

سنتز و مقایسه عملکرد جاذبه‌های هیدروئید کیتوسان-کربن فعال و کیتوسان-نانوفیبر پلی‌آنیلین-کربن فعال برای حذف کنگو رد

طیبه چراغی سپهوند^۱، علی اکبری^{۲*}

۱- دانشجوی مقطع دکتری مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی تبریز (سهند)

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی تبریز (سهند)

* پیام نگار: ali_akbari@sut.ac.ir

Synthesis and comparison the performances of chitosan-activated carbon and chitosan-polyaniline nanofibers-activated carbon hydrobead for the removal of Congo red

Tayebeh Cheraghi Sepahvand¹, Ali Akbari^{2*}

1. PhD Student of Chemical Engineering, Tabriz University of Technology (Sahand)

2. Associate Professor of Chemical Engineering, Tabriz University of Technology (Sahand)

*Corresponding Author's E-mail: ali_akbari@sut.ac.ir

Abstract

Purification, recycling and reusing of polluted waters seems a logical solution to overcome deal with water crisis. In this research, to remove Congo red as an anionic azo dye pollutant from water, in the first step, polyaniline powder and after that chitosan-activated carbon and chitosan-polyaniline nanofibers- activated carbon hydrobead adsorbents were synthesized and the accuracy of their synthesis was confirmed by FTIR analysis. Morphology of polyaniline powder and also hydrobead was observed as nano fiber by FE-SEM analysis. The zeta potential of chitosan and polyaniline-chitosan hydrobeads (without activated carbon) in natural pH of solution (pH=5.7) were 5 and 11.97 mV, respectively. After 7 h (time of equilibrium), the removal percentages and the adsorption capacities of the synthesized adsorbents were 18.8%, 42.74%, 74.93% and 0.94, 2.137, 3.749 mg/g, respectively. The reason for low adsorption capacities in contrast to proper removal percentages, is the low mass ratio of principal adsorbents to activated carbon as the support ($\frac{1}{24}$). Also, the experimental data obeyed all three kinetic models and freundlich isotherm model.

Keywords: Congo red (CR), Polyaniline nanofiber (PANI NFs), Chitosan, Activated carbon (AC), hydrobead, Adsorption

چکیده

تصفیه، بازچرخانی و استفاده مجدد از آبهای آلوده، راه حلی منطقی برای مقابله با بحران کم‌آبی است. در این تحقیق، برای حذف کنگو رد بعنوان یک آلاینده رنگی آنیونی آزو، نانوفیبر پلی‌آنیلین و جاذبه‌های هیدروژلی دانه‌ای شکل

(هیدروبیید) کیتوسان-کربن فعال و کیتوسان-نانوفیبر پلی آنیلین-کربن فعال سنتز و صحت سنتز توسط آزمون FTIR تایید شد. مورفولوژی پلی آنیلین و هیدروبیید سنتز شده توسط آزمون FE-SEM بصورت نانوفیبر مشاهده شد. پتانسیل زتای هیدروبییدهای کیتوسان و پلی آنیلین-کیتوسان بدون کربن فعال در pH طبیعی محلول (۵/۷)، برابر ۵ mV و ۱۱/۹۷ بدست آمد. میزان حذف و ظرفیت جذب کربن فعال و جاذبه‌های سنتز شده، بعد از ۷ h (زمان تعادل) به ترتیب ۱۸/۸٪، ۴۲/۷۴٪، ۷۴/۹۳٪ و ۳/۷۴۹، ۲/۱۳۷، ۰/۹۴ mg/g محاسبه شد. علت مقدار پایین ظرفیت جذب با وجود حذف مطلوب، نسبت اندک جرم جاذبه‌های اصلی به کربن فعال بعنوان پایه است (۱ به ۲۴). داده‌های آزمایشگاهی از هر سه مدل سینتیکی و ایزوترم فروندلیش پیروی کردند.

کلمات کلیدی: کنگو رد، نانو فیبر پلی آنیلین، کیتوسان، کربن فعال، هیدروبیید (جاذب هیدروژلی دانه ای شکل)، جذب سطحی.

۱- مقدمه

امروزه کمبود آب آشامیدنی سالم و ورود آلاینده‌های مختلف به داخل آبهای سطحی و زیرزمینی یک مشکل جهانی محسوب می‌شود [۱]. کنگو رد به عنوان یک آلاینده رنگی آزو از منابع مختلفی همچون لوازم آرایشی، کاغذ، چرم، صنایع شیمیایی، صنایع غذایی، داروسازی و نساجی به آب وارد [۲] و باعث ایجاد جهش ژنتیکی، سرطان و انواع مختلف بیماریها در انسانها، جانوران و گیاهان می‌شود [۳]. در میان روشهای مختلف تصفیه آب، فرایند جذب به عنوان یک روش ساده و اقتصادی، بدون نیاز به تجهیزات پیچیده و کارآمد تلقی می‌شود [۳ و ۴]؛ اما از طرفی دارای معایبی نیز می‌باشد؛ از جمله: نیازمندی به عملیات ثانویه و ظرفیت محدود جاذب، نرخ پایین جذب، انتخاب پذیری پایین جاذبه‌های متداول و اغلب عدم قابلیت احیای مطلوب جاذب. بنابراین بسیار مهم است که مواد جاذب جدید با ظرفیت، بازده، انتخاب پذیری، طول عمر و سطح ویژه بالا به کار گرفته شود. سنتز جاذب جدید با کارایی مطلوب از طریق ادغام و اصلاح مواد قابل انجام است [۶-۱]. در میان جاذبه‌ها، مواد هیدروژلی کارآمدی خود را در زمینه تصفیه پساب با هزینه کم اثبات کرده اند [۷]. هیدروژل‌ها، پلیمرها و کوپلیمرهایی آبدوست با ساختار شبکه سه بعدی اتصالات عرضی هستند که به علت داشتن گروههای آبدوست توانایی نگهداری مقدار قابل توجهی آب را در فضای بینابینی زنجیره‌های خود دارند، بدون آنکه خود در آب حل شوند. این مواد دارای خواص زیست تخریب پذیری و زیست سازگاری می‌باشند [۸-۱۱]. کیتوسان به عنوان یک جاذب هیدروژلی، یک پلی ساکارید و بیوپلیمر غیرسمی، ارزان قیمت، زیست سازگار و زیست تخریب پذیر، تجدید پذیر و آبدوست و کاتیونی می‌باشد که در جذب آلاینده‌ها توجهات ویژه‌ای را جلب کرده است [۱۱-۱۵]. در تحقیقات مختلف، کیتوسان به صورت پودری، دانه‌های هیدروژلی در مقیاس میلی متری، نانوزل یا به صورت میکروکرات و کپسوله برای جذب کنگو رد از آب مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که هرچه سطح ویژه بیشتر باشد، بازده بالاتر است و همچنین معمولاً در ابتدا سرعت حذف بالا و سپس کاهش می‌یابد و تعادل دیر حاصل می‌شود. عوامل مهم حذف کنگو رد تبادل یون، پیوند هیدروژنی و برهمکنش الکتروستاتیک بوده است [۱۱-۲۰]. همچنین کیتوسان با موادی همچون پلی آنیلین در مقیاس نانو یا لایه‌های هیدروکسید در مقیاس میکرو اصلاح شده است

که این اصلاحات موجب بهبود عملکرد جاذب شده است [۲۲,۲۱]. علاوه بر این از کیتوسان به علت داشتن خواص چسبندگی مطلوب به عنوان اتصال دهنده در بسیاری از ترکیبات از جمله مواد کربنی و همچنین تثبیت و غیر متحرک ساختن موادی همچون نانو ذرات استفاده شده است [۲۴,۲۳]. در این بین وجود معایبی همچون قدرت مکانیکی پایین، کلوخه شدن، تشکیل ژل، سطح ویژه کم، حساسیت نسبت به pH (مخصوصاً حلالیت در محلولهای اسیدی) و تخلخل پایین، کاربردهای صنعتی آن را محدود کرده است و نیاز به اصلاح خواص مکانیکی و شیمیایی آن احساس می‌شود [۲۴,۲۳]. استفاده از کربن فعال به عنوان پایه برای افزایش پایداری کیتوسان در محلولهای آبی، به دلیل قیمت پایین و سطح ویژه بالای آن، می‌تواند راهکار مطلوبی تلقی شود [۲۶-۲۸]. علاوه بر این کارایی کربن فعال در حذف آلاینده کنگو رد نیز در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است [۲۹-۳۲]. به طور خلاصه، در اغلب تحقیقات پیشین، ابعاد جاذبهای سنتز شده کوچکتر از آن است که بدون نیاز به فرایندهای ثانویه‌ای همچون دستگاه سانتیریفیوژ از آب جدا شوند. هدف این تحقیق، سنتز دو نوع جاذب درشت مقیاس (دانه ای شکل) کیتوسان و کیتوسان-نانوفیبر پلی آنیلین بر پایه کربن فعال گرانولی است تا امکان جداسازی ساده آنها از آب فراهم باشد.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد

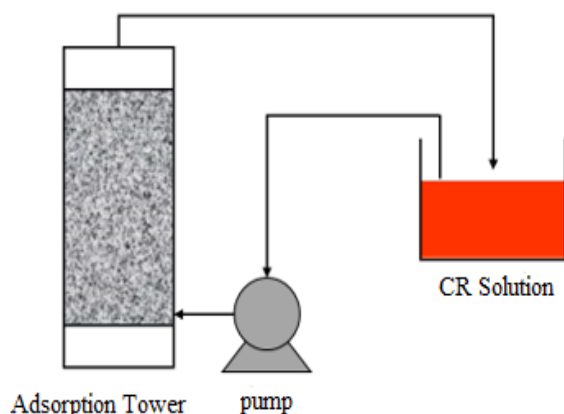
پودر کیتوسان با وزن مولکولی مدیوم از شرکت طهور کاران، آنیلین و هیدروکلریک اسید از پتروشیمی کارون، استیک اسید از شرکت دکتر مجللی و کلرید آهن و پودر کنگو رد و همچنین سدیم هیدروکسید از شرکت مرک خریداری شد. همچنین کربن فعال تجاری از فیلتر تصفیه آب کارتریج C.C.K تهیه شد.

۲-۲- روشها

۲-۲-۱- ستاپ آزمایشگاهی

به منظور نزدیک‌تر شدن فرایند، کارها و نتایج آزمایشگاهی به فرایند صنعتی و همچنین جلوگیری از له و خرد شدن جاذب توسط همزن مغناطیسی، استفاده از سامانه ¹FBCR [۳۳] در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد که شامل پمپ پریستالتیک، شلنگ سیلیکونی و برج جذب استوانه‌ای شکل به ارتفاع ۱۲ cm و قطر ۱/۵ cm و توری فلزی (به عنوان نگهدارنده) بود. شار حجمی محلول ۰/۵۵۵ L/min و مقدار جاذب استفاده شده درون ستون جذب، ۱ g در نظر گرفته شد. برای انجام فرایند جذب، محلول رنگ توسط پمپ مکش از قسمت پایین، وارد برج جذب شده و بعد از عبور از بستر جاذب از قسمت بالای برج دوباره به مخزن رنگ باز می‌گردد. این چرخه بسته طی مدت زمان معین ادامه می‌یابد. شکل ۱ شماتیک این ستاپ آزمایشگاهی را نشان می‌دهد.

¹ Fixed-bed column recirculation system



شکل ۱- شماتیک ستاپ آزمایشگاهی مورد استفاده.

Figure 1- Schematic of the laboratory setup used.

۲-۲-۲- سنتز نمونه‌های اولیه

- سنتز نانوفیبر پلی آنیلین

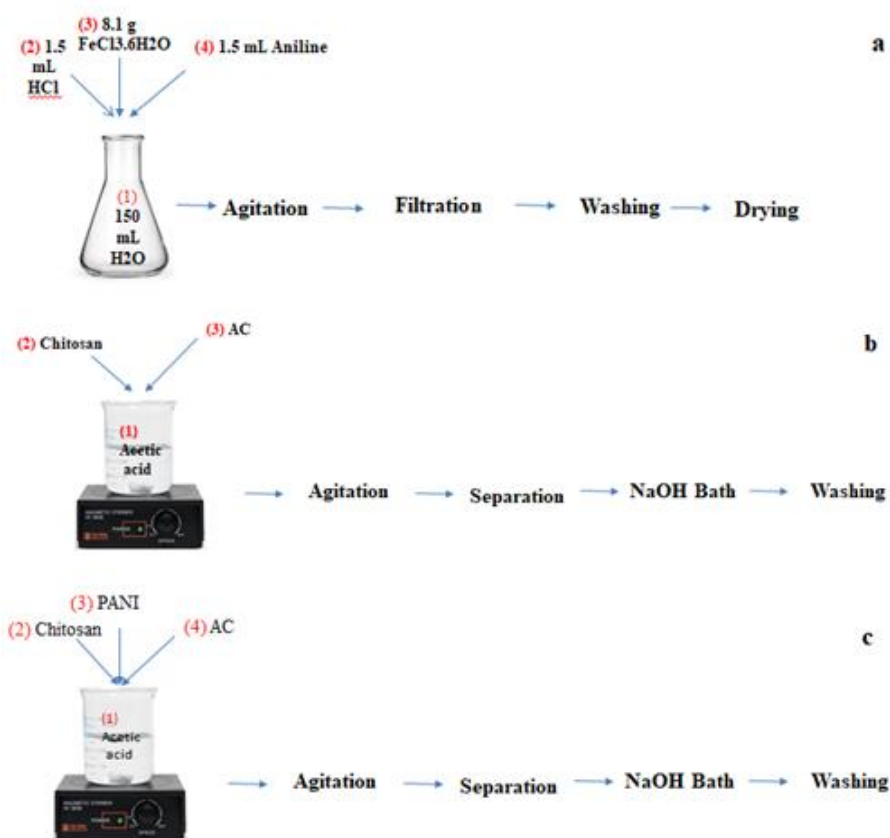
این مرحله مطابق روش بهامیک و همکاران [۳۴] با اندکی تفاوت انجام شد. به این منظور ۱۵۰ mL آب مقطر درون یک ارلن به حجم ۲۵۰ mL ریخته و مقدار ۸/۱g کلرید آهن اضافه شد و روی همزن قرار گرفت تا کلرید آهن کاملاً در آب حل شود. آنگاه ۱/۵ mL اسید کلریدریک به محتویات اضافه شد و بعد از اندکی همزدن، تزریق یکباره ۱/۵ mL آنیلین انجام گرفت و محتویات به مدت ۱۲ h همزده شدند. در نهایت محتویات از کاغذ صافی واتمن عبور و با آب مقطر شستشو داده شدند تا آنکه رنگ آب خروجی از نارنجی به بیرنگ یا سبز تغییر کند و رنگ کاغذ تورنسل بدون تغییر باشد. خمیر باقیمانده جمع آوری و در ظرف درب بسته نگهداری شد.

- سنتز جاذبهای هیدروبیید کیتوسان-کربن فعال

این مرحله مطابق روشهای موجود در منابع [۲۹,۱۵] با اندکی تفاوت انجام شد. پودر کیتوسان با نسبت ۱ g در ۴۰ mL محلول ۴ V/V% استیک اسید مورد استفاده قرار گرفت و با همزن مغناطیسی همزده شد تا پودر کاملاً در محلول حل و ژل شفاف و یکنواختی حاصل شود. برای پوشش دهی مواد روی کربن فعال پس از حصول هیدروژل، مقدار ۲۴ g از دانه‌های کربن فعال به داخل مخلوط ریخته و همزده شدند، سپس دانه‌ها با پنبه داخل حمام انعقاد سدیم هیدروکسید نیم مولار انداخته شدند. پس از گذشت ۱۵ min ژل شفاف به حالت منسجم در آمد و روی کربن فعال را پوشاند. آنگاه دانه‌ها از حمام انعقاد خارج و با آب مقطر شسته شدند تا هنگامیکه آب موجود در ظرف، رنگ کاغذ تورنسل را نتواند تغییر دهد. به طور خلاصه می‌توان گفت که درصد جرمی اجزاء جاذب کامپوزیتی عبارتند از: کیتوسان: ۱/۵۴٪، آب: ۶۱/۵۴٪ و کربن فعال: ۳۶/۹۲٪.

- سنتز جاذب نانوفیبر پلی آنیلین-کیتوسان بر پایه کربن فعال

این مرحله از سنتز بر اساس ترکیب روشهای ارائه شده در مراجع [۳۴,۲۹,۲۲,۱۵] و نتایج تجربی حاصل از کارهای آزمایشگاهی نویسنده انجام شد. این روش مانند سنتز جاذبهای هیدروبیید کیتوسان-کربن فعال می باشد، با این تفاوت که بعد از آنکه ژل شفاف به دست آمد، خمیر پلی آنیلین (دارای ۲۰٪ ماده خشک و ۸۰٪ آب) با نسبت پنج به یک اضافه شد تا نسبت خشک پلی آنیلین به کیتوسان یک به یک باقی بماند. سپس عملیات همزدن ادامه یافت تا آنکه پلی آنیلین به طور یکنواخت پراکنده شود. بعد از آن، کربن فعال اضافه و در ادامه مراحل پوشش دهی و شستشو انجام شد. در نهایت جاذبهای سنتز شده در ظرف پر از آب مقطر نگهداری شدند. بدین ترتیب درصد مواد تشکیل دهنده جاذب کامپوزیتی عبارتند از: کیتوسان: ۱/۵۱۵٪، پلی آنیلین: ۱/۵۱۵٪، آب: ۶۰/۶۱٪ و کربن فعال: ۳۶/۳۶٪. مراحل سنتز جاذبها در شکل ۲ به صورت شماتیک آورده شده است.



شکل ۲- مراحل سنتز (a) نانوفیبر پلی آنیلین، (b) هیدروبیید کیتوسان-کربن فعال و (c) هیدروبیید پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال

Figure 2- Steps of synthesis of a) PANI NFs, b) chitosan-AC, c) PANI-chitosan-AC hydrobeads

۲-۲-۳- تعیین خصوصیات جاذب

جهت مشاهده مورفولوژی پلی آنیلین سنتز شده دستگاه FE-SEM ZEISS Sigma 300 استفاده شد. به منظور تایید صحت سنتز، از نمونه های کربن فعال، پلی آنیلین خالص خشک شده در دمای محیط، کیتوسان-کربن فعال

و پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال آزمون FTIR در طول موج $4000-400\text{ cm}^{-1}$ توسط دستگاه FT-IR Invenio S ساخت شرکت Bruker به عمل آمد. پتانسیل زتای هیدروبیدهای کیتوسان خالص و کیتوسان-پلی آنیلین توسط دستگاه Blue Zeta sizer Advanced Lab ساخت شرکت Malvern اندازه گیری شد.

۲-۲-۴- آزمایش جذب

برای انجام فرایند جذب ۱ g جاذب برای حذف کنگو رد از ۱۰۰ mL محلول رنگ با غلظت اولیه ۵۰ mg/L به کار رفت. نمونه گیری در بازه‌های زمانی یک ساعته به مدت ۷ h انجام شد تا اثر زمان تماس بر میزان جذب مشخص شود. اندازه گیری غلظت محلول از طریق اندازه گیری شدت جذب نور در دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis دستگاه Jenway 6705 در $\lambda_{\max} = 498\text{ nm}$ صورت گرفت. هر آزمایش دوبار تکرار و میانگین داده‌ها گزارش شد. ظرفیت جذب $q(\text{mg/g})$ و بازده حذف (Re) به ترتیب توسط معادله ۱ و ۲ محاسبه شد که در آنها C_i و C_f (mg/mL) غلظت‌های اولیه و نهایی محلول $V(\text{mL})$ حجم محلول رنگ و $W(\text{g})$ وزن جاذب می‌باشند.

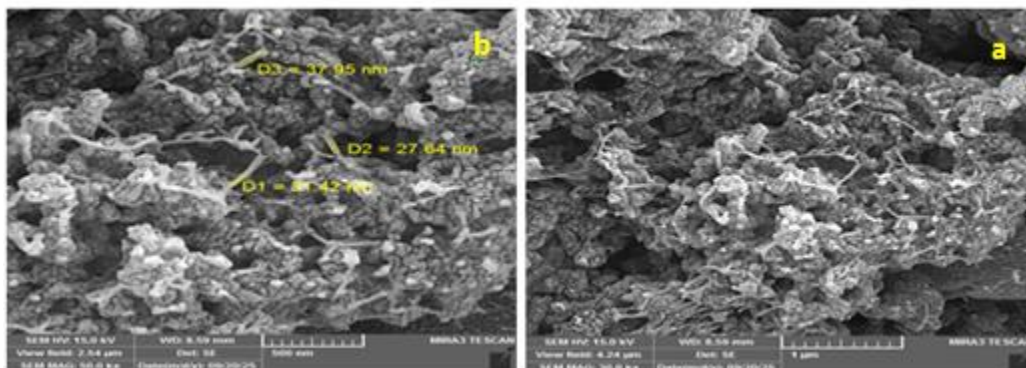
$$q = \frac{V}{W} * (C_i - C_f) \quad (1)$$

$$Re = (C_i - C_f) * 100 / C_i \quad (2)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج آزمون FE-SEM

تصاویر FE-SEM مربوط به مورفولوژی پلی آنیلین سنتز شده و نحوه پراکنده شدن آن در ماتریس کیتوسان در جاذب پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود شکل ساختاری پلی آنیلین سنتز شده به صورت نانو فیبر است که قطر نانوفیبرها در مقیاس نانو و در محدوده حدود ۲۰-۵۰ nm بوده که با اطلاعات گزارش شده در منابع مطابقت دارد [۳۳]. همچنین مورفولوژی جاذب کیتوسان-نانوفیبر پلی آنیلین-کربن فعال به صورت متخلخل بوده و نانوفیبرهای پلی آنیلین در آن پراکنده شده‌اند.



شکل ۳- مورفولوژی (a) پودر پلی آنیلین و (b) هیدروبیید پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال.

Figure 3 - Morphology of a) polyaniline powder and b) PANI-chitosan-AC hydrobead.

۲-۳- نتایج آزمون FTIR

نتایج آزمون FTIR در شکل ۴ نشان داده شده است. در نمودار مربوط به کربن فعال، پیک مشاهده شده در cm^{-1} ۳۴۳۷/۵۴ مربوط به گروه‌های O-H است که ممکن است توسط آب جذب شده یا گروه‌های اکسیژن دار ایجاد شده باشد. پیک cm^{-1} ۱۴۵۳/۶۶ نشان‌دهنده حضور گروه‌های C-H، C=C و C=C آروماتیک است. پیک cm^{-1} ۷۴۰/۶۶^۱ مربوط به ارتعاشات خارج از صفحه گروه‌های C-H در ساختار آروماتیک است [۳۵]. در نمودار مربوط به پلی آنیلین خالص، پیک cm^{-1} ۳۴۴۱/۲۸ می‌تواند به گروه عاملی N-H یا O-H ناشی از رطوبت باقیمانده احتمالی در پلی آنیلین یا آب هیدراته موجود در کلرید آهن باقیمانده در نمونه مرتبط باشد. بنابراین وجود این پیک می‌تواند بر باقی ماندن کلرید آهن در نمونه نیز دلالت کند [۳۷، ۳۶]. پیک cm^{-1} ۱۶۴۲/۷۷ می‌تواند به پیوندهای خمشی N-H (مربوط به گروه آمین) و یا H-O-H (نشانه رطوبت جذب شده) و یا ارتعاشات C=N دلالت کند [۳۸-۴۰]. پیک cm^{-1} ۱۵۸۱/۹۲ به پیوند C=C در حلقه کونوئید^۱ موجود در آنیلین [۳۴] و پیک cm^{-1} ۱۴۷۰/۶۶ به پیوند C=C بنزوئید^۲ و یا پیوند C-N در حلقه آروماتیک اشاره دارند [۳۴]. پیک cm^{-1} ۱۲۹۰/۳۳ نشانگر پیوند C-N موجود در حلقه بنزوئیدی است که یک گروه عاملی رایج در ساختار نوع امرالدین است [۳۴]. پیک cm^{-1} ۱۲۳۳/۱۹ مربوط به پیوند C-N^+ دوپه شده (پروتونه شده) در ساختار پلی آنیلین است. همچنین می‌تواند به علت C-H در ساختار پلی آنیلین [۴۲، ۴۱] یا C-N موجود در ساختار کونوئید یا بنزوئید پلی آنیلین [۴۳] باشد. پیک cm^{-1} ۷۹۱/۱۱ ناشی از ارتعاش خمشی خارج از صفحه پیوند C-H در حلقه دی جانشین شده^۳ است که نشان دهنده حلقه جفت شده در حالت پارا است که یک ویژگی از زنجیره خطی پلی آنیلین می‌باشد [۳۴]. در نمودار مربوط به جاذب کیتوسان-کربن فعال، پیکهای cm^{-1} ۳۴۴۵/۶۷، ۲۹۲۲/۲۶ و ۲۸۵۴/۵۸ به ارتعاش کششی گروه‌های OH- و NH- کیتوسان مرتبط هستند. پیک cm^{-1} ۱۶۱۴/۳۳ به ارتعاش خمشی N-H و ارتعاش کششی C=O آمید نوع اول موجود در ساختار کیتوسان دلالت دارند. پیک cm^{-1} ۱۴۳۱/۳۶ می‌تواند به دو گروه ارتعاش خمشی CH₂ و همچنین ارتعاش کششی در C-N آمین‌های کیتوسان اشاره داشته باشد. باند cm^{-1} ۱۰۳۰/۰۳ ارتعاش کششی C-O-C در حلقه‌ی گلوکوز آمین کیتوسان را نشان می‌دهد، اندکی جابه جایی در این پیک می‌تواند نشان‌دهنده برهمکنش آن با ترکیبات کربن فعال و یا همپوشانی با گروه C-N باشد [۲۲، ۳۶]. پیکهای cm^{-1} ۵۴۱/۹۴ و ۴۷۸/۲۳ در حالت کلی بیانگر ارتعاشات کششی یا خمشی پیوندهای فلز-اکسیژن و یا پیوند Si-O هستند. در اینجا می‌توانند نشانگر حضور اکسیدهای فلزی و ترکیباتی مثل SiO₂ در خاکستر کربن فعال باشند [۴۱]. در نمودار مربوط به نمونه پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال، وجود کیتوسان می‌تواند توسط پیکهای cm^{-1} ۱۰۳۲ و ۱۶۳۷/۶۴ به اثبات برسد که به ترتیب نشان‌دهنده حلقه گلوکز آمین و یا ارتعاش کششی C=O آمید نوع اول موجود در ساختار کیتوسان می‌باشند [۳۶، ۲۲]. وجود پلی آنیلین نیز می‌تواند توسط پیکهای

^۱ Quinoid

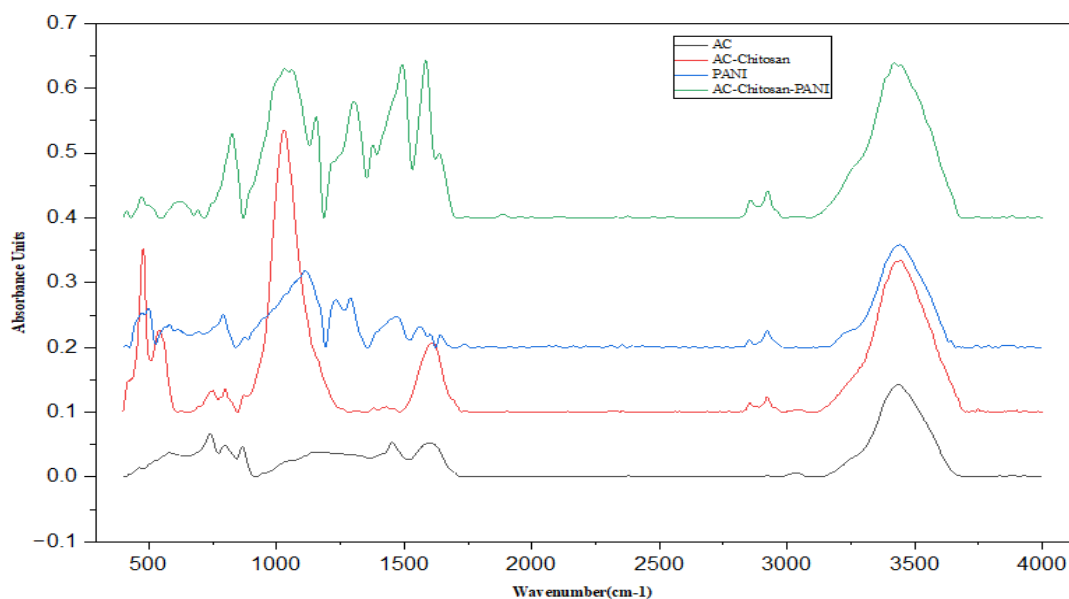
^۲ Benzenoid

^۳ Distributed ring-1,4

$1585/19$ و $1155/11$ و $1492/53$ اثبات شود، زیرا می‌توانند مربوط به پیکهای کونوئید و بنزوئید باشند [۴۴،۳۴]. پیکهای $471/61$ و $412/99$ مربوط به اکسید فلزات و یا Si-O و نشانگر وجود خاکستر کربن فعال هستند [۴۵].

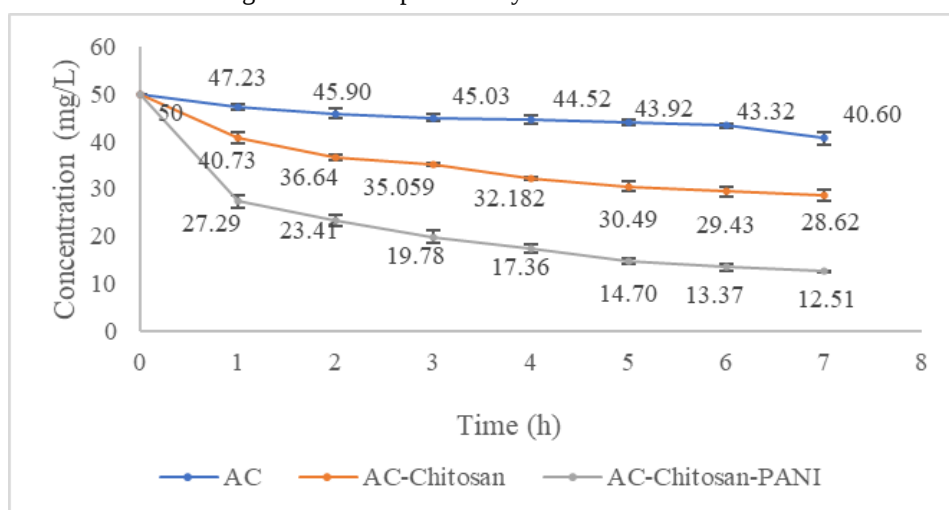
۳-۳- نتایج آزمایش جذب

با توجه به نتایج بدست آمده از آزمایش جذب (شکل ۵) مشاهده می‌شود که با گذشت زمان میزان جذب برای نمونه پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال، با شدت بیشتری رخ داده و برعکس برای نمونه کربن فعال خالص کمترین تغییر قابل مشاهده است. درصد حذف و ظرفیت جذب پس از ۷ h برای جاذبه‌های فوق به ترتیب $16/178$ ، $40/322$ و $74/93$ % و $2/137$ ، $3/749$ و mg/g به دست آمد. با وجود درصد حذف مطلوب، ظرفیت جذب پایین است. علت این امر را می‌توان نسبت اندک جرم جاذب اصلی به کربن فعال بعنوان پایه دانست (۱ به ۲۴). همچنین تخلخل پایین کیتوسان می‌تواند نفوذ رنگ به لایه های داخلی را محدود می‌کند [۲۷]. در ادامه دلایل تاثیر مثبت حضور کیتوسان و پلی آنیلین در حذف کنگو رد از آب بیان می‌شود: در pH اسیدی، گروه عاملی $-NH_2$ موجود در ساختار کیتوسان و پلی آنیلین، با گرفتن H^+ به NH_3^+ تبدیل می‌شود. از طرفی گروه عاملی سولفونیل موجود در ساختار کنگو رد، سدیم خود را از دست می‌دهد و در نتیجه اکسیژنهای موجود در این گروه که دارای بار منفی و زوج الکترون هستند، می‌توانند با گروه NH_3^+ جاذبه الکتروستاتیکی داشته باشند [۱۵]. همچنین با توجه به ساختار این دو گروه، پیوند هیدروژنی بین اکسیژن گروه سولفونیل و هیدروژن یون آمونیوم نیز تشکیل می‌شود [۴۷،۴۶]. سایر برهمکنشها عبارتند از: پیوند هیدروژنی (بین باند آزو کنگو رد و گروههای ایمین یا آمین پلی آنیلین یا کیتوسان)، برهمکنشهای $\pi-\pi$ (بین باند دوگانه کربن-کربن موجود در حلقه های بنزنی کنگو رد و پلی آنیلین یا کیتوسان) [۴۹،۴۸،۱۵]. علاوه براین، هیدروژن موجود در گروه عاملی هیدروکسیل ($-OH$) در ساختار مولکول کیتوسان می‌تواند با باند آزو ($-N=N-$) موجود در ساختار کنگو رد پیوند هیدروژنی تشکیل دهد [۵۰،۱۵]. پروتونه شدن ایمین موجود در ساختار پلی آنیلین نیز در حذف یونهای آنیونی موثر است و این گروههای عاملی می‌توانند با باند آزو پیوند هیدروژنی برقرار کنند [۵۰-۵۲]. وجود گروه عاملی آهن بواسطه سنتز پلی آنیلین در حضور کلرید آهن، در حذف کنگو رد نیز اثر گذار خواهد بود [۲۲]. البته هنگامیکه کلرید آهن وارد حمام سود می‌شود، ممکن است با سود واکنش دهد و در نتیجه به چند حالت در خمیر پلی آنیلین وجود داشته باشد: ۱- به صورت کلرید آهن واکنش نداده که توانایی تجزیه کنگو رد را دارد [۴۱، ۵۳]. ۲- به صورت اکسید یا هیدروکسید آهن که محصول واکنش کلرید آهن با سود است [۵۴] که به حالت مجزا از پلی آنیلین، لایه لای زنجیره های آن وجود خواهد داشت که توانایی جذب کنگو رد را دارد [۵۵، ۵۶] و یا ۳- به صورت کئوردینه شده با نیتروژنهای موجود در ساختار پلی آنیلین [۵۷] که چون به صورت آزاد نیست، انتظار می‌رود توانایی کمتری در حذف کنگو رد از خود نشان دهد. با توجه به نتایج پتانسیل زتای هیدروبیدهای کیتوسان خالص و کیتوسان-پلی آنیلین (به ترتیب ۵ و $11/97$)، هر دو جاذب توانایی جذب کنگو رد را داشته و افزودن پلی آنیلین این توانایی را بیشتر می‌کند.



شکل ۴- نمودار FTIR جاذبهای سنتز شده.

Figure 4- FTIR spectra of synthesized adsorbents.



شکل ۵- بررسی تغییرات غلظت کنگورد بر حسب زمان برای جاذبهای سنتز شده.

Figure 5 - Investigation of changes in Congo Red concentration over time for synthesized adsorbents

از سوی دیگر هیدروژلها قابلیت تبادل مولکولهای آب به دام افتاده در ساختارشان با محیط اطراف خود را دارند و این یکی از مکانیزمهای جذب مواد توسط آنها است [۵۸]. آب درون هیدروژل نیز از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی با مولکول کنگو رد و انحلال مولکولهای این رنگ در خود، باعث جذب آن به روی سطح و درون جاذب می شود.

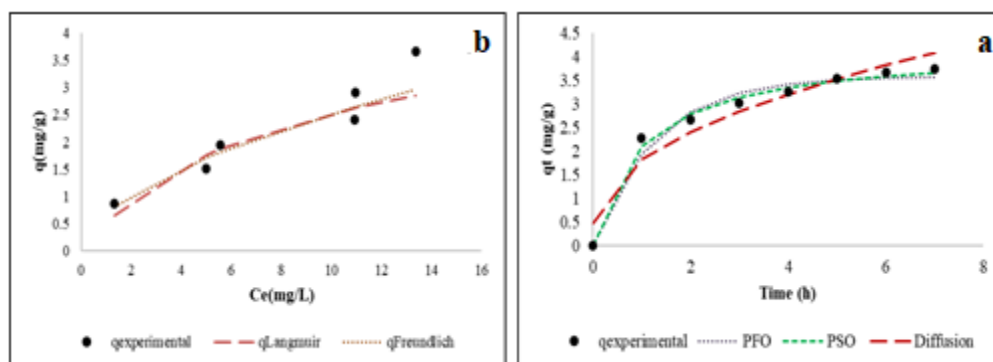
۴-۳- مطالعات سینتیکی

داده های مربوط به تغییرات غلظت محلول کنگو رد با زمان توسط جاذب پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال، با مدل های سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و نفوذ مولکولی برازش و نتایج این برازش در شکل ۶-ا و

جدول ۲ آورده شده است. تطابق بالای هر سه مدل با داده‌های تجربی ($R^2 > 90\%$) نشان می‌دهد که مکانیزم جذب چند مرحله ای و مقاومتها شامل مقاومت فیلمی ($C \neq 0$)، سطحی و نفوذ مولکولی است و برهمکنشهای بین جاذب و کنگو رد قوی هستند. همچنین با توجه به نزدیک بودن ظرفیت جذب بدست آمده از داده‌های تجربی (mg/g) ۳/۷۴۹ به اعداد حاصل از برازش، می‌توان ادعا کرد مدلها قابل اطمینان هستند.

۳-۵- ایزوترم‌های جذب

یک گرم جاذب پلی آنیلین- کیتوسان- کربن فعال برای حذف رنگ از محلولهایی با غلظتهای ۱۰، ۲۰، ۲۵، ۳۵، ۴۰ و ۵۰ mg/L مورد استفاده قرار گرفت. پس از ۶ h، غلظت نهایی آنها اندازه گیری و گزارش شد. این داده‌ها توسط ایزوترم لانگمویر و فروندلیش برازش شدند. در شکل ۶-b نمودار مربوط به برازش غیرخطی داده‌های مربوط به تغییرات غلظت اولیه محلول کنگو رد توسط جاذب پلی آنیلین-کیتوسان-کربن با مدل‌های ایزوترم مختلف آورده شده است و پارامترهای به دست آمده نیز در جدول ۱ آورده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد داده‌های آزمایشگاهی با مدل فروندلیش مطابقت بالایی دارند. این موضوع نشانگر چند لایه ای بودن جذب و ناهمگن بودن سایتهای فعال در جاذب است که با ساختار کامپوزیتی جاذب و وجود گروههای عاملی و نیروها و اندرکنشهای مختلف دخیل در جذب در تطابق است و چون $n > 0$ ، جذب مطلوب می‌باشد.



شکل ۶- برازش غیرخطی داده‌های آزمایشگاهی جذب کنگو رد توسط پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال با مدل‌های (a) سینتیکی و (b) ایزوترم‌های مختلف.

Figure 6- Nonlinear fitting of CR adsorption experimental data by PANI-chitosan-AC with different a) kinetic and b) isotherm models.

جدول ۱- پارامترهای به دست آمده از مدل‌های سینتیکی و ایزوترم مربوط به جاذب پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال.

Table 1- Parameters obtained from kinetic and isotherm models for PANI-chitosan-AC.

Isotherm Models			Kinetic Models		
Parameter		Amount	Parameter		Amount
Langmuir	q _m (mg/g)	4.523	PFO	q _e (mg/g)	3.582
	K _i (L/mg)	0.1266		K _i (min ⁻¹)	0.781
	R ²	0.523		R ²	0.976
Freundlich	K _f (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	0.6878	PSO	q _e (mg/g)	4.190

n	1.7745	$K_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$	0.238
R^2	0.903	R^2	0.992
Molecular Diffusion		$K_d(g.mg^{-1}.min^{-0.5})$	1.369
		$C(mg/g)$	0.463
		R^2	0.938

۶-۳- مقایسه با کارهای گذشته

در جدول ۲ مقایسه ای بین نتایج تحقیق حاضر و کارهای گذشته گزارش شده است. به طور کلی می‌توان گفت که تفاوت پژوهش اخیر با مطالعات پیشین در نوع شرایط عملیاتی و نحوه جداسازی می‌باشد، به طوریکه با توجه به ابعاد بزرگ جاذبه‌های سنتز شده در این کار، امکان استفاده از آنها به صورت بستر ثابت در ستونهای جذب میسر می‌باشد، درحالیکه در اکثر کارهای قبلی نوع فرایند عملیات به صورت ناپیوسته و جداسازی آنها توسط سانتریفیوژ بوده است. نکته مهم پژوهش آنست که میزان حذف کربن فعال تهیه شده در ابتدا ۱۸/۸٪ بوده که با میزان مصرف کم کیتوسان و پلی آنیلین، به ۴۲/۷۴ و ۷۴/۹۸٪ افزایش پیدا کرده است که این امر اهمیت وجود گروههای عاملی بر روی کربن فعال در اثر پوشش دهی کیتوسان و پلی آنیلین را نشان می‌دهد.

جدول ۲- مقایسه عملکرد جاذبه‌های مختلف در حذف کنگو رد.

Table 2- Comparison of the performance of different adsorbents in removing Congo Red.

Adsorbent	Operational Conditions	Adsorption Capacity or Removal Efficiency	Ref.
AC	g/L, pH=6, $C_0=100$ mg/L Dosage=17.5 t= 67min, T=45°C, system: Batch	81.39%	[32]
Chitosan Hydrobead	Dosage= 4 g/L, t= 7 h, system: Batch, , pH=6, $C_0=500$ mg/L, D=2.5 mm, Water Content=96.4%	$q_m= 95$ mg/g	[15]
Chitosan-PANI Nano Particles	Dosage= 1 g/L, t= 1 h, pH=6, $C_0=100$ mg/L, Size: 150-350 nm, system: Batch	$q_m= 95.77$ mg/g	[22]
Chitosan-Char coal	Composition: 1g Chitosan+ 2g Char Coal Dosage= 0.1 g/L, pH=6, $C_0=10$ mg/L, system: Batch	$q_m= 5.99$ mg/g	[32]
AC	Dosage= 10 g/L, t= 7 h, pH=5.7, $C_0=50$ mg/L, Average Size= 0.5 cm, system: FBCR	18.8% $q_m= 94$ mg/g	This Study
Chitosan-AC Hydrobeads	Composition: 1g Chitosan+ 42g AC+ 40 g water Dosage= 10 g/L, t=7 h, pH=5.7, $C_0=50$ mg/L, system: FBCR	42.74% $q_m= 2.137$ mg/g	This Study
Chitosan-PANI-AC Hydrobeads	Composition: 1g PANI +1g Chitosan+ 42g AC+ 40 g water Dosage= 10 g/L, t=7 h, pH=5.7, $C_0=50$ mg/L, system: FBCR	74.98% $q_m= 3.749$ mg/g	This Study

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، جاذبه‌های کیتوسان-کربن فعال و پلی آنیلین-کیتوسان-کربن فعال سنتز شدند و عملکرد آنها برای حذف کنگو رد از آب مقایسه شد. نتایج نشان داد کربن فعال تقریباً در حذف کنگو رد بی تاثیر است، اما افزودن

مقادیر کمی از دو جزء دیگر باعث بهبود عملکرد جاذب می‌شود و اثر هم افزایی دارند. علت این امر به گروههای عاملی موجود در کیتوسان و پلی آنیلین از جمله گروههای آمین و ایمین، جاذبه الکتروستاتیکی بر اثر افزایش پتانسیل زتای جاذب با افزودن پلی آنیلین و کیتوسان و همچنین برهمکنشهای پیوند هیدروژنی، تبادل یونی و تبادل آب درون و محیط پیرامون هیدروبیدها نسبت داده شد. داده‌های آزمایشگاهی مربوط به جاذب پلی آنیلین/کیتوسان/کربن فعال از هر سه مدل سینتیکی و ایزوترم فروندلیش پیروی کردند که این امر نشانگر چند مرحله ای بودن فرایند جذب، ناهمگن بودن مکانهای فعال جاذب و جذب چندلایه می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، پیشنهاد می‌شود عملکرد جاذبها در محیط های اسیدی و بازی بررسی شود.

۵- تقدیر و تشکر

از سازمان صنایع کوچک و شهرکهای صنعتی استان آذربایجان شرقی به خاطر حمایت مالی از این تحقیق تقدیر و تشکر می‌گردد.

مراجع

- [۱] Cheraghi Sepahvand, T. and Akbari, A. (2026). "Comparison of the Performances of Chitosan and Chitosan-AC Hydrobeads for Congo Red Removal," proceedings of the 9th International Conference on Technology Development in Chemical Engineering, Tehran, Iran.
- [۲] Hussein, E. B., Rasheed, F. A., Mohammed, A. S., & Kayani, K. F. (2025). Emerging nanotechnology approaches for sustainable water treatment and heavy metals removal: a comprehensive review. *RSC Advances*, 15(48), 41061–41107. <https://doi.org/10.1039/d5ra06914a>
- [۳] Cheraghi Sepahvand, T. and Akbari, A. (2026). "Comparison of the performance of Polyaniline-AC and Polyaniline-Fe⁰-AC Composites in removal of Congo Red," proceedings of the 9th International Conference on Technology Development in Chemical Engineering, Tehran, Iran
- [۴] Singh, H., Dhanu, A. S., Joshi, A. S., Mijakovic, I., & Singh, P. (2026). Next-generation nanomaterials for environmental remediation: smart design, hybrid materials and sustainable use. *Frontiers in Chemistry*, 14, 1772161. <https://doi.org/10.3389/fchem.2026.1772161>.
- [۵] Solcova, O., Dlaskova, M., & Kastanek, F. (2025). Innovative sorbents for the removal of micropollutants from water. *Molecules*, 30(7), 1444. <https://doi.org/10.3390/molecules30071444>
- [۶] Nishi, L., Ribeiro, A. C., Paraíso, C. M., Cusioli, D. A. G., Beltran, L. B., Cusioli, L. F., & Bergamasco, R. (2025). Low-cost adsorbents for water treatment: A sustainable alternative for pollutant removal. *Processes*, 13(12), 4088. <https://doi.org/10.3390/pr13124088>
- [۷] Sharshir, S. W., Algazzar, A. M., Elmaadawy, K. A., Kandeal, A. W., Elkadeem, M. R., Arunkumar, T., Zang, J., & Yang, N. (2020). New hydrogel materials for improving solar water evaporation, desalination and wastewater treatment: a review. *Desalination*, 491, 114564. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114564>
- [۸] Yaghoobi, M. (2022). The most frequently used polymers in skin wound healing hydrogels–Part one. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(123), 32–44. DOI: 10.22034/IJCHE.2021.295189.1126
- [۹] Ghafouri, T. H., Salimi, K. H., & Cheraghi, M. (2024). Investigation of the controlled release behavior of amoxicillin from dextran hydrogels. DOI: 10.22034/ijche.2023.401459.1320
- [۱۰] Sadeghi, M., & Eghbali, H. (2022). Investigation of properties and applications of chitosan-vanillin hydrogels: A review. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(120), 47–59. DOI: [10.22034/ijche.2021.280638.1101](https://doi.org/10.22034/ijche.2021.280638.1101)

- [11] Piątkowski, M., Janus, Ł., Radwan-Pragłowska, J., & Raclavsky, K. (2017). Microwave-enhanced synthesis of biodegradable multifunctional chitosan hydrogels for wastewater treatment. *Express Polymer Letters*, 11(10). <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.77>
- [12] Song, Y., Wang, Q., Yang, W., Chen, Q., Zhou, Y., & Zhou, L. (2022). Chitosan-nickel oxide composite as an efficient adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(11), 1689-1699. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1878901>
- [13] Rafique, M. A., Kiran, S., Javed, S., Ahmad, I., Yousaf, S., Iqbal, N., Afzal, G., & Rani, F. (2021). Green synthesis of nickel oxide nanoparticles using Allium cepa peels for degradation of Congo red direct dye: an environmental remedial approach. *Water Science and Technology*, 84(10-11), 2793-2804. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.237>
- [14] Sharififard, H., Amirsadat, K., & Lashanizadegan, A. (2025). Modified shrimp-shell chitosan: Synthesis, characterization and application for phosphate removal from wastewater. *Iranian Chemical Engineering Journal*, e218501. DOI: 10.22034/ijche.2025.495992.1485
- [15] Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., & Guha, A. K. (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 299(1-3), 146-152. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.11.036>
- [16] Jabbar, Z., Angham, A., & Sami, G. (2014). Removal of azo dye from aqueous solutions using chitosan. *Oriental Journal of Chemistry*, 30(2), 571–575. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/300222>
- [17] Rezaei, H., Razavi, A., & Shahbazi, A. (2017). Removal of Congo red from aqueous solutions using nano-chitosan. *Environmental Resources Research*, 5(1), 25–34. DOI: 10.22069/ijerr.2017.11962.1172
- [18] Alver, E., Bulut, M., Metin, A. Ü., & Çiftçi, H. (2017). One step effective removal of Congo Red in chitosan nanoparticles by encapsulation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171, 132–138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.07.046>
- [19] Zúñiga-Zamora, A., García-Mena, J., & Cervantes-González, E. (2016). Removal of Congo Red from the aqueous phase by chitin and chitosan from waste shrimp. *Desalination and Water Treatment*, 57(31), 14674–14685. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1065444>
- [20] Wang, Y., Li, B., Zhen, Y., Wang, Y., Liu, S., & Chai, Z. (2025). Removal of Congo red by core– shell magnetic chitosan submicrospheres: characterization and adsorption studies. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 60(11), 599-607. <https://doi.org/10.1080/10934529.2025.2611206>
- [21] Fei, C., Chen, C., Zhang, H., Liu, A., Ju, D., Yang, X., Fengyan W., Xia M., & Huang, P. (2024). The effective removal of Congo red dye via chitosan-layered double hydroxide composite and the deep insight into mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 135, 143-153. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.01.026>
- [22] Janaki, V., Oh, B. T., Shanthi, K., Lee, K. J., Ramasamy, A. K., & Kamala-Kannan, S. (2012). Polyaniline/chitosan composite: an eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution. *Synthetic Metals*, 162(11-12), 974-980. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.015>
- [23] Landi, G., et al. (2021). A comparative evaluation of sustainable binders for environmentally friendly carbon-based supercapacitors. *Nanomaterials*, 12(1), 46. <https://doi.org/10.3390/nano12010046>
- [24] Hidayat, M. I., Adlim, M., Maulana, I., & Zulfajri, M. (2021). Immobilization of silver nanoparticles on chitosan-coated silica-gel-beads and the antibacterial activity. *Key Engineering Materials*, 892, 36-42. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.892.36>
- [25] Song, Z., Chen, L., Hu, J., & Richards, R. (2009). NiO (111) nanosheets as efficient and recyclable adsorbents for dye pollutant removal from wastewater. *Nanotechnology*, 20(27), 275707. DOI: 10.1088/2053-1591/1/4/045021
- [26] Doan, L., Nguyen, T. M., Le, T. M., Huynh, K. G., & Quach, T. P. (2023). Surface modifications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with polyvinyl alcohol, chitosan, and activated carbon or graphite as Methylene blue adsorbents—Comparative study. *Coatings*, 13(10), 1797. <https://doi.org/10.3390/coatings13101797>

- [٢٧] de Freitas, F. P., Carvalho, A. M. M. L., Carneiro, A. D. C. O., de Magalhães, M. A., Xisto, M. F., & Canal, W. D. (2021). Adsorption of neutral red dye by chitosan and activated carbon composite films. *Heliyon*, 7(7). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07629>
- [٢٨] Manyangadze, M., Chikuruwo, N. H. M., Chakra, C. S., Narsaiah, T. B., Radhakumari, M., & Danha, G. (2020). Enhancing adsorption capacity of nano-adsorbents via surface modification: A review. *South African Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 25-32. DOI: 10.1016/j.sajce.2019.11.003
- [٢٩] Jeyaseelan, C., Kaur, M., & Sen, M. (2023). Activated carbon modified chitosan beads: An effective method for removal of Congo red dye. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.802>
- [٣٠] Lorenc-Grabowska, E., & Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of Congo red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*, 74(1), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.027>
- [٣١] Lafi, R., Montasser, I., & Hafiane, A. (2019). Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Adsorption Science & Technology*, 37(1–2), 160–181. <https://doi.org/10.1177/0263617418819227>
- [٣٢] Ponnusamy, S. K., & Subramaniam, R. (2013). Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto cashew nut shell using response surface methodology. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 17. doi:10.1186/2228-5547-4-17
- [٣٣] Trinh, B. S., Reid, B., & Hiscock, K. (2016). Fixed-bed column recirculation system for investigation of sorption and biodegradation of organic pollutants in saturated sediment: A detailed design and development. *SpringerPlus*, 5(1), 1842. DOI 10.1186/s40064-016-3551-0
- [٣٤] Bhaumik, M., McCrindle, R. I., Maity, A., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Polyaniline nanofibers as highly effective re-usable adsorbent for removal of reactive black 5 from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 466, 442-451. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.056>
- [٣٥] Wang, X., He, X., & Wang, X. (2023). FTIR analysis of the functional group composition of coal tar residue extracts and extractive residues. *Applied Sciences*, 13(8), 5162. <https://doi.org/10.3390/app13085162>
- [٣٦] Alsohaimi, I. H., Alhumaimess, M. S., Hassan, H. M., Reda, M., Aldawsari, A. M., Chen, Q., & Kariri, M. A. (2023). Chitosan polymer functionalized-activated carbon/montmorillonite composite for the potential removal of lead ions from wastewater. *Polymers*, 15(9), 2188. <https://doi.org/10.3390/polym15092188>
- [٣٧] Yuennan, J., et al. (2025). Tailoring dielectric properties and crystallinity in poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) nanocomposites via iron (III) chloride hexahydrate incorporation. *Scientific Reports*, 15(1), 17810. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-02895-y>
- [٣٨] Zhu, H., Zhang, M., Liu, Y., Zhang, L., & Han, R. (2012). Study of congo red adsorption onto chitosan coated magnetic iron oxide in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, 37(1-3), 46-54. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-02895-y>
- [٣٩] Boyer, M. I., Quillard, S., Rebourt, E., Louarn, G., Buisson, J. P., Monkman, A., & Lefrant, S. (1998). Vibrational analysis of polyaniline: a model compound approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(38), 7382–7392. <https://doi.org/10.1021/jp972652o>
- [٤٠] Seki, T., Chiang, K. Y., Yu, C. C., Yu, X., Okuno, M., Hunger, J., Yuki, N., & Bonn, M. (2020). The bending mode of water: a powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. *The journal of physical chemistry letters*, 11(19), 8459-8469. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01259>
- [٤١] Du, X. S., Zhou, C. F., & Mai, Y. W. (2008). Facile synthesis of hierarchical polyaniline nanostructures with dendritic nanofibers as scaffolds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19836-19840. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c0125>
- [٤٢] Huque, M. M., & Haider, M. G. (2011). Study on infrared spectra of polyaniline synthesized by chemical oxidation method. *Oriental Journal of Chemistry*, 27(2), 553–557.
- [٤٣] Elashmawi, I., & Alhusaiki-Alghamdi, H. (2024). Fabrication, characterization, spectroscopic, and magnetic properties of polyaniline/magnetite (PANi/Fe₃O₄) nanocomposites. *Optical and Quantum Electronics*, 56(7), 1090. <https://doi.org/10.1007/s11082-024-06843-4>

- [٤٤] Bhaumik, M., McCrindle, R. I., & Maity, A. (2015). Enhanced adsorptive degradation of Congo red in aqueous solutions using polyaniline/Fe⁰ composite nanofibers. *Chemical Engineering Journal*, 260, 716–729. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.014>
- [٤٥] Hayakawa, S., & Hensch, L. L. (2000). AM1 study on infrared spectra of silica clusters modified by fluorine. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 262(1–3), 264–270. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00664-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00664-X)
- [٤٦] Talhi, O., Fernandes, J. A., Pinto, D. C., Silva, A. M., & Almeida Paz, F. A. (2012). 1, 3-Dicyclohexylimidazolidine-2, 4, 5-trione: a second polymorph. *Structure Reports*, 68(11), o3233-o3234. [doi:10.1107/S1600536812043619](https://doi.org/10.1107/S1600536812043619)
- [٤٧] Mahanta, D., Madras, G., Radhakrishnan, S., & Patil, S. (2009). Adsorption and desorption kinetics of anionic dyes on doped polyaniline. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(8), 2293-2299. <https://doi.org/10.1021/jp809796e>
- [٤٨] Bekhoukh, A., Moulefera, I., Zeggai, F. Z., Benyoucef, A., & Bachari, K. (2022). Anionic methyl orange removal from aqueous solutions by activated carbon reinforced conducting polyaniline as adsorbent: synthesis, characterization, adsorption behavior, regeneration and kinetics study. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(3), 886–895. <https://orcid.org/0000-0002-0247-2808>
- [٤٩] Hasan, M., Rashid, M. M., Hossain, M. M., Al Mesfer, M. K., Arshad, M., Danish, M., Lee, M., Jerry, M., & Kumar, N. (2019). Fabrication of polyaniline/activated carbon composite and its testing for methyl orange removal: Optimization, equilibrium, isotherm and kinetic study. *Polymer Testing*, 77, 105909. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105909>
- [٥٠] Fabian, W. M., Antonov, L., Nedeltcheva, D., Kamounah, F. S., & Taylor, P. J. (2004). Tautomerism in hydroxynaphthaldehyde anils and azo analogues: a combined experimental and computational study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(37), 7603–7612. <https://doi.org/10.1021/jp048035z>
- [٥١] Muhammad, A., Shah, A. U. H. A., Bilal, S., & Rahman, G. (2019). Basic Blue dye adsorption from water using Polyaniline/Magnetite (Fe₃O₄) composites: Kinetic and thermodynamic aspects. *Materials*, 12(11), 1764. <https://doi.org/10.3390/ma12111764>
- [٥٢] Chen, D., Yu, H., Pan, M., & Pan, B. (2022). Hydrogen bonding-orientated selectivity of phosphate adsorption by imine-functionalized adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 433, 133690. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133690>
- [٥٣] Debnath, A., Thapa, R., Chattopadhyay, K. K., & Saha, B. (2015). Spectroscopic studies on interaction of Congo red with ferric chloride in aqueous medium for wastewater treatment. *Separation Science and Technology*, 50(11), 1684-1688. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.978474>
- [٥٤] Parsons, J. G., Luna, C., Botez, C. E., Elizalde, J., & Gardea-Torresdey, J. L. (2009). Microwave-assisted synthesis of iron (III) oxyhydroxides/oxides characterized using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(3-4), 555-560. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.12.017>
- [٥٥] Parsons, J. G., Luna, C., Botez, C. E., Elizalde, J., & Gardea-Torresdey, J. L. (2009). Microwave-assisted synthesis of iron (III) oxyhydroxides/oxides characterized using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(3-4), 555-560. <https://doi.org/10.1039/C6TA03088B>
- [٥٦] Teng, X. P., Bryan, M. Y. K., Chai, P. V., & Law, J. Y. (2021). Preparation of polyaniline iron oxide composite (PANI/Fe₃O₄) for enhanced Congo red removal performance. *Materials Today: Proceedings*, 46, 1875-188. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.766>
- [٥٧] Ferrandon, M., Wang, X., Kropf, A. J., Myers, D. J., Wu, G., Johnston, C. M., & Zelenay, P. (2013). Stability of iron species in heat-treated polyaniline-iron-carbon polymer electrolyte fuel cell cathode catalysts. *Electrochimica Acta*, 110, 282-291. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.183>
- [٥٨] Ghafouri, S. E., Mousavi, S. R., Khakestani, M., Mozaffari, S., Ajami, N., & Khonakdar, H. A. (2022). Electrospun nanofibers of poly (lactic acid)/poly (ε-caprolactone) blend for the controlled release of levetiracetam. *Polymer engineering & science*, 62(12), 4070-4081. <https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4105104>