

Efficiency Evaluation of Nitrate Removal from Synthetic Solutions by Dendrimer- Graphene Oxide Nano-Composite Activated with HCl

A. Alighardashi ¹, Z. Kashitarash Esfahani ², F. Najafi ³

1. Assist. Prof., Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University (SBU), Tehran, Iran
2. Post-doctoral Researcher, Faculty of Civil, Water and Environmental Engineering, Shahid Beheshti University (SBU), Tehran, Iran (Corresponding Author) health.engineering@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

(Received Sep. 11, 2017 Accepted March 13, 2018)

To cite this article :

Alighardashi, A., Kashitarash Esfahani, Z., Najafi, F., 2018, "Efficiency evaluation of nitrate removal from synthetic solutions by dendrimer- graphene oxide nano-composite activated with HCl." Journal of Water and Wastewater, 30(1), 101-116. Doi: 10.22093/wwj.2018.67173.2275. (In Persian)

Abstract

High solubility of nitrate ions in water cause the dysfunction of many existing treatment methods in the removal of this very dangerous ion from aqueous media. On the other hand, due to the need for in situ treatment methods, in particular for groundwater, the replacement of old inefficient methods with new compounds is required. In this study, for the first time, the efficiency of activated dendrimer- graphene oxide for nitrate removal from an aquatic solution was investigated. Experiments were performed in a batch reactor and the main factors of pH, reaction time, and concentration of PAMAM-GO were investigated. The highest removal efficiency was obtained as 90% at 0.025mg/L activated dendrimer- graphene oxide, pH of 7.5 and 15 min reaction time. The results showed that nitrate removal by activated dendrimer-graphene oxide is correlated with nanocomposite concentration, contact time, pH and initial concentration of nitrate. It seems that ion exchange between nitrate and chloride is the main mechanism of nitrate removal by activated dendrimer-graphene oxide according to functionalization of activated dendrimer-graphene oxide using hydrochloric acid. This method can be used as a suitable method for in situ removal of nitrate from water and wastewater due to the desirable ability of the nanocomposite and its optimal compatibility with the environment.

Keywords: Nitrate, Removal, Graphene Oxide, PAMAM Dendrimer, Nano Composite.



ارزیابی کارایی نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید توسط HCl برای حذف نیترات از محلول‌های سنتتیک

ابوالقاسم علی قاردانی^۱، زهرا کاشی تراش اصفهانی^۲، فرهود نجفی^۳

۱- استادیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
 ۲- محقق پسادکترای گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران
 health.engineering@gmail.com (نویسنده مسئول)
 ۳- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

(دریافت ۹۶/۷/۲۰ پذیرش ۹۶/۱۲/۲۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

علی قاردانی، کاشی تراش اصفهانی، ز. نجفی، ف.، ۱۳۹۷، "ارزیابی کارایی نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید توسط HCl برای حذف نیترات از محلول‌های سنتتیک" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۱)، ۱۱۶-۱۰۹. Doi: 10.22093/wwj.2018.67173.2275

چکیده

انحلال زیاد یون نیترات در آب باعث عدم کارایی بسیاری از روش‌های تصفیه موجود برای حذف این یون از محیط‌های آبی شده است. به دلیل نیاز به استفاده از روش‌های تصفیه به صورت درجا به‌ویژه در مورد آب‌های زیرزمینی، جایگزینی روش‌های ناکارآمد قدیمی با ترکیبات جدید امری ضروری است. در این پژوهش کارایی نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید در حذف نیترات از محیط‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت پایلوت مورد بررسی قرار گرفت. به منظور عامل‌دار نمودن نانوکامپوزیت دندریمر-گرافن اکساید از اسید کلریدریک ۲۰ درصد و برای فعال‌سازی آن از اون و سپس کوره استفاده شد. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته بر روی نمونه‌های سنتتیک و با تغییر فاکتورهای مؤثر در واکنش مانند غلظت نیترات، pH، زمان ماند و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید صورت گرفت. غلظت باقیمانده نیترات محلول به روش اسپکتروفتومتری تعیین شد و کارایی حذف با استفاده از آزمون آماری ONE WAY ANOVA و نرم‌افزار SPSS-16 مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین راندمان حذف نیترات در غلظت ۲۵٪ میلی گرم در لیتر نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید با pH برابر ۷/۵ و زمان ماند ۱۵ دقیقه و به میزان ۹۰ درصد برای نمونه با غلظت نیترات ۴۵ میلی گرم در لیتر به دست آمد. نتایج این پژوهش نشان داد که راندمان حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید با غلظت نانوکامپوزیت و زمان تماس، pH و غلظت اولیه نیترات رابطه دارد. با توجه به عامل‌دار نمودن نانوکامپوزیت دندریمر-گرافن اکساید توسط اسید کلریدریک، انجام تبادل یون، میان یون نیترات و یون کلر عامل اصلی حذف نیترات از محیط واکنش است. با توجه به توانایی مطلوب نانوکامپوزیت تولیدی، می‌توان این روش را به عنوان روشی مناسب به منظور تصفیه آب‌ها یا پساب‌های حاوی یون نیترات به صورت درجا مورد استفاده قرار داد.

واژه‌های کلیدی: نیترات، حذف، گرافن اکساید، دندریمر PAMAM، نانوکامپوزیت

۱- مقدمه

تصفیه‌شده و تصفیه‌نشده، در مجموع باعث افزایش غلظت نیترات در منابع آبی، به ویژه آب‌های زیرزمینی، شده است (Showers et al., 2008, Wu et al., 2016). در بررسی‌های انجام‌شده در سال‌های اخیر بر روی کیفیت

مواد شیمیایی و عناصر نامطلوب در آب، سبب آلودگی شیمیایی آن شده و چون آب در طبیعت در گردش است، آلودگی آن سریعاً باعث گسترش آلاینده‌ها خواهد شد. استفاده بیش از حد از کودها و تثبیت‌کننده‌های کشاورزی و دفع نادرست فاضلاب اعم از

سلولز را مورد بررسی قرار دادند و به حداکثر جذب $8/33$ میلی‌گرم بر گرم دست یافتند (Azadbakht and Pourzamani, 2016). نانومواد در مقایسه با ذرات در ابعاد بزرگ دارای سطوح بسیار وسیع تری هستند. به علاوه این مواد قادر به برهم کنش با گروه‌های شیمیایی مختلف به منظور افزایش میل ترکیبی آن‌ها با ترکیبات ویژه می‌باشند (Ahn et al., 2008).

گرافن به عنوان یک آلوتروپ جدید از انواع آلوتروپ‌های کربن، می‌تواند راه‌حل مناسب و اثر بخشی برای حل بسیاری از مشکلات محیط زیستی باشد (Rao et al., 2009, Gupta et al., 2012).

گرافن ورقه‌ای دو بعدی از اتم‌های کربن در یک پیکربندی شش ضلعی است. اتم‌های کربنی در گرافن با هیبرید SP^2 به هم متصل شده‌اند (Rao et al., 2009, Geim, 2009, Gupta et al., 2012).

در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک اوربیتال در خارج از صفحه دارد. این اوربیتال مکان مناسبی برای پیوند با برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است. پیوند بین اتم‌های کربن در صفحه کوالانسی بوده و بسیار محکم است (Rao et al., 2009, Geim, 2009).

هو و همکاران نشان دادند که کامپوزیت اکسید گرافن-سولفونیتد مگنتیت قادر به جذب $62/73$ میلی‌گرم بر گرم مس دو ظرفیتی در $pH=4/68$ و $73/71$ میلی‌گرم در لیتر غلظت مس در دمای 50 درجه سلسیوس است (Hu et al., 2013).

گاپتا از ماسه رودخانه برای تثبیت گرافن استفاده کرد و کامپوزیت GSC^5 را تولید نمود و توانست از آن به عنوان جاذب رنگ رودامین با ظرفیت جذب 55 میلی‌گرم بر گرم و همین‌طور جاذب آفت‌کش کلروپیریفوس با ظرفیت جذب 48 میلی‌گرم بر گرم استفاده کند. در این پژوهش 5 میلی‌گرم در لیتر رودامین در مدت 2 ساعت توسط 500 میلی‌گرم GSC حذف شد و در پژوهش دیگری 3 ppm کلروپیریفوس در مدت 12 ساعت توسط 100 میلی‌گرم GSC حذف شد (Gupta et al., 2012).

سان و همکاران نشان دادند که اکسیدگرافن جاذب بسیار مؤثری بوده و توانایی جذب آن از طریق احیای درجا با

منابع آبی مناطق مختلف کشور، بخشی از این منابع دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز گزارش شده‌اند. بنابراین گزارش‌ها، آلودگی برخی دیگر از منابع نیز در مرز هشدار بوده و بسیاری دیگر نیز در معرض خطر آلودگی نیتراتی قرار دارند. با توجه به تشدید بحران آب در کشور، کنار گذاشته شدن برخی از منابع به دلیل نیترات بالا در سال‌های اخیر، به یک معضل جدی در سیستم تأمین آب در کشور تبدیل شده است (Alighardashi et al., 2017).

ایجاد بیماری متهموگلوبین^۱ و یا سندرم کودک کبود^۲، ایجاد ترکیبات سرطان‌زای نیتروزآمین^۳ و نیتروزآمید^۴، ایجاد غده‌های سرطانی در کبد، کلیه، مری، دهان، حفره‌های بینی، ریه، نای، مجاری ادراری، پانکراس و تیروئید و سقط جنین‌های خودبه‌خود، از جمله اثرات نوشیدن آب آلوده به نیترات در درازمدت است (Bryan et al., 2011).

استفاده از فلزات احیاکننده، آنزیم‌ها، مبادله‌کننده‌های یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، جذب سطحی و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی از جمله روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی حذف نیترات است. اما هزینه‌های عمومی زیاد، هزینه‌های تولید انرژی و تولید حجم زیادی از آب شور زائد، نیاز به منبع کربن اضافی برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها و تولید برخی آلاینده‌ها و محصولات باکتریایی و نیاز به برخی تصفیه‌های خاص نظیر فیلتراسیون، هوادهی و غیره، از جمله مشکلات مربوط به حذف نیترات با این روش‌ها است (Archana et al., 2012, Fallahi et al., 2012, Teimouri et al., 2016, Azadbakht and Pourzamani, 2016).

پژوهش‌های زیادی در مورد استفاده از نانوفناوری به عنوان فرایند تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط‌زیست وجود دارد. تیموری و همکاران در پژوهشی امکان حذف نیترات از محیط‌های آبی توسط نانوکامپوزیت کیتوزان / زئولیت Y / نانودی اکسید روی را مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که این ماده از توانایی بالاتری نسبت به سایر مواد مشابه در حذف نیترات برخوردار است (Teimouri et al., 2016).

آزادبخت و همکاران نیز حذف نیترات توسط نانوکریستالین

¹ Methemoglobinemia

² Blue Baby Syndrome

³ Nitrosamine

⁴ Nitrosamide

⁵ Graphene-Sand Composite



درون مولکولی اصلی در دندریمر، پیوندهای کوالانسی هستند اما انواع دیگری از برهمکنش‌ها (مثل پیوندهای هیدروژنی) هم شناخته شده‌اند (Malinga et al., Ilaiyaraja et al., 2014, Sadeghi-Kiakhani et al., 2013)

حیاتی و همکاران حذف رنگ‌ها از پساب‌های نساجی با استفاده از نانودندریمر پلی‌پروپیلن‌ایمین در سیستم‌های یک‌جزئی و دوجزئی را مورد مطالعه قرار دادند.

نتایج نشان داد نانودندریمر PPI می‌تواند به‌عنوان یک رنگبر برای حذف رنگ‌ها از پساب‌های رنگی نساجی به کار رود. ایشان حداکثر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت دندریمر-تیتانیا را معادل ۱۲۵۰ میلی‌گرم بر گرم برای رنگ DB78 و ۹۹۰ میلی‌گرم بر گرم برای DR80 به‌دست آوردند (Hayati et al., 2013).

صادقی و همکاران در "حذف رنگ از فاضلاب رنگی صنایع نساجی با استفاده از ترکیب کیتوزان-دندریمر به‌عنوان یک بیوپلیمر" به کارایی حذف ۹۷ تا ۹۹ درصد برای رنگ دست یافتند و بیان داشتند که سینتیک جذب از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند (Sadeghi-Kiakhani et al., 2013)

مالینگا و همکاران در سال ۲۰۱۳ برای حذف اسیدهای هیومیک از آب به کارایی حذف ۷۲ درصد در مقایسه با ۵۷ درصد غشاهای تجاری موجود دست یافتند (Malinga et al., 2013).

در پژوهش دیگری تحت عنوان "حذف کبالت از محیط‌های آبی با استفاده از دندریمر عامل‌دار شده با زانتان" ، ظرفیت جذب ۰/۳۵۵ گرم کبالت در pH برابر ۴/۵ به‌دست آمد (Ilaiyaraja et al., 2014)

با توجه به بررسی‌های انجام شده تاکنون هیچ پژوهش مدونی در مورد امکان تصفیه پذیری محیط‌های آبی آلوده به نیترات توسط نانوکامپوزیت حاصل از موادی مانند دندریمر و گرافن انجام نشده است و به لحاظ شدت آلوده سازی نیترات، و مخاطرات آن، انجام چنین پژوهشی از اهمیت بسزایی برخوردار است.

هدف از انجام این پژوهش تعیین کارایی نانوکامپوزیت دندریمر-گرافن اکساید فعال شده، به‌منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی است. این ماده برای اولین بار در ایران و جهان به‌منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی در این پژوهش به‌کار گرفته شد.

هیدروسولفیت سدیم به‌عنوان کاهنده افزایش می‌یابد. آنها از اکسیدگرافن برای حذف آکریدین اورنج استفاده کردند و نشان دادند که بدون احیای درجا، ظرفیت جذب اکسیدگرافن ۱/۴ گرم بر گرم است که با احیای درجا این مقدار به ۳/۳ گرم بر گرم افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که گرافن به‌دلیل داشتن اندازه کوچک و بسیاری ویژگی‌های دیگر می‌تواند به‌صورت درجا سبب تصفیه در محل آب آلوده شود (Rao et al., 2009, Eroglu et al., 2013b)

مکانیسم حذف آلاینده‌ها توسط گرافن ناشی از واکنش‌های احیایی، فرایند جذب، خاصیت نانوکاتالیستی و بعضاً خواص فتوکاتالیستی گرافن است (Polshettiwar and Varma, 2010, Liu, 2005)

دندریمرها نیز نانوساختارهایی هستند که امروزه در بسیاری از زمینه‌های زیست‌پزشکی و محیط‌زیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند. دندریمرها از یک هسته مرکزی تشکیل شده‌اند که شاخه‌های زیادی مرحله به مرحله مانند درخت از آن منشعب شده است. هر گروه از این ذرات از نظر اندازه، شکل، طول شاخه‌ها، دانسیته ذره‌ای و گروه‌های عاملی سطح ذره و همچنین ساختمان کلی ذره (چه ساختمان داخلی و چه خارجی) بسیار به هم شبیه هستند. این ذرات مولکول‌های مختلف را در بین شاخه‌های خود جای می‌دهند و کاملاً در خود حبس می‌کنند و آنها را در مقابل عوامل خارجی محافظت می‌کنند و یا در محیط مورد نظر به‌طور کنترل شده رها می‌سازند. همچنین به واسطه وجود گروه‌های عاملی متعدد در سطح، قادرند انواع مولکول‌ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی بودن، دوستدار طبیعت و زیست‌تخریب پذیر بودن از ویژگی‌های مهم این ترکیبات است (Malinga Hayati et al., 2013, Ilaiyaraja et al., 2014, Sadeghi-Kiakhani et al., 2013)

در حال حاضر دو گروه از خانواده دندریمرها به شکل تجاری قابل دسترس می‌باشند. دندریمرهای پلی‌آمیدوآمین^۱ (PAMAM)، دندریمرهای پلی‌پروپیلن‌ایمین^۲ (PPI) (Malinga Hayati et al., 2013, Ilaiyaraja et al., 2014, Sadeghi-Kiakhani et al., 2013)

در مقابل پلیمرهای خطی که اغلب ساختارشان به‌طور اتفاقی و تصادفی شکل می‌گیرد، دندریمرها ساختار مشخصی دارند. نیروهای

¹ Poly amidoamine
² Polypropylenimine

سنتز دندریمر پلی آمید و آمین نسل دوم PAMAM-G2 با استناد به روش ارائه شده در فصل ۲۵ کتاب Dendrimers and other Dendritic Polymers صورت گرفت (Esfand and Tomalia, 2001)

نمک نیترات، نیترات پتاسیم، اسید سولفوریک، کلرید پتاسیم، هیدروکسید سدیم از شرکت مرک^۱ آلمان خریداری شد. اندازه‌گیری pH توسط pH Meter JENWAY 3510 صورت گرفت. دستگاه uv mini 1240, SHIMADZU, uv visible spectrophotometer برای اندازه‌گیری تغییرات غلظت نیترات در طول موج‌های ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. برای سنتز نانوکامپوزیت از دستگاه‌های اولتراسونیک مدل up400s، memmert Oven و کوره استفاده شد. برای انجام اختلاط و تنظیم سرعت از دستگاه Heidolph, MR Hei-standard set speed، استفاده شد. مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده برای آزمون‌های مشخصه‌یابی نانومواد مورد استفاده، در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در آزمون‌های

مشخصه‌یابی نمونه‌ها

Table 1. Specifications of the instruments used in characterization tests

Test name	Symbol	Test name
Field Emission - Scanning Electron Microscopy	FE-SEM	Sigma, Zeiss
Fourier Transform Infrared Spectrophotometry	FT-IR ²	BRUKER Tensor 27

به منظور تعیین مشخصات ساختاری مواد واکنشگر حذف کننده نیترات از دستگاه FE-SEM، مدل Sigma ساخت شرکت Zeiss آلمان استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید

میزان ۱۰ میلی‌لیتر از PAMAM-G2 (۱۰ درصد وزنی - حجمی) به همراه ۰/۰۲ گرم گرافن اکساید به مدت ۱۲ دقیقه برای سنتز نانوکامپوزیت دندریمر-گرافن اکساید اولتراسونیک شد.

به منظور عامل‌دار کردن نانوکامپوزیت حاصل شده از اسید کلریدریک ۲۰ درصد به مدت ۲۵ دقیقه و سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. برای فعال‌سازی آن از آون به

¹ Merck

² Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR)

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش یک مطالعه کاربردی-بنیادی است که به منظور تعیین کارایی نانوکامپوزیت دندریمر-گرافن اکساید فعال شده در حذف نیترات از محیط‌های آبی صورت گرفته است.

۲-۱- مواد و تجهیزات

در این پژوهش سنتز گرافن اکساید با روش اصلاح شده هومر و مطابق با رفرانس (Gao et al., 2012) صورت گرفت که تصاویر و مشخصات گرافن اکساید سنتز شده در شکل ۱ و شکل ۲ ارائه شده است.

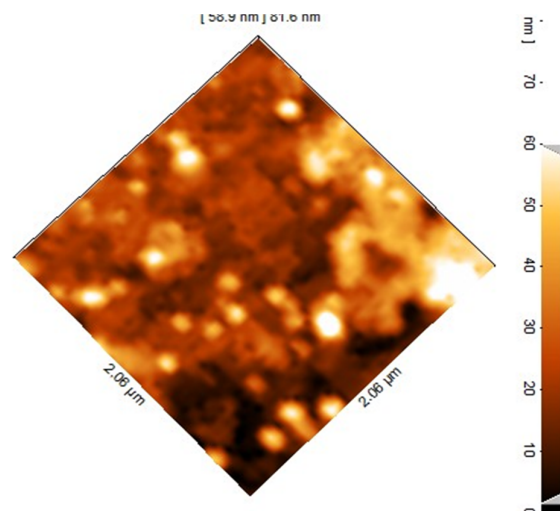


Fig. 1. AFM image of synthesized graphene oxide
شکل ۱- تصویر AFM از گرافن اکساید سنتز شده

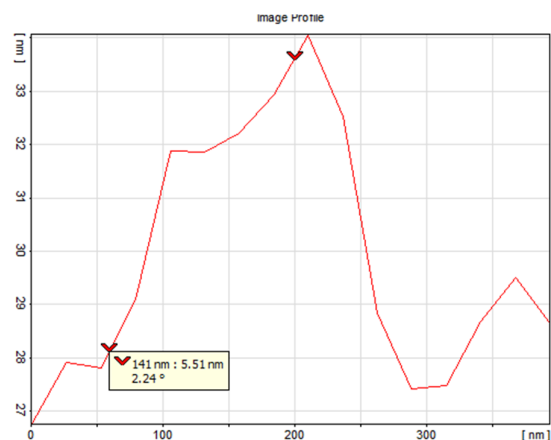


Fig.2. Graph of synthesized graphene oxide
شکل ۲- گرافن اکساید سنتز شده

جدول ۲- نتایج کلی حذف نیترات به همراه انحراف معیار آنها

Table 2. Results of nitrate removal and the corresponding standard deviation

Nitrate concentration (mg/L)	A PAMAM-GO Concentration (g/L)	pH	Time (min)	Removal (%)	Standard deviation
45	0.033	7.5	5	74	3.7
45	0.033	7.5	10	83	1.5
45	0.033	7.5	15	86	2.4
45	0.033	7.5	20	81	3.3
45	0.033	7.5	25	80	2.4
45	0.033	7.5	30	77	5.7
45	0.033	10.5	15	78	2.3
45	0.033	5.5	15	82	1.8
45	0.033	3.5	15	68	2.1
45	0.017	7.5	15	80	3.5
45	0.025	7.5	15	90	1.9
45	0.008	7.5	15	74	4.7
75	0.025	7.5	15	75	2.7
110	0.025	7.5	15	60	2.3
200	0.025	7.5	15	50	2

pH محلول اولیه از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم ۰/۱ نرمال استفاده شد.

به منظور بررسی اثر و کارایی هریک از فاکتورهای ذکر شده آزمایش‌ها با تغییر هر فاکتور مؤثر در مقادیر متفاوت و با ثابت نگه داشتن سایر فاکتورها (مقادیر بهینه برای هر فاکتور که از بررسی‌های گذشته به دست آمده است) صورت گرفت (Alighardashi et al., 2017).

ابتدا نمونه‌ها برای به دست آوردن مقدار مناسبی از نانوکامپوزیت که بتواند نیترات را در حد مطلوب جمع آوری کند، آزمایش شدند. سپس نانوکامپوزیت از محلول نمونه خارج شد و باقیمانده نیترات محلول به روش اسپکتروفتومتر تعیین مقدار شد (Federation and Association, 2005).

نمونه در فواصل زمانی ۵ دقیقه‌ای و در مدت زمان ۶۰ دقیقه‌ای از محلول‌های سنتتیک نیترات پس از تنظیم pH (۳، ۷ و ۱۰) و تنظیم غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندیر-گرافن اکساید برداشت شد.

نمونه‌ها پس از عبور از صافی غشایی واتمن ۰/۴۲ میکرون ساخت کشور آلمان، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری ماورای بنفش و دستگاه uv mini 1240, SHIMADZU ساخت کشور ژاپن

مدت ۲±۱۲ ساعت و دمای ۱۰±۱۴۰ درجه سلسیوس و سپس کوره به مدت ۶ ساعت و دمای ۵۰±۴۵۰ درجه سلسیوس استفاده شد.

۲-۳- آزمایش‌های ناپیوسته

آزمایش‌ها در داخل بشر و به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH، زمان ماند، غلظت نیترات و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندیر-گرافن اکساید صورت گرفت.

متغیرهای مورد مطالعه در این پژوهش بر اساس دستورالعمل‌های ارائه شده (Federation and Association, 2005) مورد آزمایش قرار گرفتند و تأثیر pH در دامنه ۳ تا ۱۰، زمان تماس در مقادیر ۵ تا ۶۰ دقیقه، نانوکامپوزیت فعال شده دندیر-گرافن اکساید در چهار غلظت مختلف و نیترات در غلظت‌های ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر بر حسب نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

در این آزمایش‌ها در هر مرحله با ثابت نگه داشتن دو پارامتر و تغییر دادن دو پارامتر دیگر، اثر همزمان آنها مورد بررسی قرار گرفت. محلول سنتتیک نیترات از طریق انحلال مقادیر مشخص نیترات پتاسیم با آب مقطر دو بار تقطیر تهیه شدند. به منظور تنظیم



غلظت نیترات اولیه در زمان صفر است.

در طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر به منظور اندازه‌گیری غلظت یون نیترات مورد آنالیز قرار گرفتند (Archana et al., 2012).

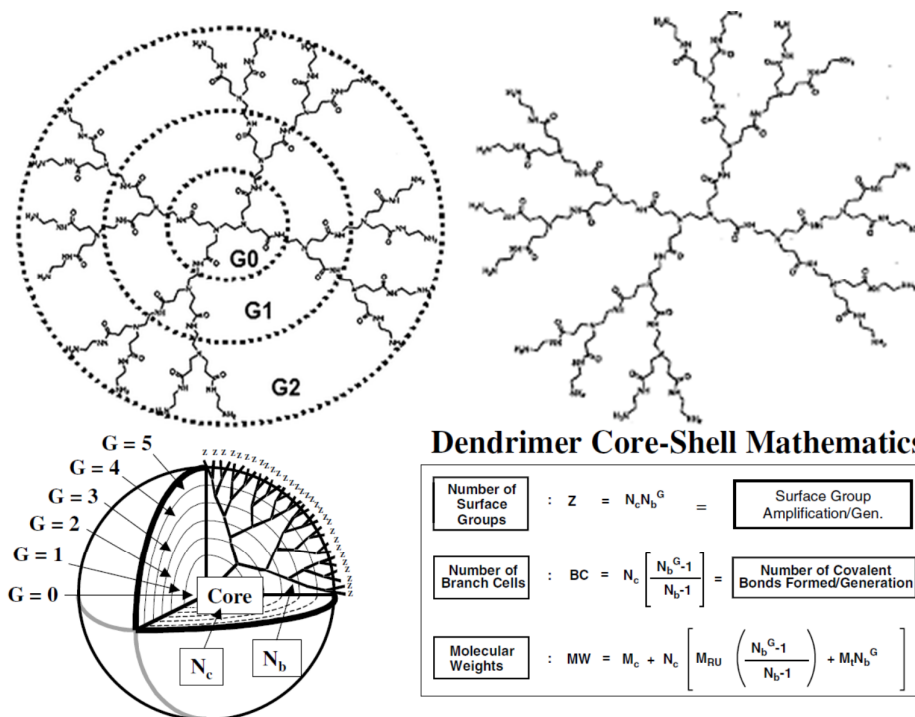
برای سنجش راندمان حذف یون نیترات پس از آزمایش از معادله ۱ استفاده شد

$$\text{درصد حذف نیترات} = \frac{(1 - C_t) * 100}{C_{t0}} \quad (1)$$

که در آن

C_{t0} و C_t به ترتیب غلظت نیترات پس از فرایند تصفیه در زمان t و

۲-۴- آنالیز آماری
به منظور افزایش ضریب اطمینان و صحت و دقت آزمایش‌ها، عملیات نمونه‌برداری و آنالیز نمونه‌ها در هر مرحله سه بار تکرار شد. در نهایت با اعمال مقادیر انتخابی، کارایی حذف با استفاده از آزمون آماری One-Way ANOVA نرم‌افزار SPSS-16 مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج کلی و انحراف معیارها در جدول ۲ نشان داده شده است.



Generation	Surface Groups (Z)	Molecular Formula	MW	Diameter (nm)
0	4	$C_{22}H_{48}N_{10}O_4$	517	1.4
1	8	$C_{62}H_{128}N_{26}O_{12}$	1,430	1.9
2	16	$C_{142}H_{288}N_{58}O_{28}$	3,256	2.6
3	32	$C_{302}H_{608}N_{122}O_{60}$	6,909	3.6
4	64	$C_{622}H_{1248}N_{250}O_{124}$	14,215	4.4
5	128	$C_{1262}H_{2528}N_{506}O_{252}$	28,826	5.7
6	256	$C_{2542}H_{5088}N_{1018}O_{508}$	58,048	7.2
7	512	$C_{5102}H_{10208}N_{2042}O_{1020}$	116,493	8.8
8	1,024	$C_{10222}H_{20448}N_{4090}O_{2044}$	233,383	9.8
9	2,048	$C_{20462}H_{40928}N_{8186}O_{4092}$	467,162	11.4
10	4,096	$C_{40942}H_{81888}N_{16378}O_{8188}$	934,720	~13.0

Fig. 3. Image of PAMAM-G₂

شکل ۳- تصویر PAMAM نسل دوم به همراه نمایش محاسبات نسل‌ها



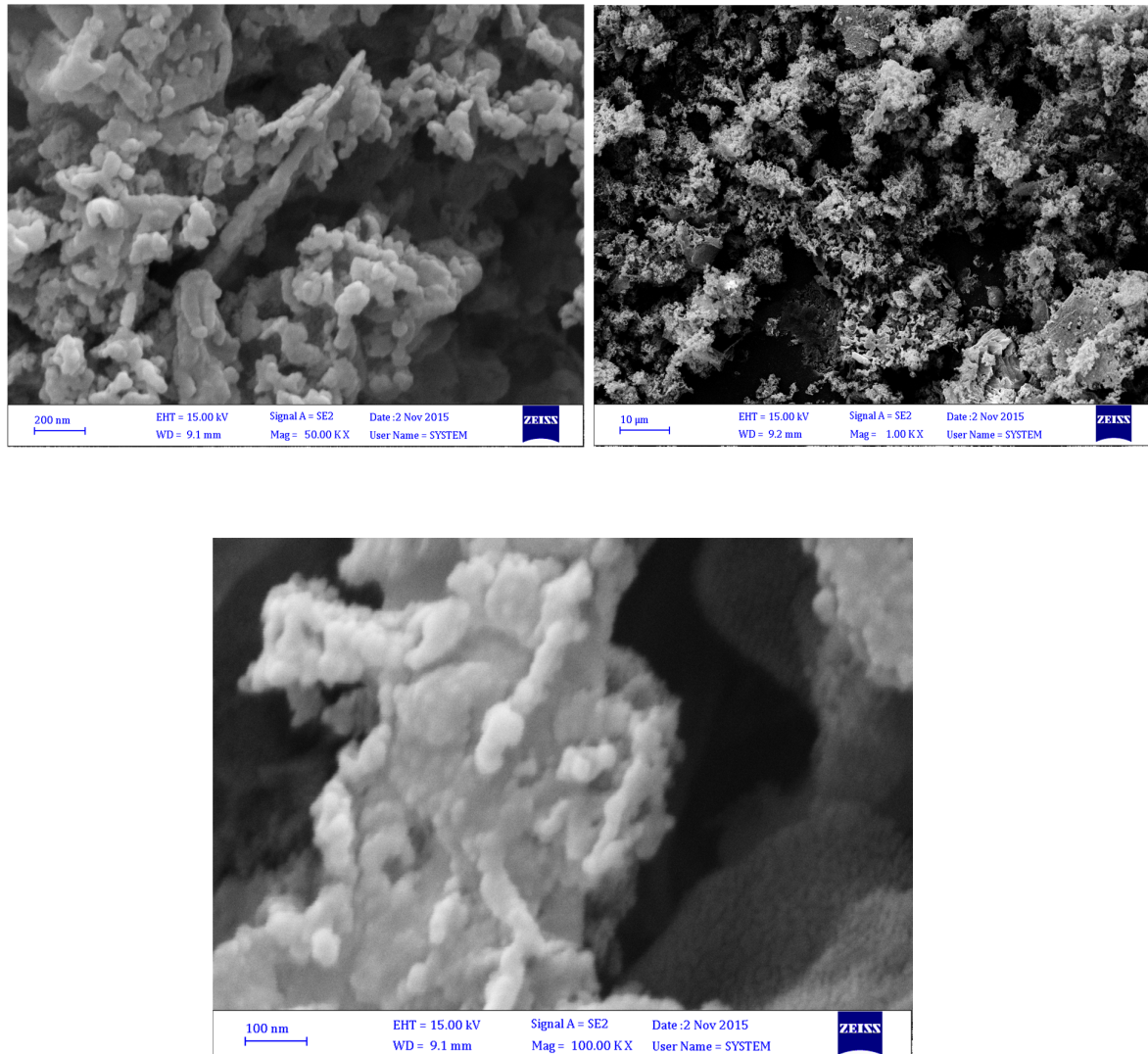


Fig. 4. FE-SEM images of activated dendrimer-graphene oxide nanocomposite
 شکل ۴- تصاویر FE-SEM نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن

۳-۱- بررسی ریخت‌شناسی ساختار نانوکامپوزیت دندریمر گرافن اکساید فعال شده و آنالیز EDS آن
 با استفاده از دستگاه FESEM، مدل Sigma ساخت شرکت Zeiss آلمان و استفاده از دکتور EDS و Map ساخت شرکت Oxford Instruments انگلستان، تصاویر FESEM از نمونه‌های مورد نظر و ریخت‌شناسی ساختار^۲ نانوکامپوزیت دندریمر گرافن اکساید فعال شده در بزرگ‌نمایی بین ۱.۰۰kx تا ۵۰.۰۰kx بررسی شد (شکل ۴).

² Nanostructure

۳- نتایج و بحث
 نتایج بررسی ریخت‌شناسی^۱ ساختار نانویی گرافن اکساید فعال‌سازی شده و آنالیز EDS آن در شکل‌های ۳ تا ۵، نتایج بررسی پیوندهای شیمیایی GO و A PAMAM- GO در شکل ۶ و نتایج تغییرات زمان تماس، pH، غلظت نیترات، غلظت نانوکامپوزیت دندریمر گرافن اکساید فعال شده در شکل‌های ۷ تا ۹ ارائه شده است.

¹ Morphology

حاصله در PAMAM-GO A را به وضوح تأیید می‌کند. آنالیز IR بیان می‌کند که اتم‌های اکسیژن باید به شکل گروه‌های COOH/OH با پیکی در حدود 3400 cm^{-1} و C=O با پیکی در حدود $1700 \pm 100\text{ cm}^{-1}$ باشند (Yang et al., 2011, Yu et al., 2013).

بنابراین با بررسی نتایج به دست آمده از آزمون FT-IR، مشاهده می‌شود که در طیف به دست آمده از نمونه A، PAMAM-GO، پیک‌های مشاهده شده در طول موج cm^{-1} 3418 مربوط به پیوندهای COOH/OH و پیک‌های مشاهده شده در 1622 cm^{-1} مربوط به پیوند C=O بوده‌اند.

از طرفی انجام آنالیز EDAX مشخص نمود که حدود 20 درصد از وزن نانوکامپوزیت دندریمر گرافن اکساید فعال شده را اکسیژن تشکیل می‌دهد (شکل 5).

۲-۳- بررسی پیوندهای شیمیایی ساختار گرافن اکساید و نانوکامپوزیت دندریمر_گرافن اکساید فعال شده

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز FT-IR برای تعیین پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار نمونه‌های خام گرافن اکساید و نانوکامپوزیت دندریمر-گرافن اکساید فعال شده انجام شد.

شکل 5 طیف به دست آمده برای نمونه GO و PAMAM-GO را نشان می‌دهد. مقایسه دو تصویر شدت بیشتر راس‌های

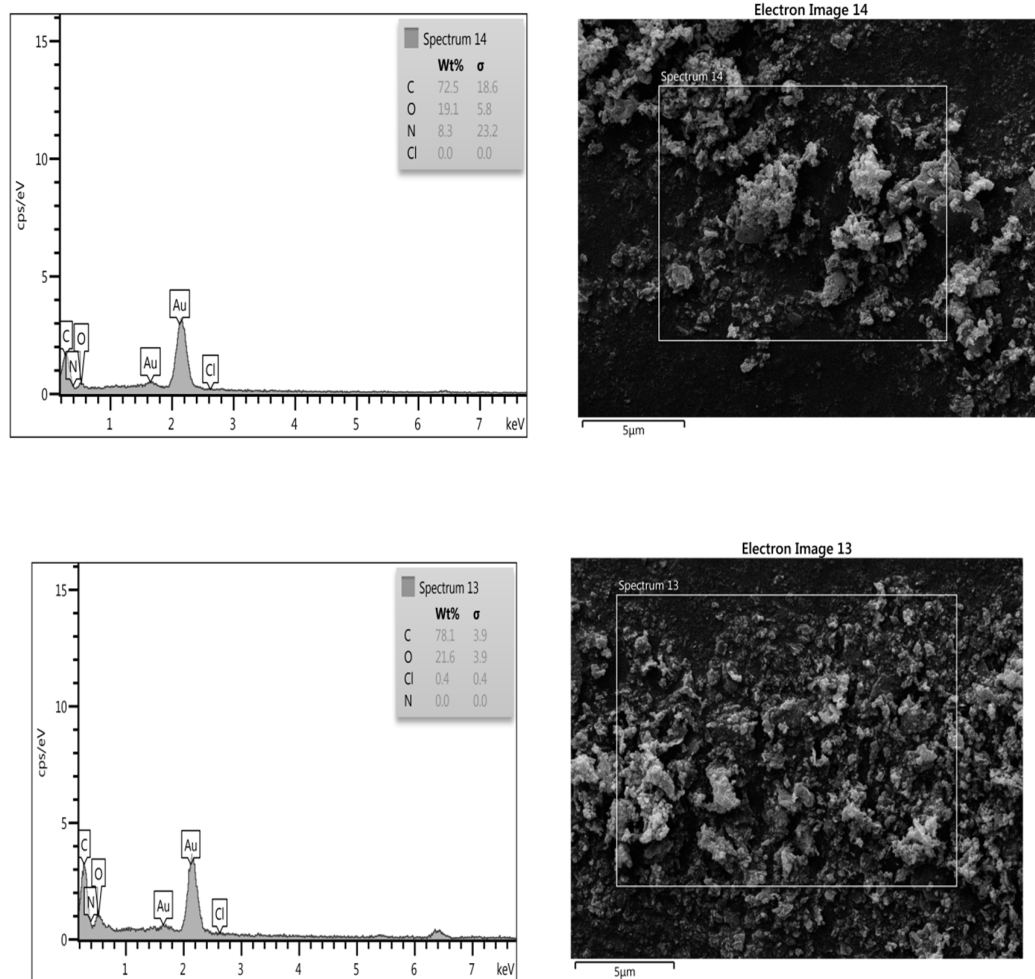


Fig. 5. EDAX spectrum analysis from two different surfaces of nano-composite
شکل 5- نتایج آنالیز EDAX از دو سطح مختلف ماده نانوکامپوزیت

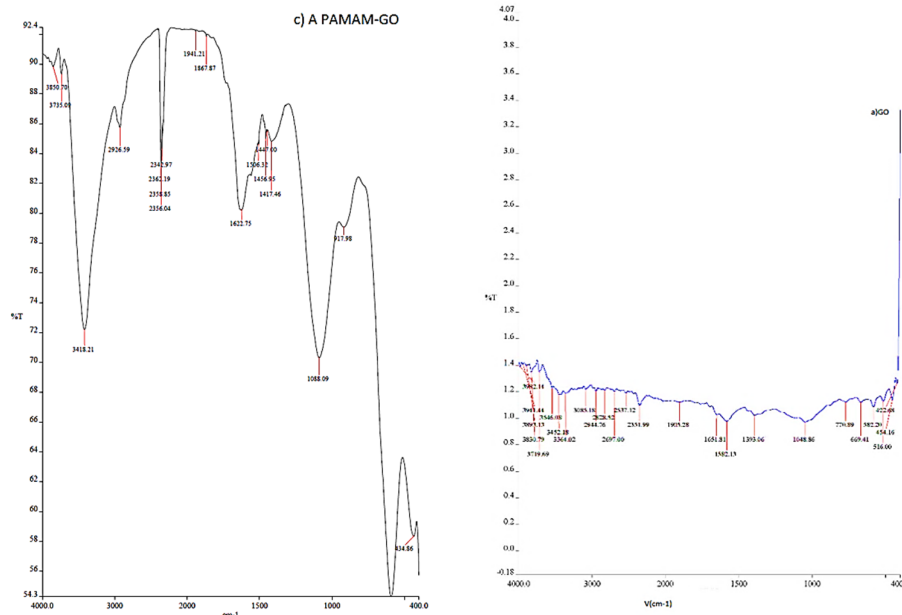


Fig. 6. FT-IR infrared spectroscopy tests; GO (a) and A PAMAM-GO nanocomposite (c)

شکل ۶- مقایسه تغییرات پیوندهای شیمیایی موجود در (a) نمونه‌های گرافن اکساید خام GO و (c) نانوکامپوزیت فعال‌سازی شده A PAMAM-GO

۱۰/۵ با افزایش زمان تماس تا ۱۵ دقیقه به صورت افزایشی است و در مقادیر بیشتر از ۱۵ دقیقه با نوسان کاهشی و افزایشی همراه می‌باشد.

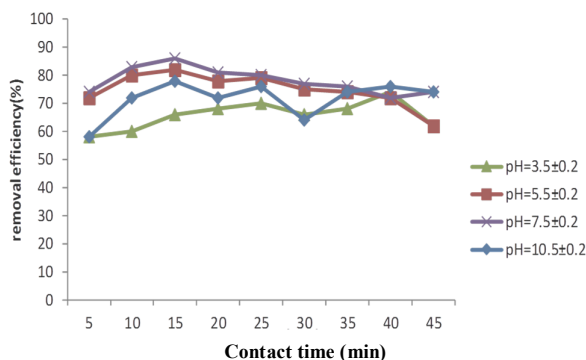


Fig. 7. Simultaneous effect of contact time and pH variations on the removal efficiency of nitrate ($T=24\pm3$ °C, activated PAMAM-GO nano composite concentration=0.0033g/l, nitrate concentration= 45 mg/L)

شکل ۷- بررسی تاثیر تغییرات زمان تماس و pH بر کارایی حذف نیترات: (activated PAMAM-GO=0.033mg/L, $T=24\pm3$ °C, غلظت نیترات= 45 mg/L)

بر اساس این نتایج با افزایش زمان تماس از ۵ به ۱۵ دقیقه در مقادیر pH برابر ۷/۵، کارایی حذف از ۷۴ درصد به ۸۶ درصد

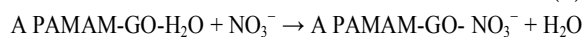
۳-۳- بررسی تأثیر تغییرات همزمان زمان تماس و pH بر کارایی حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید

در این مرحله از آزمایش‌ها غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید (۰/۰۳۳ گرم در لیتر)، $T=24\pm3$ OC و غلظت نیترات (۴۵ NO₃ میلی‌گرم در لیتر) ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر تغییرات همزمان زمان تماس و pH بر کارایی حذف بررسی شد. این نتایج در شکل ۷ ارائه شده است. در مورد حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید نتایج آزمون ONE WAY ANOVA برای سطوح زمان تماس، اختلاف معنی‌داری به دست آمد ($p\text{-value} < 0/05$). اما در مورد در سطوح متغیر pH، اختلاف معنی‌دار نبود ($p\text{-value} > 0/05$). یعنی تغییرات زمان تماس باعث تغییر کارایی حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید می‌شود و در مورد این تغییرات بسیار نامحسوس و کم است به گونه‌ای که با افزایش مقادیر pH تا ۷/۵ به صورت افزایشی و از ۷/۵ تا ۱۰/۵ به صورت کاهشی در مدت زمان ۱۵ دقیقه می‌باشد (شکل ۷). از طرفی تغییرات در مورد زمان تماس در pH های ۳/۵، ۵/۵، ۷/۵ و



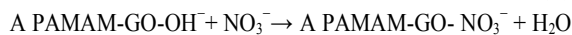
مؤثر است. اما زمانی که pH محلول پایین تر از pH_{pzc} باشد، در سطح ماده بار مثبت ایجاد می شود که در جذب گونه های آنیونی مؤثر است. به عبارت دیگر در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب تمایل آن برای جذب آنیون ها افزایش یافته و جذب الکترو استاتیک اتفاق خواهد افتاد. لذا می توان چنین نتیجه گرفت که مواد دارای بار منفی در این شرایط به خوبی حذف می شوند (Eroglu et al., 2013a). در این شرایط برهمکنش الکترواستاتیکی بیشتری بین سایت های مثبت جاذب و آنیون نیترات ایجاد می شود. با افزایش pH، وجود سایت های مثبت در دسترس کاهش یافته و راندمان حذف نیترات نیز کاهش می یابد. تغییرات pH علاوه بر بار سطحی جاذب، بر درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه های عاملی در مکان های فعال جاذب مؤثر بوده و در کل شیمی محلول را تحت تأثیر قرار می دهد. از طرفی دندریمر در هر شاخه دارای گروه های آمینی انتهایی است که می تواند تحت تأثیر pH محلول قرار گیرد، بنابراین برهمکنش الکترواستاتیکی مولکول های نیترات و دندریمر نقش مهمی را در فرایند حذف نیترات ایفا می کند. اما قطعاً عامل مؤثر در جذب برهم کنش الکترواستاتیکی نیست و برهم کنش الکترواستاتیکی یکی از عواملی است که می تواند در این زمینه نقش داشته باشد. اگر نیروهای الکترواستاتیکی به تنهایی مؤثر باشند، در pH معادل ۳/۵ که بار مثبت جاذب بیشتر است باید درصد حذف بیشتر باشد در حالی که در pH معادل ۷/۵ که سطح جاذب تا حدودی بار منفی دارد، درصد حذف بیشتر شده است. بنابراین واکنش حذف می تواند به صورت زیر باشد

(۲)



و در pH های بالا به صورت زیر است

(۳)



که در این صورت کاهش جذب در pH های بالا نیز قابل توجیه است. همانطور که بیان شد کارایی حذف نیترات در pH برابر ۹ کاهش نسبتاً زیادی داشت به طوری که از ۸۶ درصد به ۷۸ درصد در مدت زمان ۱۵ دقیقه رسید. البته این نکته را نیز باید در نظر داشت که اگر در محلول با pH برابر ۹ آنیون دیگری مثلاً کلراید با

افزایش می یابد. اما کارایی حذف نیترات در pH برابر ۱۰/۵ نسبت به pH برابر ۷/۵ کاهش داشت به طوری که به ۷۸ درصد در زمان ۱۵ دقیقه رسید. علت کاهش کارایی حذف با افزایش pH از ۷/۵ به ۱۰/۵، یونیزاسیون جاذب و جذب شونده است که باعث ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب می شود. افزایش pH محلول باعث افزایش نیترات و همچنین تفکیک گروه های عاملی جاذب می شود و دافعه میان جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می دهد.

بینا و همکاران نیز در مطالعه خود به نتایج مشابهی دست یافتند (Bina et al., 2014). علاوه بر این حلالیت نیترات در pH های بالا افزایش می یابد و در نتیجه جذب کاهش می یابد (Eslami et al., 2015). همانطور که بیان شد، با افزایش زمان تماس از ۵ به ۱۵ دقیقه کارایی حذف از pH های ۳/۵ به ۵/۵ و از ۵/۵ به ۷/۵ به ترتیب ۲۹ و ۶/۱۳ درصد افزایش داشته است.

نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید در محدوده pH خنثی از توانایی بالاتری در حذف نیترات برخوردار است.

همه صادقی و همکاران نشان دادند که عملکرد کامپوزیت نانولوله های کربنی-دندریمر در حذف رنگزای اسیدبلاک ۱ به شدت تحت تأثیر pH های اسیدی است (Hamesadeghi et al., 2014).

بینا و همکاران نیز از آنجایی که تغییرات pH قابل توجهی در طول جذب در مطالعه خود مشاهده نمودند، بیان داشتند که مکانیسم π - π الکترون گیرنده - دهنده شامل اتم اکسیژن کربوکسیلیک در سطح CNT به عنوان اهدا کننده الکترون و حلقه معطر BTEX به عنوان گیرنده الکترونیک مسئول برای جذب BTEX توسط CNTs است (Bina et al., 2014).

در این پژوهش نیز اتم اکسیژن کربوکسیلیک در سطح نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید که وجود آن از طریق آنالیزهای EDS و FT-IR پیش از این به اثبات رسید، به عنوان دهنده الکترون عمل می نماید. از طرفی پژوهش دیگری نشان داده است که مقدار pH نقش مهمی در جذب یون های ذره ای توسط نانو مواد ایفا می کند. این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. هنگامی که pH محلول بالاتر از pH_{pzc} باشد، بار منفی موجود در سطح سبب ایجاد واکنش های الکترواستاتیکی می شود که در جذب گونه های کاتیونی



زمان تماس تا ۱۵ دقیقه و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید تا ۰/۰۲۵ گرم در لیتر کارایی حذف نیترات افزایش می‌یابد. کارایی حذف نیترات در زمان تماس ۵ دقیقه و غلظت ۰/۰۲۵ گرم در لیتر نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید ۷۴ درصد بود و با افزایش زمان تماس به ۱۵ دقیقه این کارایی به ۹۰ درصد افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید قادر است در مدت زمان کوتاه‌تری نسبت به سایر حذف‌کننده‌ها نیترات را از آب حذف نماید.

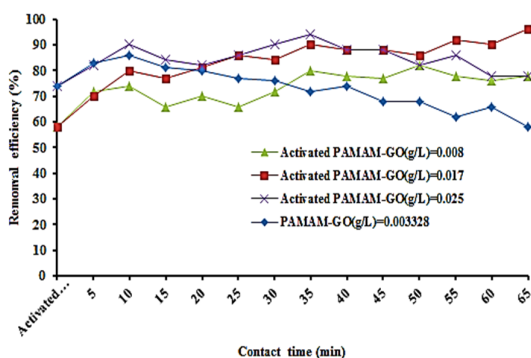


Fig. 8. Simultaneous effect of activated PAMAM-GO concentration and contact time variations on the removal efficiency of nitrate ($T=24\pm 3^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.5\pm 0.2$, nitrate concentration=45 mg/L)

شکل ۸- بررسی تاثیر تغییرات همزمان غلظت نانوکامپوزیت فعال

شده دندریمر-گرافن اکساید و زمان تماس بر کارایی حذف نیترات

($\text{pH}=7.5\pm 0.2$, $T=24\pm 3^\circ\text{C}$) غلظت نیترات (۴۵ mg/L)

نتایج نشان داد که به‌علت سطح مؤثر قابل توجه نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید، ۰/۰۲۵ گرم در لیتر نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید بازدهی قابل توجهی دارد و با اطمینان می‌توان گفت که این مقدار از نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید قابلیت حذف ۹۰ درصد یون نیترات را تا رساندن به مقادیر کمتر از حد استاندارد داراست، در حالی که این مقدار در روش‌های مشابه و معتبر قبلی حدود ۱ گرم ماده جاذب برای غلظت ۵ppm نیترات گزارش شده‌است (Motamedi et al., 2014).

علت افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید، افزایش محل‌های فعال سطحی

غلظت بالا حضور داشته باشد، رقابت بین آنیون‌ها و نیترات برای جذب شدن نیز می‌تواند در کاهش میزان جذب مؤثر باشد. همچنین علت دیگر کاهش چشمگیر کارایی حذف با افزایش pH، بار منفی سطح جاذب است که باعث ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب می‌شود. افزایش pH محلول باعث افزایش تفکیک گروه‌های عاملی جاذب می‌شود و دافعه میان جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می‌دهد (Eslami et al., 2015).

ژنگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ در حذف آرسنات از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب GO-Fe اظهار داشتند که با افزایش pH به بالاتر از ۸، میزان کارایی حذف کاهش پیدا کرده است (Zhang et al., 2010). در مطالعه جذب یون‌های سرب روی اکسید گرافن توسط هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ در pH‌های پایین، میزان جذب کم بوده و در محدوده خنثی بیشترین جذب یون‌های سرب روی اکسید گرافن رخ داده است (Houng Huang et al., 2011).

همچنین اسلامی و همکاران نیز در حذف کلروفنل از محیط‌های آبی توسط اکسید گرافن در pH برابر ۸ به بالاترین راندمان حذف دست یافتند (Eslami et al., 2015).

نتایج این پژوهش نشان داد که PAMAM-GO قادر است در محدوده pH طبیعی آب عمل نماید و به‌عنوان یک گزینه مناسب برای حذف نیترات به‌کار رود.

۴-۳- بررسی تاثیر تغییرات همزمان زمان تماس و غلظت

فعال شده دندریمر-گرافن اکساید بر کارایی حذف نیترات

در این مرحله از آزمایش‌ها با ثابت در نظر گرفتن pH بر روی ۷/۵، $T=24\pm 3^\circ\text{C}$ و غلظت نیترات ۴۵ میلی‌گرم در لیتر، تأثیر تغییرات همزمان دو پارامتر زمان تماس و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید بر کارایی حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۸ ارائه شده است.

تجزیه و تحلیل نتایج این مرحله از آزمایش‌ها توسط آزمون آماری One-Way ANOVA انجام شد که این نتایج اختلاف معنی‌داری برای سطوح مختلف زمان تماس را نشان داد ($p\text{-value}<0/05$). یعنی تغییرات زمان تماس و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید باعث تغییر کارایی حذف نیترات می‌شود. همانطور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش

می توان به راندمان ۸۲ درصدی بعد از گذشت حدود ۲ ساعت و ۳۰ دقیقه زمان تماس تنها برای حذف ۵ میلی گرم در لیتر نیترات دست یافت (Motamedi et al., 2014).

در مطالعه حذف pyrene از محیط های آبی توسط دندریمر نسل اول نیز نشان داده شده است که ۷۰ درصد آلاینده ظرف مدت ۳۰ دقیقه توسط دندریمر نسل اول کاهش می یابد (Monaco et al., 2013).

۳-۵- بررسی تأثیر تغییرات همزمان غلظت نیترات و زمان تماس بر کارایی حذف نیترات توسط فعال شده دندریمر-گرافن اکساید

در این مرحله از آزمایش ها pH برابر ۷/۵، $T=24\pm 3^{\circ}\text{C}$ و غلظت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید (۰/۰۲۵ میلی گرم در لیتر) ثابت در نظر گرفته شد و با تغییر غلظت نیترات و زمان تماس، تأثیر این دو پارامتر بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۹ نمایش داده شده است.

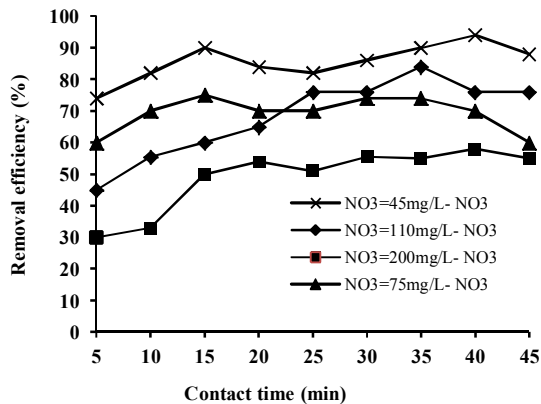


Fig. 9. Simultaneous effect of nitrate concentration and contact time variations on the removal efficiency of nitrate ($T=24\pm 3^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7.5\pm 0.2$, activated PAMAM-GO =0.025 mg/L)

شکل ۹- بررسی تأثیر تغییرات همزمان غلظت نیترات و زمان واکنش بر کارایی حذف نیترات ($T=24\pm 3^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7.5$, غلظت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید ۰/۰۲۵ mg/L)

همانطور که در شکل نیز مشخص است، با افزایش غلظت نیترات از ۲۵ به ۴۵ میلی گرم در لیتر افزایش کارایی حذف مشاهده شد، به گونه ای که بیشترین کارایی حذف نیترات توسط ۰/۰۲۵

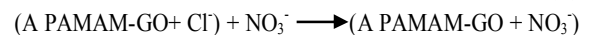
جذب و امکان برخورد بیشتر نیترات موجود در محلول با نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید و افزایش واکنش های احیا مربوط به سطح می باشد (Motamedi et al., 2014).

افزایش غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید از ۰/۰۲۵ گرم در لیتر به ۰/۰۳۳ گرم در لیتر در شرایط ذکر شده سبب کاهش کارایی حذف شد. این نتایج نشان می دهد که مقادیر اضافی یون های حاصل از نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید می توانند سبب ایجاد کدورت در محلول و مانع انجام عمل تصفیه در اثر ایجاد تداخل و در نتیجه کاهش کارایی تصفیه شوند.

همچنین نتایج حاصله مؤید این مطلب بودند که زمان مناسب برای حذف کارآمد آلودگی هنگامی که غلظت نیترات ۴۵ میلی گرم در لیتر است، ۱۵ دقیقه می باشد در حالی که در روش های مورد استفاده قبلی برای حذف نیترات حداقل زمان مؤثر برای حذف کامل نیترات یک ساعت گزارش شده است (Motamedi et al., 2014). همچنین مشخص شد که در بالاتر و پایین تر از این مدت زمان، بازدهی نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید برای حذف نیترات به طور قابل ملاحظه ای کاهش خواهد یافت. در مورد کاهش کارایی حذف در زمان بیشتر از ۱۵ دقیقه این طور به نظر می رسد که افزایش زمان تماس بیشتر از ۱۵ دقیقه باعث شده است تا کارایی حذف به دلیل رخ دادن پدیده واجذب کاهش یابد. از طرفی با توجه به عاملدار نمودن نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید توسط اسید کلریدریک امکان انجام تبادل یون، میان یون نیترات و یون کلر وجود دارد که توجیه کننده نوسانات نمودارها به دلیل انجام تبادل یون میان کلر و نیترات است

واکنش تبادل یون نیترات با کلر

(۴)



معمدی و همکاران در سال ۲۰۱۴ نشان دادند که گرافن اکساید به تنهایی، توانایی حذف ۷ درصد نیترات بعد از مدت زمان ۴۸ ساعت را داراست. همچنین آنها نشان دادند که با استفاده از ۱ گرم در لیتر گرافن اکساید پوشش داده شده با نانوذرات آهن

دقیقه و در pH برابر ۷/۵ قادر به حذف حدود ۹۰ درصد از نیترات از طریق فرایند تبادل یون می‌باشد. بهره‌برداری آسان، عدم نیاز به تخصص بالا و تجهیزات پیچیده، عدم نیاز به فضای زیاد برای احداث، سرمایه‌گذاری اولیه کمتر نسبت به اسمز معکوس، مواد اولیه ارزان و در دسترس، سنتز ساده گرافن اکساید و کامپوزیت نمودن آن با دندریمر و شیوه فعالسازی آسان آن، سبب شده است تا این روش را بتوان به‌عنوان یک روش مناسب برای حذف و کاهش بسیاری از آلاینده‌ها به‌صورت تصفیه درجا معرفی نمود.

۵- قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از نتایج رساله دکترا و قرارداد پژوهشی شماره ۰۱/۱۶۱۶۴ مورخ ۹۴/۴/۲۲ با شرکت آب و فاضلاب استان زنجان است که به این وسیله از شرکت آب و فاضلاب استان زنجان به خاطر حمایت مالی از اجرای این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود. همچنین از جناب آقای دکتر عبدالله رشیدی مهرآبادی به خاطر کمک‌های علمی بی دریغشان در انجام این پروژه قدردانی می‌گردد. نتایج حاصل از این پژوهش به صورت اختراع با اظهارنامه به شماره ۱۳۹۵/۰۸/۲۳ و شماره ثبت اختراع: ۹۳۲۴۴ مورخ ۱۳۹۶/۰۵/۲۵ به ثبت رسیده است.

میلی‌گرم در لیتر فعال شده دندریمر-گرافن اکساید و برای غلظت اولیه ۴۵ میلی‌گرم در لیتر به میزان حدود ۹۰ درصد به‌دست آمد. این عدد برای ۱ گرم گرافن اکساید خام، تنها به ۴/۵۵ درصد رسید. کارایی حذف با افزایش غلظت نیترات از ۴۵ به ۷۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت و به ۷۵ درصد در ۱۵ دقیقه رسید. در پژوهشی کاهش در حذف نیترات به‌علت فقدان محل‌های فعال لازم برای غلظت‌های بالای نیترات گزارش شده است (Mahamudur, 2008). در مطالعه جینومونی نیز ظرفیت جذب با افزایش غلظت کاهش یافته است (Jinamoni and Goswami Archana, 2011).

۴- نتیجه‌گیری

استفاده از فناوری نانو در حذف آلاینده‌های محیط زیستی از جمله روش‌هایی است که در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش که برای اولین بار در ایران و جهان صورت گرفت، حذف نیترات با استفاده از نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن با تأکید بر تغییرات pH، زمان تماس، غلظت نیترات و غلظت دندریمر-گرافن اکساید فعال شده مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش دندریمر و گرافن اکساید نانوساختارهای جدیدی می‌باشند که به تنهایی توانایی چندانی در حذف نیترات نداشته‌اند اما نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید، در مدت زمان ۱۵

References

- Ahn, S. C., Oh, S.-Y. & Cha, D. K. 2008. Enhanced reduction of nitrate by zero-valent iron at elevated temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, 156, 17-22.
- Alighardashi, A., Kashitarash, Z. & Afkhami, A. 2017. Activation of graphene oxide with hydrochloric acid for nitrate removal from aqueous solutions. *Journal of Water and Wastewater*, 28(5), 22-38. (In persian).
- Archana, K, S., Sharma & Sobti, R. C. 2012. Nitrate removal from groundwater: A review E. *Journal of Chemistry*, 9, 1667-1675.
- Azadbakht, P., & Pourzamani, H.R., Jafari Petroudi, S.R. & Bina, B. 2016. Removal of nitrate from aqueous solution using nanocrystalline cellulose. *International Journal of Environmental Health*, 5(17), doi:10.4103/2277-9183.190643.
- Bina, B., Amin, M. M., Rashidi, A. & Pourzamani, H. 2014. Water and wastewater treatment from Btex by carbon nanotubes and Nano-Fe. *Water Resources*, 41, 719-727.
- Bryan, N. & Loscalzo, J. 2011. *Nitrite and nitrate in human health and disease*, Springer, Humana Press, New York.



- Eroglu, E., Haniff Wahid, M., Chen, X., Smith, S. M. & Raston, C. L. 2013a. Removal of nitrate from liquid effluents with bio-nano hybrid materials. *Geophysical Research*, 15, 7-12.
- Eroglu, E., Zang, W., Eggers, P. K., Chen, X., Boulos, R. A., Wahid, M. H., et al. 2013b. Nitrate uptake by p-phosphonic acid calix arene stabilized graphene. *Chemical Communications*, 49, 8172-8174.
- Esfand, R. & Tomalia, D. A. 2001. "Laboratory synthesis of poly amidoamine(PAMAM) Dendrimers." In: J. J. M., Fre'chet & Tomalia, D. A. (Eds.) *Dendrimers and other dendritic polymers*, University of Michigan, Center for Biologic Nanotechnology, USA John Wiley & Sons Ltd., Ann Arbor, MI.
- Eslami, A., Yazdabakhsh, A. R., Daraee, H. & Karimi, F. S. 2015. Removal of 4-Chlorophenol from aqueous solutions using graphene oxide nanoporous adsorbent. *Journal of Water and Wastewater*, 26 (1), 19-26. (In Persian)
- Fallahi, F., Ayati, B. & Ganjidoust, H. 2012. Lab scale study of nitrate removal by phytoremediation. *Journal of Water and Wastewater*, 23 (1), 57-65. (In Persian)
- Federation, W. E. & Association, A. P. H. 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association (APHA), Washington, DC, USA.
- Gao, Y., Li, Y., Zhang, L., Huang, H., Hua, J., Shah, S. M. & SU, X. 2012. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, 540-546.
- Geim, A. K. 2009. Graphene: Status and prospects. *Science*, 324, 1530-1534.
- Gupta, S. S., Sreeprasad, T. S., Maliyekkal, S. M., Das, S. K. & Pradeep, T. 2012. Graphene from sugar and its application in water purification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4, 4156-4163.
- Hamesadeghi, U., Najafi, F., Daraei, H., Ghahremani, E., Rahmani, R., Gharibi, F. & Maleki, A. 2014. Removal of acid black 1 dye by carbon nanotube-dendrimer composite: Operation parameters, isotherms and kinetic. *Scientific Journal of Kurdistan University of Medical Sciences*, 19, 141-152. (In Persian)
- Hayati, B., Mahmoodi, N. & Maleki, A. 2013. Dendrimer-titania nanocomposite: Synthesis and dye-removal capacity. *Research on Chemical Intermediates*, 41 (6), 3743-3757.
- Houng Huang, Z., Zhang, X., Lv, W., Wang, M., Yang, Q.-H. & Kang, F. 2011. Adsorption of lead (II) ions from aqueous solution on low-temperature exfoliated graphene nanosheets. *Langmuir*, 27, 7558-7562.
- Hu, X.-J., Liu, Y.-G., Wang, H., Chen, A.-W., Zeng, G.-M., Liu, S.-M., et al. 2013. Removal of Cu(II) ions from aqueous solution using sulfonated magnetic graphene oxide composite. *Separation and Purification Technology*, 108, 189-195.
- Ilaiyaraja, P., Singha Deb, A. K., Ponraju, D. & Venkatraman, B. 2014. Removal of cobalt from aqueous solution using xanthate functionalized dendrimer. *Desalination and Water Treatment*, 52 (1-3), 438-445.
- Jinamoni, S. & Goswami Archana, S. 2011. Study of the removal of toxic anions from contaminated water utilizing natural kaolinite clay of Assam. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 2, 92-96.
- Liu, W. 2005. Catalyst technology development from macro-micro-down to nano-scale. *China Particuology*, 3, 383-394.
- Mahamudur, I. 2008. Development of adsorption media for removal of lead and nitrate from water. PhD Thesis, Department of Chemistry National Institute of Technology, Rourkela, India.



- Malinga, S. P., Arotiba, O. A., Krause, R. W. M., Mapolie, S. F., Diallo, M. S. & Mamba, B. B. 2013. Cyclodextrin-dendrimer functionalized polysulfone membrane for the removal of humic acid in water. *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 4428-4439.
- Monaco, O. N., Tomas, S. C., Kirrane, M. K. & Balija, A. M. 2013. Bis(benzylamine) monomers: One-pot preparation and application in dendrimer scaffolds for removing pyrene from aqueous environments. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 9, 2320-2327.
- Motamedi, E., Atouei, M. T. & Kassaei, M. Z. 2014. Comparison of nitrate removal from water via graphene oxide coated Fe, Ni and Co nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 54, 34-40.
- Polshettiwar, V. & Varma, R. S. 2010. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, 12, 743-754.
- Rao, C. N., Sood, R., Subrahmanyam, A. K. & Govindaraj, A. 2009. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie, International Edition*, 48, 7752-7777.
- Sadeghi-kiakhani, M., Arami, M. & Gharanjig, K. 2013. Dye removal from colored-textile wastewater using chitosan-PPI dendrimer hybrid a biopolymer: Optimization, kinetic, and isotherm studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 2607-2619.
- Showers, W. J., Genna, B., Mcdade, T., Bolich, R. & Fountain, J. C. 2008. Nitrate contamination in groundwater on an urbanized dairy farm. *Environmental Science and Technology*, 42, 4683-4688.
- Teimouri, A., Nasab, S. G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H. & Chermahini, A. N. 2016. Chitosan /Zeolite Y/Nano ZrO₂ nanocomposite as an adsorbent for the removal of nitrate from the aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 254-266.
- Wu, Y., Wang, Y., Wang, J., Xu, S., Yu, L., Philippe, C. & Wintgens, T. 2016. Nitrate removal from water by new polymeric adsorbent modified with amino and quaternary ammonium groups: Batch and column adsorption study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 191-199.
- Yang, S.-T., Chen, S., Chang, Y., Cao, A., Liu, Y. & Wang, H. 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359, 24-29.
- Yu, B., Xu, J., Liu, J.-H., Yang, S.-T., Luo, J., Zhou, Q., et al. 2013. Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide-chitosan aerogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1044-1055.
- Zhang, K., Dwivedi, V., Chi, C. & Wu, J. 2010. Graphene oxide/ferric hydroxide composites for efficient arsenate removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3), 162-168.

