3 ایجاد شود. پس از آن، یک محلول آمونیوم پراکسید دی‌سولفات (۰/۴ مولار در ۱۰۰ میلی‌لیتر H_2SO_4) به آرامی به سوسپانسیون در یک حمام یخ تحت هم‌زدن شدید اضافه شد. در

مرحله بعد همزمان با انجام اولتراسونیک، مخلوط با محلول H_2SO_4 (۰/۱ مولار) و آب مقطر شسته شد. در نهایت محصول $(PANI-SrTiO_3)$ خشک شد و نانوکامپوزیت جامد جمع آوری شد.

۲-۶- سنتز $PANI@SrTiO_3$ مغناطیسی

$PANI-SrTiO_3$ مغناطیسی از طریق یک روش هم‌رسوب به شرح زیر تهیه شد: یک مخلوط با پراکنده کردن ۰/۱۵ گرم $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، ۰/۳ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۱ گرم $MPANI-SrTiO_3$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر تحت ۱۰ دقیقه اولتراسونیک در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد تهیه شد. سپس، یک محلول آمونیاک (۱/۵ میلی‌لیتر، ۲۵٪) به آرامی به مخلوط اضافه شد در حالی که به مدت ۵ ساعت به شدت هم زده شد. نانوکامپوزیت تولید شده ($MPANI@SrTiO_3$) با مقدار اضافی آب مقطر شسته شد و در آن در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۷- روش حذف پلی فنول‌ها از پساب صنعتی

به طور خلاصه، حذف پلی فنول‌ها از محیط‌های آبی با تغییر پارامترهای موثر بر حذف یعنی pH محلول (در بازه ۳-۹)، مقدار جذب (۵ تا ۵۰ میلی‌گرم)، مقدار نمک (۰ تا ۰/۰۵ درصد وزنی حجمی)، زمان جذب (در محدوده ۰-۲۱۰ دقیقه)، غلظت اولیه (در بازه ۱۰-۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و دمای استخراج (۲۵-۴۵ درجه سانتیگراد) به طور کامل مورد بررسی قرار گرفتند. پس از اتمام فرآیند جذب، جاذب-پلی فنول با استفاده از آهنربای خارجی خارج شد و غلظت باقیمانده پلی فنول‌ها در محلول آبی با استفاده از دستگاه uv-vis اندازه‌گیری شد. در نهایت، درصد حذف (%R) و ظرفیت جذب تعادلی (Q_e) با توجه به معادلات ۱ و ۲ تعیین شد

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

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

که در آن Q_e (mg.g⁻¹) ظرفیت جذب، V (mL) حجم آبی، m (g) جرم جاذب، C_0 (mg L⁻¹) غلظت اولیه پلی فنولها و Ce (mg L⁻¹) غلظت باقیمانده می‌باشد.

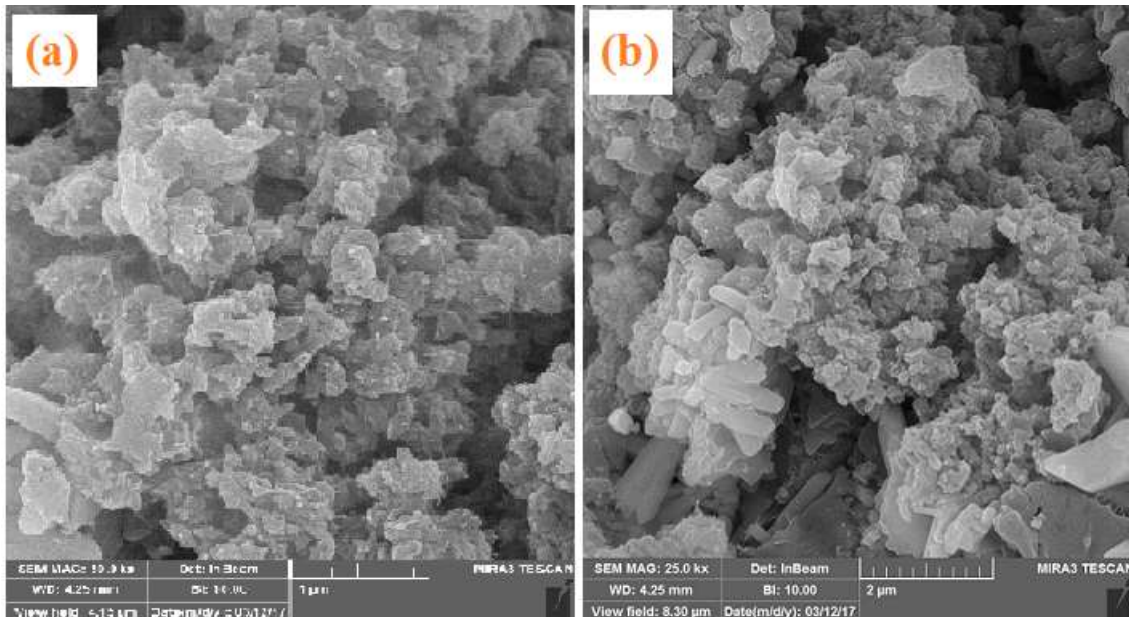
۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- شناسایی مواد سنتز شده

۳-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

ویژگی‌های ساختاری و مورفولوژی سطح پلی آنیلین و نانوکامپوزیت $MPANI-SrTiO_3$ سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ FESEM مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM شکل a نشان‌دهنده ساختار اسفنج مانند، متخلخل با مساحت ویژه بالا و پلیمریزاسیون موفق آنیلین می‌باشد. در شکل b تغییر مورفولوژی PANI پس از اصلاح با مواد مغناطیسی و نانوذرات $SrTiO_3$ و جاسازی $SrTiO_3$ و نانوذرات مغناطیسی در لایه‌های پلی آنیلین و سنتز موفق نانوکامپوزیت را به وضوح نشان می‌دهد. هم‌چنین

می توان نتیجه گرفت که حضور نانو ذرات اکسید فلزات در لایه های پلی آنیلین از تجمع ذرات پلی آنیلین جلوگیری می کند. که این عدم تجمع منجر به افزایش سطح موثر می شود که منجر به افزایش راندمان جذب می شود.



شکل ۱: ویژگی های ساختاری و مورفولوژی سطح (a) PANI و (b) MPANI-SrTiO₃.

۳-۱-۲ طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس

به منظور اثبات حضور نانوذرات SrTiO₃ مغناطیسی در ماتریس PANI، از روش آنالیز عنصری استفاده شد. داده های طیف EDX (جدول ۱) به وضوح حضور سه عنصر C، O و N را در پلی آنیلین تایید کرد. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل EDX جاذب سنتز شده، MPANI-SrTiO₃ عناصر اضافی Fe، Sr و Ti را نشان می دهد که از نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ و SrTiO₃ منشا گرفته اند، در نتیجه تشکیل موفقیت آمیز نانوکامپوزیت MPANI-SrTiO₃ را تایید می کند.

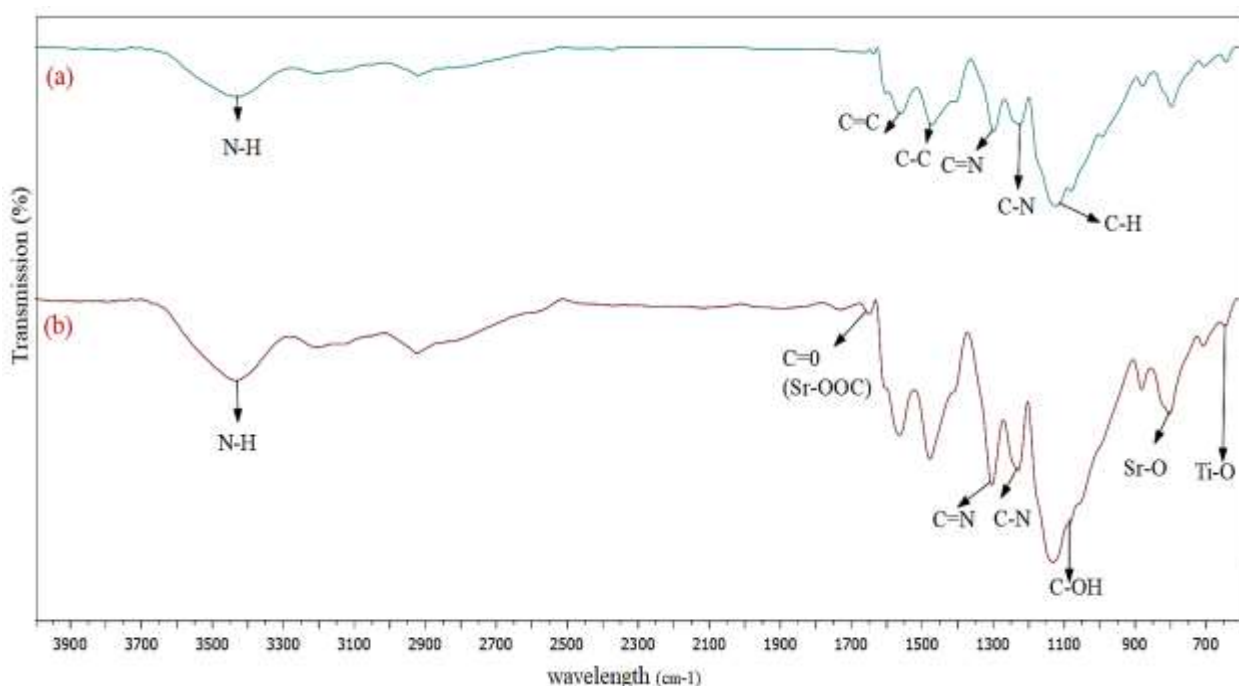
جدول ۱: تجزیه و تحلیل EDX پلی آنیلین و نانوکامپوزیت MPANI-SrTiO₃.

عناصر (w/w%)						نام ترکیب
کربن	اکسیژن	نیتروژن	آهن	استرانسیوم	تیتانیوم	
۵۱/۳۳	۱۷/۰۳	۹/۳۶	-	-	-	پلی آنیلین
۴۰/۲۳	۲۸/۹۹	۲/۲۰	۱/۶۹	۴/۳۹	۲/۳۴	نانو کامپوزیت MPANI-SrTiO ₃

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

مطالعه FTIR برای تایید سنتز موفقیت آمیز نانوکامپوزیت و وجود گروه های عاملی سطح مواد تازه سنتز شده تکنیک مفیدی می باشد. از این رو طیف FTIR پلی آنیلین ساده و نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین-SrTiO₃ در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف پلی آنیلین ساده (شکل ۲(a)) پیک مشخصه را در ۱۵۵۹، ۳۴۱۸ و ۱۴۳۰ cm⁻¹ نشان می دهد که به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C=C، N-H و C-C (ارتعاشات کششی حلقه های بنزنوئیدی و کینوئیدی) می باشد. پیک های ظاهر شده در

1294cm^{-1} و 1125cm^{-1} به دلیل ارتعاشات کششی C=N و C-N هستند در حالی که نوار در 1120cm^{-1} ممکن است به ارتعاشات خمشی C-H خارج از صفحه پلی آنیلین نسبت داده شود. شکل ۲(b) نوارهای IR اضافی را برای نانوکامپوزیت MPANI-SrTiO₃ در مقایسه با پیک‌های پلی آنیلین ساده نشان می‌دهد، از جمله می‌توان به پیک‌های 810cm^{-1} و 617cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کشش و خمشی Ti-O در SrTiO₃ اشاره کرد. نوار کششی در 1678cm^{-1} ممکن است به استات باقیمانده در Sr-OOC نسبت داده شود. پیک 589cm^{-1} به پیوند Fe-O در نانوذرات Fe₃O₄ مغناطیسی اشاره دارد. شکل ۲(b) نشان می‌دهد که پیک‌های پلی آنیلین پس از اتصال به نانوذرات SrTiO₃ و Fe₃O₄ اندکی جابجا شده‌اند. این انتقال را می‌توان به جاذبه‌های ضعیف واندروالسی بین نانوذرات SrTiO₃/Fe₃O₄ و زنجیره پلیمری نسبت داد.

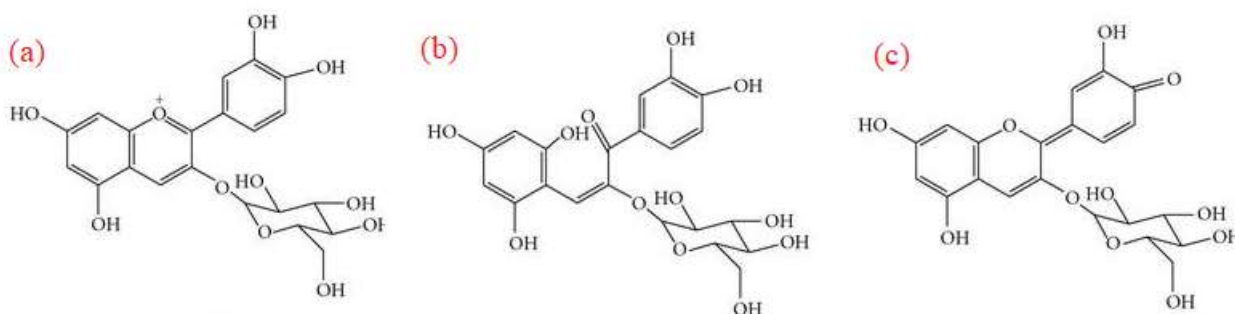


شکل ۲: طیف FTIR (a) پلی آنیلین ساده و (b) نانوکامپوزیت مغناطیسی پلی آنیلین-SrTiO₃.

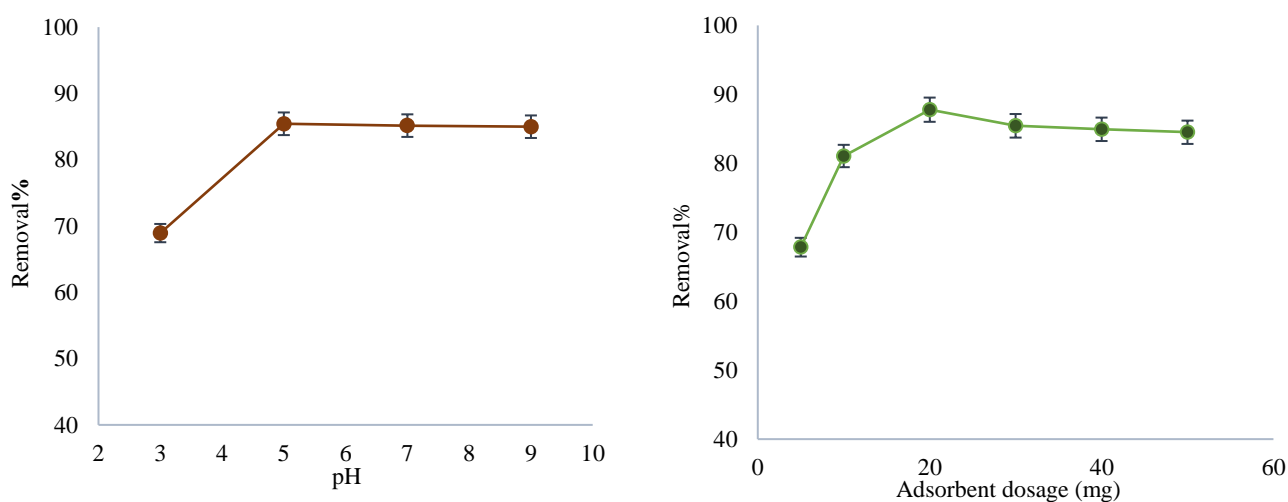
۳-۱۲ اثر pH

pH محلول یک پارامتر مهم در شیمی جذب است زیرا هم بر ساختار سطحی جاذب و هم آنالیت تأثیر می‌گذارد به عبارت دیگر در pHهای مختلف نمونه، بار سطحی MPANI@SrTiO₃ می‌تواند دستخوش تغییر شود و اشکال مختلف پلی فنولها تشکیل شود. از این رو، اثر این پارامتر بر روی محلول پلی فنولها (۵۰ میلی گرم در لیتر، محلول آبی ۲۰ میلی لیتر) با استفاده از ۳۰ میلی گرم جاذب به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای اتاق مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان داد که حذف پلی فنولها تا $\text{pH} = 5$ افزایش می‌یابد و سپس شروع به کاهش می‌کند. در $\text{pH} \leq 4$ ، غلظت بالای H⁺ در محلول منجر به پروتونه شدن گروه آمین موجود در پلیمر پلی آنیلین می‌شود که باعث کاهش میزان جذب سایت‌های فعال می‌شود به عبارت دیگر در یک محیط اسیدی، PANI به دلیل وجود گروه‌های بازی (ایمین و آمین) تمایل به ایجاد بار مثبت دارد.

علاوه بر جاذب، جذب پلی فنول‌های مختلف نیز در pHهای مختلف یکسان نمی‌باشد. به عنوان مثال طیف وسیعی از پلی فنول‌ها مانند cyanidin-3-glucoside در pHهای مختلف ساختارهای مختلفی دارد به طوری که در $\text{pH} \leq 3$ شکل کاتیون فلاویلیوم (شکل ۳) به خود می‌گیرند و در $\text{pH} = 5$ به ساختار چالکون تغییر ساختار می‌دهد. و در نهایت در $\text{pH} = 7$ پایه کینونوئیدی پیدا می‌کند. گروه دیگری از پلی فنول‌ها مانند کاتچین برخلاف گروه ذکر شده حساسیت کمتری به pH دارد. از آنجایی که ترکیبات فنولی برای اتصال به جاذب از اتصال π - π توسط حلقه‌های آروماتیک خود کمک می‌گیرند بنابراین در $\text{pH} = 3$ کاتیون فلاویلیوم باری را در سیستم حلقه آروماتیک اضافه می‌کند که سبب برهمکنش‌های دافعه ای با جاذب می‌شود. در $\text{pH} = 7$ یکی از حلقه‌های آروماتیک شکسته می‌شود تا پایه کینونوئیدی تولید کند، که همین واکنش سبب کاهش پتانسیل برهم کنش π - π می‌شود. (شکل ۳). برای پلی فنولها بر پایه فرولیک اسید، با داشتن مقدار $\text{pK}_a = 4/6$ انتظار می‌رود در مقادیر pH بین ۵ تا ۷ به شکل آنیونی باشند که در بازه اسیدی ($\text{pH} = 5$) استرانسیوم به شکل مثبت قرار دارد و سبب ایجاد جاذبه می‌شود. بنابراین بر اساس نتایج و ساختارهای پلی فنول میتوان انتظار بالاترین کارایی در $\text{pH} = 5$ را داشت.



شکل ۳: ساختار مولکولی (a) فلاویلیوم، (b) چالکون و (c) کینونوئیدول.



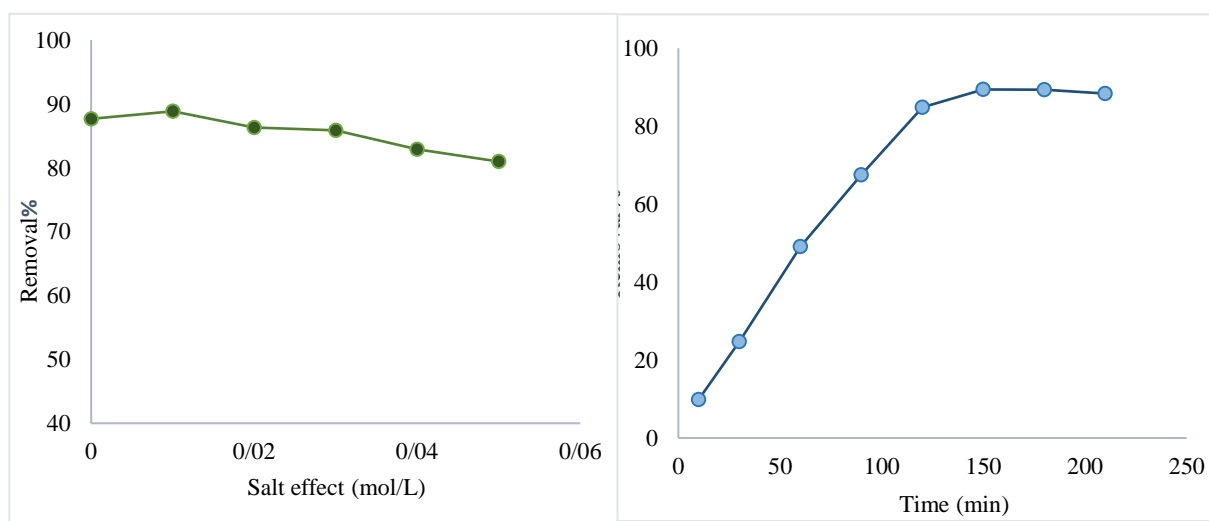
شکل ۴: اثر اسیدیته محلول نمونه و میزان جاذب بر درصد حذف.

۳-۳ اثر دوز بر عملکرد حذف

تأثیر دوز جاذب بر راندمان جذب با استفاده از مقادیر مختلف جاذب سنتز شده برای حذف پلی فنولها از محلول آبی (۵۰ میلی گرم در لیتر، ۲۰ میلی لیتر) در pH ثابت ۵ به مدت ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل b۴ نشان می دهد که با افزایش دوز از ۵ به ۲۰ میلی گرم، حذف پلی فنولها از ۶۷/۸۴ به ۸۷/۷۷ درصد افزایش یافته است. پس از آن، با افزایش بیشتر دوز جاذب، تغییر قابل توجهی وجود نداشت. این افزایش را می توان به در دسترس بودن بیشتر مکان های جذب در فاز جامد نسبت داد در حالی که سطح ثابت کارایی جاذب در بیش از ۲۰ میلی گرم را می توان به رسیدن جاذب به نقطه اشباع خود در دوزهای بالا نسبت داد. در این مرحله، مکان های فعال جاذب روی هم قرار می گیرند و انباشته می شوند و باعث کاهش مساحت ویژه و در نتیجه کاهش کارایی جذب می شوند. بنابراین، ۲۰ میلی گرم به عنوان جرم جاذب بهینه تعیین شد.

۳-۴ اثر نمک

غلظت نمک یکی دیگر از پارامترهای مهم موثر بر درصد حذف پلی فنولها از محیط آبی است. بنابراین، اثر نمک در سطوح ۰، ۰/۰۱، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، و ۰/۵ mol/L مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش غلظت نمک تا ۰/۰۱ درصد، تأثیر معنی داری بر راندمان حذف مشاهده نشد. پس از آن، مقدار پلی فنول جذب شده با افزایش قدرت یونی از ۰/۰۱ به ۰/۰۵ درصد کاهش یافت. این را می توان با دو دلیل ممکن توضیح داد. اول، اثر رقابتی یون های سدیم و کلرید اضافی است که وقتی قدرت یونی افزایش می یابد، مناطق فعال را اشغال می کند. دومین مورد، تشکیل یک انقباض دولایه باقیمانده از مواد جذب شده و نمک در اطراف نانوذرات است. از این رو، می توان نتیجه گرفت که غلظت نمک تا ۰/۰۱ درصد اثر خوبی بر اندمان استخراج داشته باشد.



شکل ۵: اثر قدرت یونی محلول نمونه و میزان زمان استخراج بر درصد حذف.

۳-۵ تأثیر زمان تماس و مطالعه سینتیکی

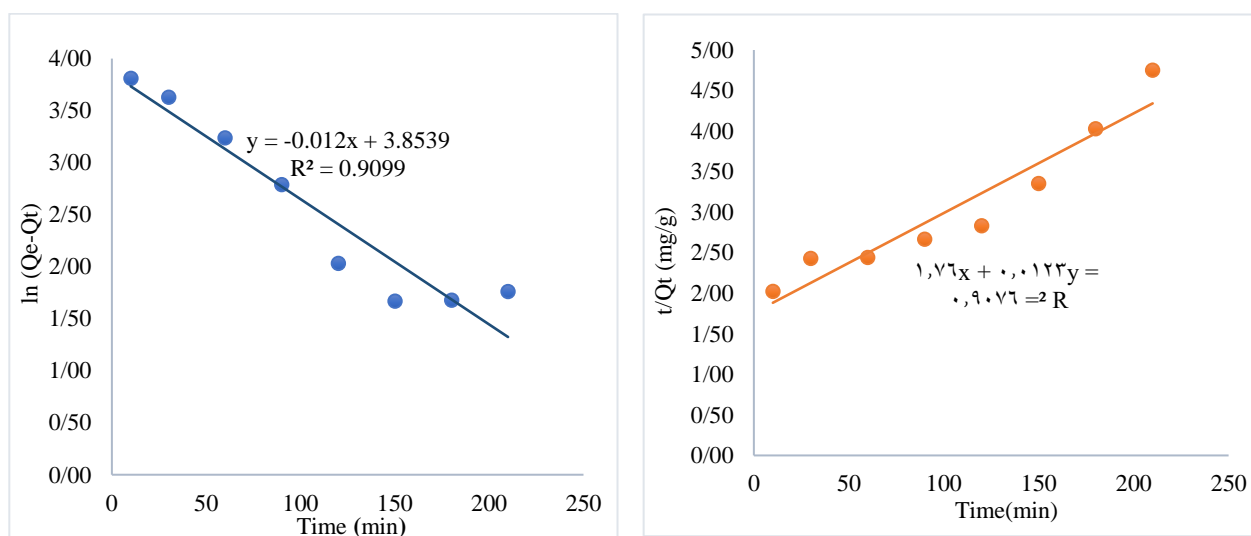
اثر زمان تماس بر حذف پلی فنول‌ها توسط MPANI-SrTiO₃ در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر از نمونه با مقدار جاذب ۲۰ میلی گرم، pH ۵، دمای اتاق و در بازه زمانی ۱۰ تا ۲۱۰ دقیقه تعیین شد. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، درصد حذف پلی فنول‌ها بر روی MPANI-SrTiO₃ در عرض ۱۵۰ دقیقه به ۸۹/۴۱٪ رسید و پس از آن تقریباً ثابت ماند. حذف سریع پلی فنول‌ها را می توان به برهم کنش موثر سایت‌های جاذب با آنالیت نسبت داد. هم چنین نشان داده شد که جذب پس از ۱۵۰ دقیقه به تعادل رسید و افزایش بیشتر تأثیری بر ظرفیت جذب MPANI-SrTiO₃ نداشت. این روند را می توان به صورت زیر توجیه کرد: در ابتدا به دلیل در دسترس بودن تمامی مکان‌های جاذب، میزان جذب بالاتری برای پلی فنول‌ها حاصل شد. پس از آن، راندمان جذب پلی فنول‌ها به دلیل کاهش غلظت پلی فنول‌ها و تعداد سایت‌های فعال موجود به طور قابل توجهی کاهش یافت. بنابراین ۱۵۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای مطالعات بیشتر انتخاب شد.

همچنین در این مطالعه منحنی‌های سینتیک جذب پلی فنول‌ها بر روی نانوکامپوزیت‌های MPANI-SrTiO₃ برای تعیین پارامترها و ماهیت مدل سینتیکی مورد مطالعه قرار گرفت. بنابراین جذب پلی فنول‌ها بر روی نانوکامپوزیت MPANI-SrTiO₃ با توجه به زمان برحسب مدل‌های سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (معادله‌های ۳ و ۴) مورد مطالعه قرار گرفت.

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

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

که در آن Q_e (mg.g⁻¹) ظرفیت تعادل، Q_t ظرفیت جذب در زمان، k_1 (1/min) و k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) ثابت‌های مدل هستند. نمودارهای خطی مدل‌ها در شکل ۶ به ترتیب در غلظت اولیه پلی فنول‌ها یکسان ۵۰ میلی گرم در لیتر در ۳۰۳ کلوین نشان داده شده است همان‌طور که نشان داده شده است داده‌های تجربی تطابق بیشتری با مدل شبه مرتبه اول دارد زیرا بهترین مدل با در نظر گرفتن مقادیر R^2 ، ظرفیت جذب تجربی در زمان تعادل ($Q_{e,exp}$) و ظرفیت جذب محاسبه شده (Q_e, cal) می‌باشد.



شکل ۶: مطالعه سینتیک جذب پلی فنول‌ها (a) مدل شبه مرتبه اول و (b) شبه درجه دوم.

۳-۵- تجزیه و تحلیل پارامترهای ایزوترم جذب

مدل‌های Freundlich, Langmuir و Dubinin-Radushkevich برای تعیین حداکثر جذب (Q_m) پلی فنولها در غلظت‌های مختلف و همچنین برای بررسی الگوی جذب مورد استفاده قرار می‌گیرند. در حقیقت ایزوترم جذب یک ابزار مهم برای تخمین ظرفیت جذب جاذب است در مدل لانگمویر فرض بر این است که (i) در طول فرآیند جذب، تنها یک لایه منفرد از آنالیت بر سطح جاذب جذب شود، (ب) ΔH جذب مستقل از کسر پوششی است؛ و تمام مکان‌های جذب با یکدیگر هم‌ارز هستند، و (iii) هیچ انتقال فازی از جذب شونده رخ ندهد. ایزوترم فروندلیچ مربوط به مکانیسم جذب چند لایه است. با این حال، دوبینین-رادوشکوویچ جذب چندین لایه از مواد جذب شده توسط نیروهای واندروالس را توصیف می‌کند. معادلات مربوط به فرم خطی سه مدل Langmuir, Freundlich و Dubinin-Radushkevich به ترتیب توسط معادلات (۵ تا ۷) توصیف می‌شود:

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

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

$$\ln Q_e = \ln Q_s - K_{ad} \varepsilon^2 \quad (7)$$

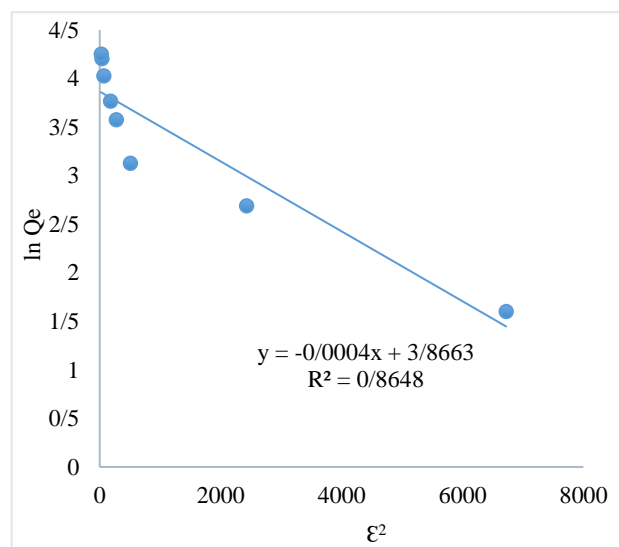
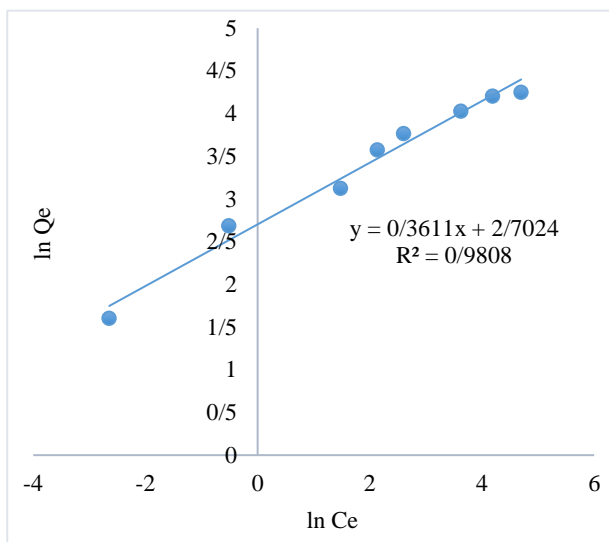
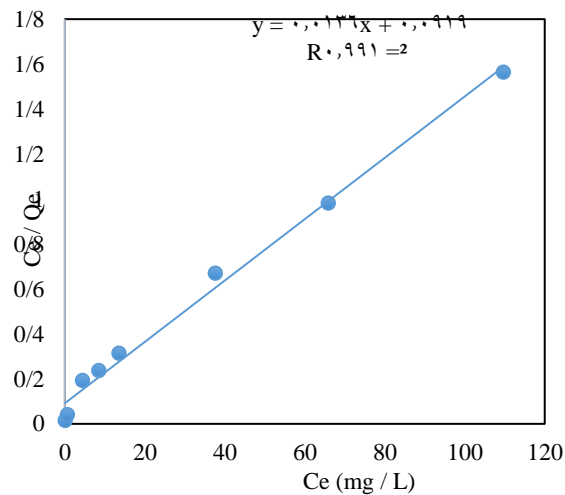
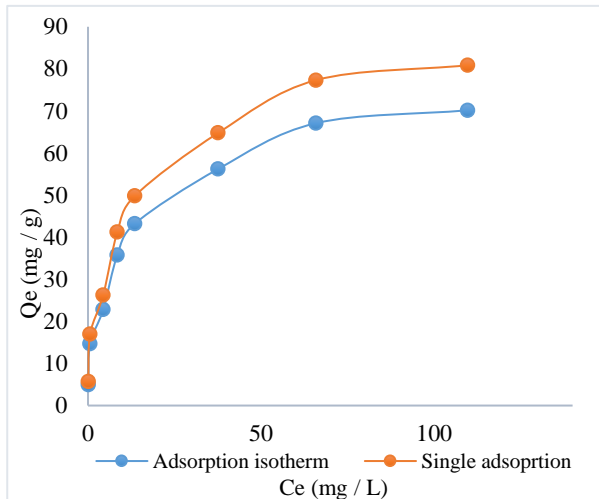
Q_e ظرفیت جذب تعادلی (Q_m (mg/g) حداکثر ظرفیت جذب تک لایه C_e (mg/g) غلظت باقیمانده در محلول پس از جذب (k_L (mg/L)، ثابت لانگمویر است. K_F ثابت فروندلیچ مربوط به ظرفیت جذب جاذب (Q_s (mg/g) مقدار تئوری ظرفیت جذب (K_{ad} (mg/g) مربوط به انرژی جذب (ε (mol/kJ) و ثابت ایزوترم است که با معادله زیر به دست می‌آید.

$$\varepsilon = RT \ln [1 + 1/C_e] \quad (8)$$

R ثابت گاز (8.314 J/molK) و T دما (K) است. شکل ۷ نمودارهای خطی سه ایزوترم مدل‌های لانگمویر (B)، فروندلیچ (C) و دوبینین (D) را نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای شکل ۷ و معادلات آنها، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند جذب از مدل لانگمویر ($R^2 > 0.99$) در مقایسه با مدل فروندلیش پیروی می‌کند، زیرا ضریب همبستگی بالاتری را نشان می‌دهد. هم‌چنین نمودار خطی C_e/q_e در مقابل C_e نشان داده شده است که تاییدی بر الگوی جذب تک لایه را نشان می‌دهد.

جدول ۲: ایزوترم‌های جذب و پارامترهای مربوط به آنها.

آنالیت	models											
	Langmuir			freundlich			Dubbin			Hill		
پلی فنولها	Q_m	K_L	R^2	K_f	n	R^2	Q_s	K_{ads}	R^2	n	Q_{sat}	N_M
	۶۷/۱۱	۰/۲۳	۰/۹۹۷	۱۳/۸۵	۳/۲۱	۰/۹۸۴	۳۵/۱۹	۰/۰۰۰۲	۰/۸۴۰	۱	۶۵/۹۹	۷۷/۳۵



شکل ۷: (a) تعادل جذب پلی فنول‌ها، (b) ایزوترم‌های لانگمویر، (c) فروندلیچ و (d) دوبینین.

۳-۶-۵- بررسی ترمودینامیکی

برای تعیین پارامترهای ترمودینامیکی موثر بر ماهیت و مکانیسم فرآیند جذب (مانند انرژی آزاد گیبس، آنتالپی و آنتروپی)، جذب پلی فنول‌ها توسط MPANI-SrTiO_3 در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. به طوریکه از بررسی این پارامترها می‌توان به گرماگیر یا گرماده بودن، خود به خودی یا غیر خودبه خودی واکنش و تغییرات بی نظمی فرآیند جذب پی برد. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، اثر دماهای مختلف واکنش ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین بر MPANI-SrTiO_3 مورد مطالعه قرار گرفت. مشخص شد که با افزایش دمای واکنش، ظرفیت جذب از ۴۸/۹۵ به ۴۶/۵۹ میلی گرم بر گرم کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت راندمان جذب در دمای پایین تر بهتر است.

جدول ۳: پارامترهای ترمودینامیکی برای جذب پلی فنولها.

آنالیت	پارامترها				
	T(K)	Q _e (mg/g)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
پلی فنولها	۲۹۸	۴۸/۹۵	-۹/۵۷		
	۳۰۸	۴۷/۹۶	-۸/۱۹	-۶۰/۶۱	-۰/۱۷
	۳۱۸	۴۶/۵۹	-۶/۱۳		

در این مطالعه، مدل ترمودینامیکی با معادله وان هوف (معادله ۷) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) (معادله ۸) بررسی شد.

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

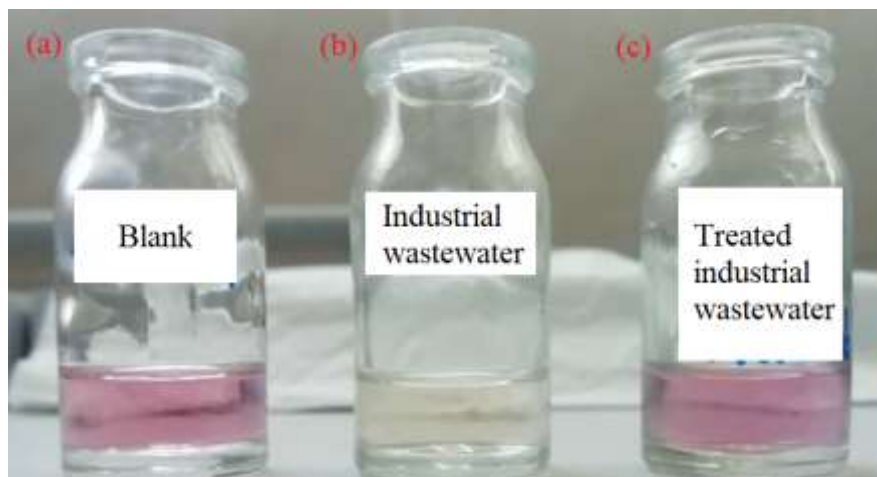
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8)$$

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 کلون است. مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 از شیب و قطع نمودار خطی $\ln K_D$ در مقابل $1/T(K)$ تعیین شد و در جدول (۳) فهرست شدند.

با توجه به داده‌های به دست آمده می‌توان به جذب خود به خودی واکنش پی برد زیرا کاهش ΔG همراه با افزایش دما می‌باشد. به طور کلی، مکانیسم جذب زمانی که ΔG بین ۰ و -۲۰ کیلوژول بر مول باشد، جذب فیزیکی است، در حالی که مقادیر بین -۴۰ و -۴۰۰ کیلوژول بر مول نشان دهنده جذب شیمیایی است. طبق جدول ۳، ΔG^0 بین ۰ تا -۲۰ کیلوژول بر مول است که نشان دهنده یک الگوی جذب فیزیکی برای فرآیند جذب پلی فنولها در MPANI-SrTiO₃ است. مقدار منفی تغییر آنتالپی ($\Delta H^0 = -۶۰/۶۱$ کیلوژول بر مول) دلالت بر ماهیت گرم‌مازیایی جذب دارد. مقدار منفی تغییر آنتروپی ($\Delta S^0 = -۰/۱۷$ kJ molK) نشان می‌دهد که درجه حرکت یونها (جاذب) در سطح مشترک مایع/جامد کاهش می‌یابد و در نتیجه با کاهش بی نظمی رو به رو هستیم.

۳-۷ تجزیه و تحلیل نمونه حقیقی

عملکرد نانوکامپوزیت سنتز شده با مطالعه حذف پلی فنولها از نمونه‌های حقیقی پساب صنعتی کارخانجات لبنی مورد ارزیابی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است معرف DPPH پس از اضافه کردن به نمونه شاهد رنگی می‌شود (شکل ۸a). این در حالی است که پس از اضافه کردن به نمونه پساب صنعتی به علت وجود پلی فنولها، شیری کم رنگ می‌شود (شکل ۸b). شکل ۸c نمونه پساب صنعتی تیمار شده (پس از حذف پلی فنولها با جاذب در شرایط بهینه) همراه با معرف DPPH را نشان می‌دهد. همان طور که نشان داده شده است پس از حذف نمونه در حضور معرف بی رنگ شده است و این بدان معناست که جاذب کارایی بالایی را در حذف پلی فنولها از خود نشان داده است. به طوریکه داده‌های حاصل نشان داد که درصد حذف پلی فنولها از نمونه حقیقی ۸۹/۴۱ درصد می‌باشد.



شکل ۸: پروفایل پلی فنولها آزاد پساب صنعتی کارخانه لبنیات (A) قبل از فرآیند حذف، (B) پس از فرآیند حذف.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق پلی آنیلین مغناطیسی همراه با تری اکسیداسترانسیم-تیتانیوم (SrTiO_3) به عنوان یک نانو جاذب سازگار با محیط زیست، کم هزینه و کارآمد به منظور کاهش پلی فنولها از پساب لبنی به کار گرفته شد. پلی آنیلین به دلیل وجود گروه های عاملی حاوی نیتروژن و ستون فقرات الکترون های مزدوج π سبب بر هم کنش هیدروژنی و π - π با پلی فنولها می شود. هم چنین وجود اوربیتالهای فلزی در SrTiO_3 تشکیل اسید باز لویس با پلی فنولها را امکان پذیر می کند. نانو ذرات SrTiO_3 خواص فیزیکی برجسته، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا، مساحت سطح ویژه قابل قبول به نانوکامپوزیت می دهد که با خواص منحصر به فرد پلی آنیلین سبب اثر هم افزایی می شود. نتایج این مقاله نشان داد که MPANI@SrTiO_3 با حذف ۸۹/۴۱٪ پلی فنولها (در شرایط بهینه، pH ۵، مقدار جاذب ۲۰ میلی گرم، زمان ۱۵۰ دقیقه در دمای اتاق و درصد نمک ۰/۰۱ درصد وزنی/حجمی) کارایی بالایی را نشان می دهد. بر طبق داده ها سینتیک جذب پلی فنولها بر جاذب MPANI@SrTiO_3 با سینتیک مرتبه اول و تعادل تجربی مدل لانگمویر (با حداکثر ظرفیت جذب تک لایه ۶۷/۱۱ میلی گرم بر گرم) مطابقت داده شد. هم چنین پارامترهای ترمودینامیکی (ΔG° (kJ/mol)، ΔH° (kJ/mol) و ΔS° (kJ/mol K) به ترتیب ۸/۱۹-، ۶۰/۶۱- و ۰/۱۷- به دست آمد در نتیجه ماهیت جذب با مکانیسم گرمازا و جذب فیزیکی مطابقت دارد.

۵- تقدیر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می دانند که از دانشگاه تهران پردیس بین المللی ارس و تصفیه خانه های فرآورده های لبنی میهن واقع در شهرک صنعتی اشتهارد کرج به خاطر حمایت های خود در انجام این پروژه تشکر و قدردانی نمایند.

۶- منابع

[1] Iwatani, S., & Yamamoto, N. (2019). Functional food products in Japan: A review. Food Sci. Hum. Wellness 8: 96–101.

- [2] Menrad, K. (2003). Market and marketing of functional food in Europe. *Journal of food engineering*, 56(2-3), 181-188.
- [3] Rostami-Vartooni, A., Moradi-Saadatmand, A., Bagherzadeh, M., & Mahdavi, M. (2019). Green synthesis of Ag/Fe₃O₄/ZrO₂ nanocomposite using aqueous *Centaurea cyanus* flower extract and its catalytic application for reduction of organic pollutants. *Iranian Journal of Catalysis*, 9(1), 27-35.
- [4] Torabi, F. Education and Household Labor in Urban Areas of Iran. *Journal of Divorce and Remarriage*, 54, 112-125.
- [5] Yildirim-Elikoglu, S., & Erdem, Y. K. (2018). Interactions between milk proteins and polyphenols: Binding mechanisms, related changes, and the future trends in the dairy industry. *Food Reviews International*, 34(7), 665-697.
- [6] Cutrim, C. S., & Cortez, M. A. S. (2018). A review on polyphenols: Classification, beneficial effects and their application in dairy products. *International Journal of Dairy Technology*, 71(3), 564-578.
- [7] Ma, Y., Feng, Y., Song, L., Li, M., Dai, H., Bao, H., & Liang, Y. (2021). Green tea polyphenols supplementation alters immunometabolism and oxidative stress in dairy cows with hyperketonemia. *Anim Nutr* 7: 206–215.
- [8] Mao, X., Gu, C., Chen, D., Yu, B., & He, J. (2017). Oxidative stress-induced diseases and tea polyphenols. *Oncotarget*, 8(46), 81649.
- [9] Hellwig, V., & Gasser, J. (2020). Polyphenols from waste streams of food industry: valorisation of blanch water from marzipan production. *Phytochemistry Reviews*, 19(6), 1539-1546.
- [10] Milinčić, D. D., Popović, D. A., Lević, S. M., Kostić, A. Ž., Tešić, Ž. L., Nedović, V. A., & Pešić, M. B. (2019). Application of polyphenol-loaded nanoparticles in food industry. *Nanomaterials*, 9(11), 1629.
- [11] Aristizabal-Henao, J. J., Ahmadireskety, A., Griffin, E. K., Da Silva, B. F., & Bowden, J. A. (2020). Lipidomics and environmental toxicology: Recent trends. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 15, 26-31.
- [12] Rashed, M. N. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic pollutants monitoring, risk and treatment*, 7, 167-194.
- [13] Dadar, M., Fakhri, Y., Shahali, Y., & Khaneghah, A. M. (2020). Contamination of milk and dairy products by *Brucella* species: A global systematic review and meta-analysis. *Food Research International*, 128, 108775.
- [14] Nair, C. I., Jayachandran, K., & Shashidhar, S. (2008). Biodegradation of phenol. *African journal of biotechnology*, 7(25).
- [15] Asses, N., Ayed, L., Bouallagui, H., Sayadi, S., & Hamdi, M. (2009). Biodegradation of different molecular-mass polyphenols derived from olive mill wastewaters by *Geotrichum candidum*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(4), 407-413.

- [16] Beltran, F. J., Rivas, F. J., & Gimeno, O. (2005). Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 80(9), 973-984.
- [17] Ganzenko, O., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2014). Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8493-8524.
- [18] Firdaous, L., Fertin, B., Khelissa, O., Dhainaut, M., Nedjar, N., Chataigné, G., ... & Dhulster, P. (2017). Adsorptive removal of polyphenols from an alfalfa white proteins concentrate: Adsorbent screening, adsorption kinetics and equilibrium study. *Separation and purification technology*, 178, 29-39.
- [19] Wolf, M. O. (2006). Recent advances in conjugated transition metal-containing polymers and materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16, 189-199.
- [20] Ćirić-Marjanović, G. (2013). Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic metals*, 177, 1-47.
- [21] 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.
- [22] Thomas, B., & Alexander, L. K. (2019). Nanoreactor based enhancement of photocatalysis with Co₀. 7Zn₀. 3Fe₂O₄@ SrTiO₃ core-shell nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 788, 257-266.
- [23] Nodeh, H. R., & Sereshti, H. (2016). Synthesis of magnetic graphene oxide doped with strontium titanium trioxide nanoparticles as a nanocomposite for the removal of antibiotics from aqueous media. *RSC advances*, 6(92), 89953-89965.
- [24] Thaipong, K., Boonprakob, U., Crosby, K., Cisneros-Zevallos, L., & Byrne, D. H. (2006). Comparison of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava fruit extracts. *Journal of food composition and analysis*, 19(6-7), 669-675.