

Investigating the Efficiency of Functionalized PAMAM-GO Nano-Composite for Nitrate Removal from Aqua Solutions

A. Alighardashi¹, Z. Kashitarash Esfahani², F. Najafi³

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 May. 8, 2016 Accepted Jan. 14, 2017)

To cite this article :

Alighardashi, A., Kashitarash Esfahani, Z., Najafi, F., 2018, "Investigating the efficiency of functionalized PAMAM-Go nano-composite for nitrate removal from aqua solutions." *Journal of Water and Wastewater*, 29(6), 79-90.
Doi: 10.22093/wwj.2017.53258.2188 (In Persian)

Abstract

Due to the high solubility of nitrate in water, conventional treatment methods fail to remove it. This research investigated for the first time in national and global level, the efficiency of functionalized PAMAM-Go nanocomposite for nitrate removal from aquatic solutions. GO was synthesized by modified Hummers method. AFM images were used to characterize the GO and the AGO. 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 84% at 5 mL/L functionalized PAMAM_GO, pH of 3 and 25 min reaction time. The results showed that nitrate removal by functionalized PAMAM-Go nanocomposite is directly correlated with nanocomposite concentration and contact time while it is inversely correlated with pH and initial concentration of nitrate. It seems that ion exchange between nitrate and chloride is the main mechanism of nitrate removal by functionalized PAMAM_GO nano composite according to functionalization of PAMAM-Go using hydrochloric acid. This method can be used as a suitable method for in situ treatment of nitrate and many pollutants in water and wastewater, due to its easy operation, no need for high levels of expertise and sophisticated equipment, no need for large space of construction, low initial investment, low price, availability of raw materials, simple synthesis of graphene oxide and easy to functionalize.

Keywords: Nitrate, Graphene Oxide, PAMAM_Dendrimer, Nano composite, Functionalization.



بررسی کارایی نانو کامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO در حذف نیترات از محیط‌های آبی

ابوالقاسم علی قارداشی^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 پسا دکترای گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، آب و محیط زیست،

دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران (نویسنده مسئول) health.engineering@gmail.com

۳- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

پذیرش ۹۵/۱۰/۲۵

(دریافت ۹۵/۲/۱۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

علی قارداشی، ا. کاشی تراش اصفهانی، ز. نجفی، ف. ۱۳۹۷، "بررسی کارایی نانو کامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO در حذف نیترات از محیط‌های آبی"

مجله آب و فاضلاب، ۲۹(۶)، ۷۹-۹۰. Doi: 10.22093/wwj.2017.67123.2272

چکیده

به دلیل حلالیت بسیار زیاد نیترات در آب، روش‌های متداول تصفیه قادر به حذف آن نیستند. این پژوهش با هدف تعیین کارایی نانو کامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO به منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت پایلوت و برای اولین بار در ایران و جهان انجام شد. در این پژوهش سنتز گرافن اکساید به روش اصلاح شده هومر صورت گرفت و مشخصات گرافن اکساید و نانو کامپوزیت سنتز شده توسط تکنیک AFM مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها به صورت ناپیوسته بر روی نمونه‌های سنتتیک و با تغییر فاکتورهای مؤثر در واکنش (غلظت نیترات، pH، زمان ماند و غلظت نانو کامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO) صورت گرفت. بیشترین راندمان حذف نیترات در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر نانو کامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO با pH برابر ۳ و زمان ماند ۲۵ دقیقه و به میزان ۸۴ درصد برای نمونه با غلظت ۴۵ میلی گرم در لیتر نیترات به دست آمد. نتایج نشان داد که راندمان حذف نیترات توسط نانو کامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO با غلظت نانو کامپوزیت و زمان تماس، رابطه مستقیم و با pH و غلظت اولیه نیترات رابطه عکس دارد. با توجه به عاملدار نمودن PAMAM-GO توسط اسید کلریدریک به نظر می‌رسد تبادل یون میان یون نیترات و یون کلراید، عامل اصلی حذف نیترات از محیط واکنش باشد. بهره‌برداری آسان، عدم نیاز به تخصص بالا و تجهیزات پیچیده، عدم نیاز به فضای زیاد برای احداث، سرمایه‌گذاری اولیه کم، مواد اولیه ارزان و در دسترس، سنتز ساده گرافن اکساید و شیوه عاملدار نمودن آسان آن، سبب شده است تا این روش به عنوان یک روش مناسب برای حذف و کاهش بسیاری از آلاینده‌ها به ویژه نیترات به صورت تصفیه درجا معرفی شود.

واژه‌های کلیدی: نیترات، اسید گرافن، دندریمر PAMAM، نانو کامپوزیت، عاملدار نمودن

۱- مقدمه

بچه آبی و یا سندرم کودک کبود^۲ می‌کند. 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 دیگر اثرات نوشیدن آب

مشاهده افزایش بیش از حد یون نیترات در بسیاری از شهرهای کشور زمینه ساز بروز مخاطرات زیست محیطی فراوانی است. نیترات در غلظت‌های بالا در آب آشامیدنی در نوزادان زیر ۶ ماه در ترکیب با هموگلوبین تولید متهموگلوبین^۱ کرده و ایجاد سندرم

² Blue Baby Syndrome

³ Nitrosamine

⁴ Nitrosamide

¹ Methemoglobinemi



میلی‌گرم بر گرم مس دو ظرفیتی در $pH=4/68$ و $73/71$ میلی‌گرم در لیتر غلظت مس و دمای 50 درجه سلسیوس است (Hu et al., 2013). گاپتا از ماسه رودخانه برای تثبیت گرافن استفاده کرد و کامپوزیت^۱ GSC را تولید نمود و توانست از آن به‌عنوان جاذب رنگ رودامین با ظرفیت جذب 55 میلی‌گرم در گرم و همینطور جاذب آفت‌کش کلروپیریفوس با ظرفیت جذب 48 میلی‌گرم در گرم استفاده کند. ظرفیت جذب کربن فعال حدود 32 میلی‌گرم در گرم است. 5 میلی‌گرم در لیتر رودامین ظرف مدت 2 ساعت توسط 500 میلی‌گرم GSC حذف شد.

در پژوهش دیگری $3ppm$ کلروپیریفوس ظرف مدت 12 ساعت توسط 100 میلی‌گرم GSC حذف شد (Gupta et al., 2012). سان و همکاران نشان دادند که اکسید گرافن جاذب بسیار مؤثری بوده و توانایی جذب آن از طریق احیای درجا با هیدروسولفیت سدیم به‌عنوان کاهنده افزایش می‌یابد. در این پژوهش آکریدین اورنج به‌عنوان هدف حذف توسط اکسیدگرافن انتخاب شد و مشخص شد که بدون احیاء درجا ظرفیت جذب اکسید گرافن $1/4$ گرم بر گرم است که با احیاء درجا این مقدار به $3/3$ گرم بر گرم افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد که گرافن به‌دلیل داشتن اندازه کوچک و بسیاری خصوصیات ویژه دیگر می‌تواند به‌صورت درجا سبب تصفیه در محل آب آلوده شود (Eroglu et al., 2013b, Rao et al., 2009). 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).

مزیت بسیار مهم اکسید گرافن نسبت به سایر روش‌های موجود، مواد اولیه ارزان، در دسترس بودن و سنتز ساده آن است. این ماده به‌عنوان جاذب مناسبی برای حذف یا کاهش بسیاری از آلاینده‌ها از محیط‌های آبی معرفی شده است.

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

آلوده به نیترات در درازمدت است (USEPA, 2006, Bryan et al., 2011).

نیترات حلالیت زیادی در آب دارد، بدون بو و مزه است و به‌سختی از آب حذف می‌شود. بنابراین کاهش نیترات، مشکلات و هزینه زیادی در بر دارد. روش‌های متفاوتی برای حذف نیترات از آب آشامیدنی وجود دارد که برخی از آنها در مقیاس بزرگ عملیاتی نیستند. استفاده از فلزات احیا کننده، آنزیم‌ها، مبادله‌کننده‌های یونی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، جذب سطحی و دنیتریفیکاسیون بیولوژیکی از جمله روش‌های بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی حذف نیترات است. اما هزینه‌های عمومی بالا، هزینه‌های تولید انرژی و تولید حجم بالایی از آب شور زائد، نیاز به منبع کربن اضافی برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها و تولید برخی آلاینده‌های (محصولات باکتریایی) نیازمند به برخی تصفیه‌های خاص (نظیر فیلتراسیون، هوادهی و غیره) از جمله مشکلات مربوط به حذف نیترات با این روش‌ها می‌باشند (Shrimali and Singh, 2001, Fallahi et al., 2012, Archana et al., 2012).

گزارشات زیادی در مورد استفاده از نانوفناوری به‌عنوان فرایند تصفیه و حذف آلاینده‌ها از محیط‌زیست وجود دارد. نانو مواد در مقایسه با ذرات در ابعاد بزرگ دارای سطوح بسیار وسیع‌تری هستند. به‌علاوه این مواد قادر به برهم کنش با گروه‌های شیمیایی مختلف به‌منظور افزایش میل ترکیبی آن‌ها با ترکیبات ویژه می‌باشند (Ahn et al., 2008). گرافن به‌عنوان یک آلوتروپ جدید از انواع آلوتروپ‌های کربن، می‌تواند راه‌حل مناسب و اثر بخشی برای حل بسیاری از مشکلات محیط‌زیستی 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 (Gupta et al., 2012, Rao et al., 2009, Geim, 2009).

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 کووالانسی 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 $62/73$

¹ Graphene-Sand Composite



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., 2012).

مالینگا و همکاران در پژوهشی با عنوان "غشای پلی سولفون عامل‌دار شده توسط دندریمر - سیکلودکستین برای حذف اسیدهای هیومیک از آب" کارایی حذف ۷۲ درصد را گزارش کردند در حالی که غشاهای تجاری موجود کارایی ۵۷ درصدی دارند (Malinga et al., 2013).

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

با توجه به بررسی‌های انجام شده تاکنون هیچ پژوهش مدونی در مورد امکان تصفیه‌پذیری محیط‌های آبی آلوده به نیترات توسط نانوکامپوزیت عامل‌دار شده دندریمر-گرافن اکساید انجام نشده است و به لحاظ شدت آلوده‌سازی نیترات و مخاطرات آن، انجام چنین پژوهشی از اهمیت بسزایی برخوردار است.

عدم تولید لجن، هزینه‌های عمومی پایین، در دسترس بودن مواد اولیه مورد نیاز برای تولید نانوکامپوزیت، ساده بودن روش تولید نانو کامپوزیت، عدم نیاز به هزینه‌های جانبی از قبیل تولید انرژی یا نیاز به منبع کربن اضافی و عدم نیاز به روش‌های پیش تصفیه خاص نظیر فیلتراسیون، هوادهی و غیره از جمله مزایای مربوط به حذف نیترات با این روش است.

این روش برای استفاده به عنوان یک روش تصفیه درجا بسیار مناسب است. اما عدم دارا بودن دانش کافی در مورد فرآورده‌های جانبی احتمالی واکنش، استفاده از آن‌را در مقیاس واقعی تا حدودی با محدودیت روبرو نموده است و نیاز است تا مطالعات تکمیلی بیشتری در این مورد صورت گیرد.

این پژوهش با هدف تعیین کارایی نانوکامپوزیت دندریمر-گرافن، به منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی انجام شد. این ماده برای اولین بار در ایران و جهان به منظور حذف نیترات از محیط‌های آبی در این پژوهش به کار گرفته شده است.

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش، یک مطالعه کاربردی- بنیادی است که به منظور تعیین

ساختمان داخلی و چه خارجی) بسیار به هم شبیه هستند. این ذرات مولکول‌های مختلف را در بین شاخه‌های خود جای می‌دهند و آن‌ها را کاملاً در خود حبس می‌کنند و در مقابل عوامل خارجی از آن‌ها محافظت می‌نمایند و یا در محیط مورد نظر به طور کنترل شده رها می‌سازند. همچنین به واسطه وجود گروه‌های عاملی متعدد در سطح، این مواد، انواع مولکول‌ها را به سطح خود متصل و حمل می‌کنند. غیر سمی بودن، دوستدار طبیعت و زیست تخریب پذیر بودن از ویژگی‌های مهم این ترکیبات است (Hayati et al., 2013, Sadeghi Kiakhani et al., 2012, Malinga et al., 2013, Ilaiyaraja et al., 2014).

دندریمرها مولکول‌های مختلف را در بین شاخه‌های خود جای می‌دهند و کاملاً در خود حبس می‌کنند و به واسطه وجود گروه‌های عاملی متعدد در سطح، قادرند انواع مولکول‌ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. در حال حاضر دو گروه از خانواده دندریمرها به شکل تجاری قابل دسترس می‌باشد: دندریمرهای پلی آمیدوآمین (PAMAM) و دندریمرهای پلی پروپیلن ایمین (Hayati et al., 2013, Sadeghi-Kiakhani et al., 2012, Gupta et al., 2012, Malinga et al., 2013, Ilaiyaraja et al., 2014). در مقابل پلیمرهای خطی که اغلب ساختارشان به طور اتفاقی و تصادفی شکل می‌گیرد، دندریمرها ساختار مشخصی دارند. نیروهای درون مولکولی اصلی در دندریمر، پیوندهای کوالانسی هستند اما انواع دیگری از برهمکنش‌ها (مثل پیوندهای هیدروژنی) هم شناخته شده‌اند (Hayati et al., 2013, Sadeghi-Kiakhani et al., 2012, Malinga et al., 2013, Ilaiyaraja et al., 2014).

در پژوهشی با عنوان "حذف آلاینده‌های آلی و مواد رنگزا از پساب‌های نساجی با استفاده از دندریمرها"، حذف رنگزاهای پساب‌های نساجی با استفاده از نانودندریمر پلی پروپیلن ایمین در سیستم‌های یک جزئی و دو جزئی از مواد رنگزا بررسی شده است. نتایج نشان داده شده است که نانودندریمر PPI می‌تواند به عنوان یک رنگبر برای حذف رنگزاهای پساب‌های رنگی نساجی به کار رود (Hayati et al., 2013).

در پژوهش دیگری حداکثر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت دندریمر - تیتانیا معادل ۱۲۵۰ میلی‌گرم بر گرم برای رنگ DB78 و ۹۹۰ میلی‌گرم بر گرم برای DR80 به دست آمده است (Hayati et al., 2013).

صادقی و همکاران در "حذف رنگ از فاضلاب رنگی صنایع نساجی با استفاده از ترکیب کیتوزان - دندریمر به عنوان یک



۲-۲-۲- روش کار

۲-۲-۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO

میزان ۱۰ cc از PAMAM-G₂ (۱۰ درصد وزنی حجمی) به همراه ۰/۰۲ گرم گرافن اکساید به مدت ۱۲ دقیقه برای سنتز نانوکامپوزیت PAMAM-GO اولتراسونیک شد. به منظور عامل دار نمودن PAMAM-GO از اسید کلریدریک ۲۰ درصد به مدت ۲۵ دقیقه و سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه استفاده شد.

تصویر PAMAM-G به همراه نمایش محاسبات نسلها در شکل ۲ قابل مشاهده است. تصویر AFM از نانوکامپوزیت سنتز شده خام در شکل ۳ نمایش داده شده است.

۲-۲-۲-۲- آزمایشات ناپیوسته

آزمایشها در داخل بشر و به صورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH، زمان ماند، غلظت نیترات و غلظت PAMAM-GO صورت گرفت. متغیرهای مورد استفاده در این پژوهش بر اساس دستورالعملهای ارائه شده در رفرنسها (Rand et al., 2004) مورد آزمایش قرار گرفتند و تأثیر pH در دامنه ۱۰، ۷، ۳ (Nabid et al., 2013) زمان تماس در محدوده ۵ تا ۶۰ دقیقه، نانوکامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO در غلظت های ۳، ۵ و ۱۰ میلی لیتر در لیتر و نیترات در غلظت های ۲۵، ۴۵ و ۷۵ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر و کارایی هر یک 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 و باقیمانده نیترات محلول به روش اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش و دستگاه (UV mini 1240, SHIMADZU) ساخت کشور ژاپن در طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر به منظور اندازه گیری غلظت یون نیترات مورد آنالیز قرار گرفت (Archana et al., 2012). به منظور افزایش ضریب اطمینان و صحت و دقت آزمایشها، عملیات نمونه برداری و آنالیز نمونهها در هر مرحله سه بار تکرار شد.

راندمان حذف یون نیترات از معادله ۱ به دست آمد

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

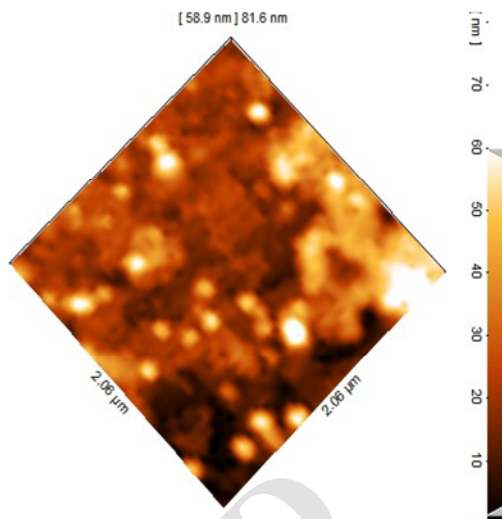


Fig. 1. AFM image of GO

شکل ۱- تصویر AFM از گرافن اکساید سنتز شده

کارایی نانوکامپوزیت عاملدار شده دندریمر-گرافن اکساید در حذف نیترات از محیطهای آبی صورت گرفته است.

۲-۱-۱- مواد

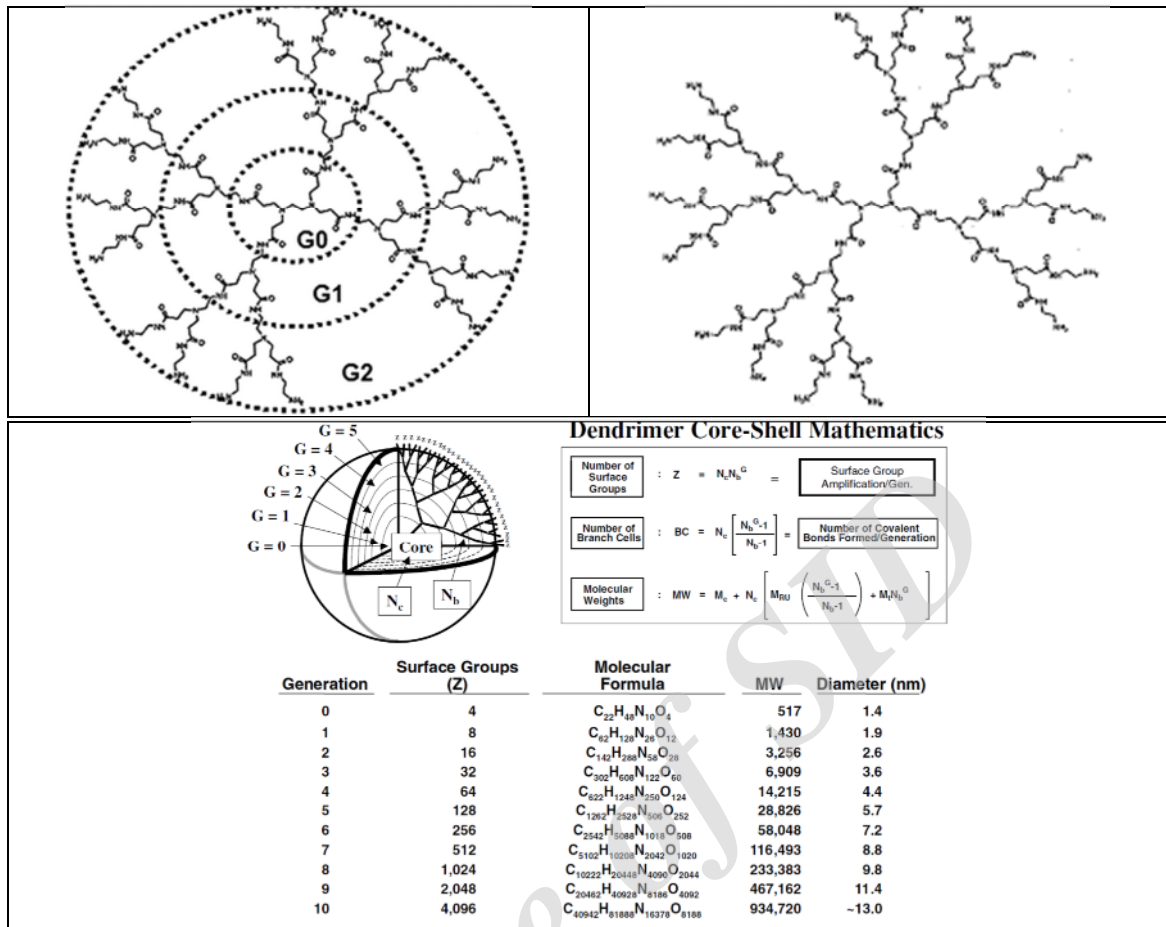
در این پژوهش سنتز اکسید گرافن با روش اصلاح شده هومر انجام شد (Gao et al., 2012). تصویر و مشخصات اکسید گرافن سنتز شده در شکل ۱ ارائه شده است.

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 (Esfand and Tomalia, 2001).

نمک نیترات و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده (نیترات پتاسیم، اسید سولفوریک، کلرید پتاسیم، هیدروکسید سدیم) در این پژوهش از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

اندازه گیری pH توسط pH Meter JENWAY 3510 صورت گرفت. دستگاه UV mini 1240, SHIMADZU, UV visible spectrophotometer برای اندازه گیری 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.





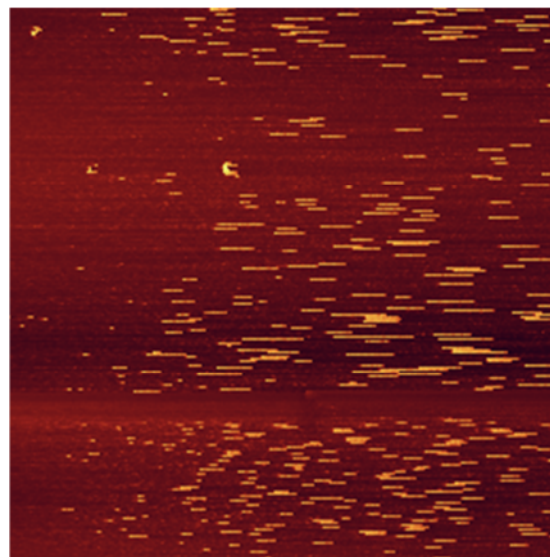
شکل ۲- تصویر PAMAM-G₂ نسل دوم به همراه نمایش محاسبات نسل‌ها

که در این معادله C_{10} و C_t به ترتیب غلظت نیترات پس از فرایند تصفیه در زمان t و غلظت نیترات اولیه در زمان صفر است. در نهایت با اعمال مقادیر انتخابی، کارایی نانوکامپوزیت عامل‌دار شده PAMAM-GO با استفاده از آزمون آماری One-Way ANOVA نرم‌افزار SPSS-16 مورد مقایسه قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج حاصل از تکنیک AFM گرافن اکساید

روش AFM برای شناسایی و تعیین خواص گرافن کاربرد زیادی دارد زیرا با استفاده از تصاویر AFM می‌توان به خوبی میزان پراکندگی و لایه لایه شدن ورقه‌های گرافنی را تعیین کرد. همچنین اندازه‌گیری دقیق ضخامت این لایه‌ها تنها به کمک این روش



شکل ۳- تصویر AFM از نانوکامپوزیت سنتز شده خام (عامل‌دار نشده)



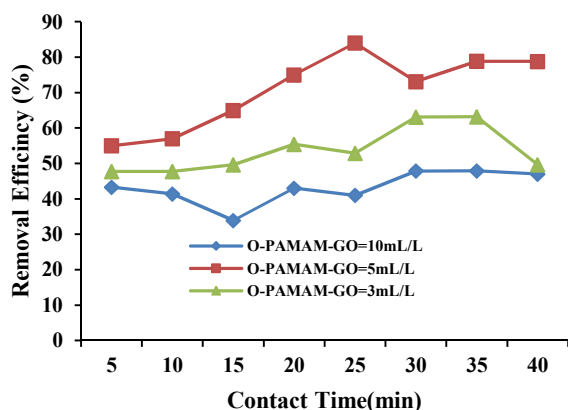


Fig. 4. The effect of simultaneous changes of PAMAM-GO concentration and contact time on removal efficiency of nitrate (pH = 3 ± 0.2 , T = 24 ± 3 OC, nitrate concentration = 45 mg/L)

شکل ۴- بررسی تاثیر تغییرات همزمان غلظت PAMAM-GO و زمان تماس بر کارایی حذف نیتрат (T= 24 ± 3 °C, pH= 3 ± 0.2 , غلظت نیترات = 45mg/L)

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 شده است (Motamedi et al., 2014)

علت افزایش کارایی حذف با افزایش غلظت PAMAM-GO، افزایش محل‌های فعال سطحی جذب و امکان برخورد بیشتر نیترات موجود در محلول با PAMAM-GO و افزایش واکنش‌های احیا مربوط به سطح است (Motamedi et al., 2014). افزایش غلظت PAMAM-GO از ۵ میلی‌لیتر در لیتر به ۱۰ میلی‌لیتر در لیتر در شرایط ذکر شده سبب کاهش کارایی حذف شد. این نتایج نشان می‌دهد که مقادیر اضافی یون‌های حاصل از PAMAM-GO می‌توانند سبب ایجاد کدورت در محلول و مانع انجام عمل تصفیه در اثر ایجاد تداخل و در نتیجه کاهش کارایی تصفیه شوند.

همچنین نتایج حاصل مؤید این مطلب بودند که زمان مناسب برای حذف کارآمد آلودگی هنگامی که غلظت نیترات ۴۵ ppm است، ۲۵ دقیقه است در حالی که در روش‌های 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 پایین‌تر از این مدت زمان، بازدهی PAMAM-GO برای حذف نیترات به‌طور قابل ملاحظه‌ای

امکان پذیر است. به‌علاوه با این روش می‌توان در مورد زبری و نرمی سطوح ماده و نحوه توزیع و پراکندگی سایر نانومواد کامپوزیت شده بر روی سطح گرافن قضاوت کرد. تصویر AFM اکسید گرافن سنتز شده، نشان می‌دهد که ساختار، لایه لایه و ضخامت بین لایه‌ها ۵۵ نانومتر است (شکل ۳).

۳-۲- بررسی تاثیر تغییرات همزمان زمان تماس و غلظت PAMAM-GO بر کارایی حذف نیترات

در این مرحله از آزمایش‌ها در pH معادل ۳، دما 24 ± 3 °C و غلظت نیترات ۴۵ میلی‌گرم در لیتر، تأثیر تغییرات همزمان دو پارامتر زمان تماس و غلظت PAMAM-GO بر کارایی حذف نیترات مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. 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 باعث تغییر کارایی حذف نیترات می‌شود. همانطور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان تماس تا ۲۵ دقیقه و غلظت PAMAM-GO تا ۵ میلی‌لیتر در لیتر کارایی حذف نیترات افزایش می‌یابد.

شکل ۴ نشان می‌دهد که حذف نیترات در ۲۵ دقیقه اول با سرعت زیادی صورت گرفت و با گذشت زمان مقدار حذف و شیب نمودار کاهش یافت. این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت نیترات و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. در مراحل اولیه حذف مکان‌های خالی زیادی در دسترس است و با گذشت زمان این مکان‌ها توسط ملکول‌های نیترات اشغال می‌شوند به طوری که کارایی حذف نیترات در زمان تماس ۱۵ دقیقه و غلظت ۵ میلی‌لیتر در لیتر PAMAM-GO ۶۵ درصد بود و با افزایش زمان تماس به ۲۵ دقیقه، این کارایی به ۸۴ درصد افزایش یافت و پس از ۲۵ دقیقه رو به کاهش گذاشت که نشان‌دهنده واجذب نیترات است.

این نتایج نشان می‌دهد که PAMAM-GO قادر است در مدت زمان کوتاه‌تری نسبت به سایر جاذب‌ها، نیترات را از آب حذف نماید. از طرفی آزمایش‌ها نشان می‌دهد که به علت سطح مؤثر قابل توجه PAMAM-GO، مقدار ۵ میلی‌لیتر در لیتر PAMAM-GO بازدهی قابل توجهی دارد و با اطمینان می‌توان گفت که این مقدار از PAMAM-GO قابلیت حذف ۸۴ درصد یون نیترات را تا



نیترات در pH=۱۰ کاهش چشمگیری داشت به طوری که از ۵۳/۷۷ درصد در زمان ماند ۵ دقیقه به ۳۹/۴۸ درصد در زمان ۲۵ دقیقه رسید. علت کاهش چشمگیر کارایی حذف با افزایش pH، یونیزاسیون میان ماده حذف کننده و ماده حذف شونده است که باعث ایجاد نیروی دافعه و کاهش کارایی جذب می شود.

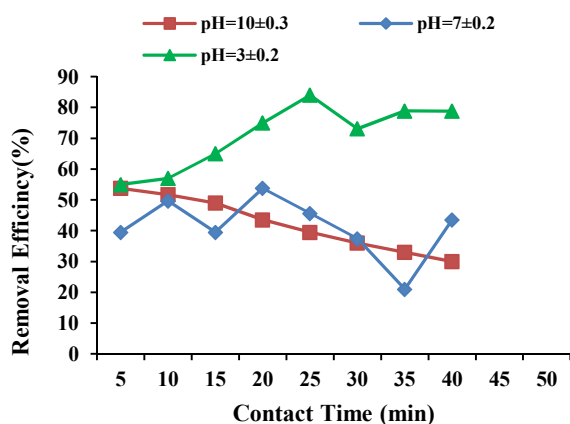


Fig. 5. The effect of simultaneous changes of contact time and pH on nitrate removal efficiency (PAMAM-GO = 5ml/L, T = 24 ± 3 OC, nitrate concentration = 45 mg/L)

شکل ۵- بررسی تأثیر تغییرات زمان تماس و pH بر کارایی حذف

نیترات (T=24±3 °C، غلظت نیترات=45 mg/L، PAMAM-GO =5ml/L، غلظت نیترات=45 mg/L)

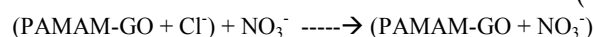
افزایش pH محلول باعث افزایش نیترات و همچنین تفکیک گروه های عاملی جاذب می شود و دافعه میان جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می دهد. علاوه بر این حلالیت نیترات در pH های بالا افزایش می یابد در نتیجه جذب کاهش می یابد (Eslami et al., 2015). همانطور که بیان شد، افزایش کارایی در pH پایین تر مشهودتر بود. یعنی با افزایش زمان تماس از ۵ به ۲۵ دقیقه کارایی حذف در pH های ۳ و ۷ به ترتیب ۲۹ و ۶/۱۳ درصد افزایش داشته است. نتایج این پژوهش نشان داد که PAMAM-GO در محدوده pH اسیدی (۳) از توانایی بالاتری در حذف نیترات برخوردار می باشند. صادقی و همکاران در پژوهش خود نشان دادند که عملکرد کامپوزیت نانولوله های کربنی - دندریمر در حذف رنگزای اسیدبلاک ۱ به شدت تحت تأثیر pH به ویژه pH های اسیدی است (Sadeghi et al., 2014).

در پژوهش دیگری نشان داده شده است که مقدار pH نقش مهمی در جذب یون های ذره ای توسط نانو مواد ایفا می کند. این

کاهش خواهد یافت. در مورد کاهش کارایی حذف در زمان بیشتر از ۲۵ دقیقه این طور به نظر می رسد که افزایش زمان تماس بیشتر از ۲۵ دقیقه باعث شده است تا کارایی حذف به دلیل رخ دادن پدیده واجذب کاهش یابد. از طرفی با توجه به عاملدار نمودن PAMAM-GO توسط اسید کلریدریک امکان انجام تبادل یون، میان یون نیترات و یون کلراید وجود دارد که توجه کننده نوسانات نمودارها به دلیل انجام تبادل یون میان کلراید و نیترات می باشد:

واکنش تبادل یون نیترات با کلراید

(۲)



معمتدی و همکاران در سال ۲۰۱۴ نشان دادند که گرافن اکساید به تنهایی، تنها توانایی 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 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).

۳-۳- بررسی تأثیر تغییرات همزمان زمان تماس و pH بر

کارایی حذف نیترات توسط PAMAM-GO

در این مرحله از آزمایش ها غلظت PAMAM-GO (۵ میلی لیتر در لیتر)، T=24±3 °C و غلظت نیترات (۴۵ میلی گرم در لیتر) ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر تغییرات همزمان زمان تماس و pH بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۵ ارائه شده است. در مورد حذف نیترات توسط PAMAM-GO نتایج آزمون ONE WAY ANOVA برای سطوح زمان تماس در سطوح متغیر pH، اختلاف معنی داری به دست آمد (p-value < ۰/۰۵). یعنی تغییرات زمان تماس و pH باعث تغییر کارایی حذف نیترات توسط PAMAM-GO می شود، که این تغییرات در pH=۳ با افزایش زمان تماس تا ۲۵ دقیقه به صورت افزایشی و بعد از ۲۵ دقیقه کاهش می یابد. همچنین نتایج نشان داد که کارایی حذف با pH رابطه عکس دارد (شکل ۵). بر اساس این نتایج با افزایش زمان تماس از ۵ به ۲۵ دقیقه در pH برابر ۳ کارایی حذف از ۵۵ به ۸۴ درصد افزایش می یابد. اما کارایی حذف



۳-۴- بررسی تأثیر تغییرات همزمان غلظت نیترات و زمان تماس

بر کارایی حذف نیترات توسط PAMAM-GO

در این مرحله از آزمایش‌ها، pH برابر ۳، $T = 24 \pm 3$ و غلظت PAMAM-GO (۵ میلی‌لیتر بر لیتر) ثابت در نظر گرفته شده و با تغییر غلظت نیترات و زمان تماس، تأثیر این دو پارامتر بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. این نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است.

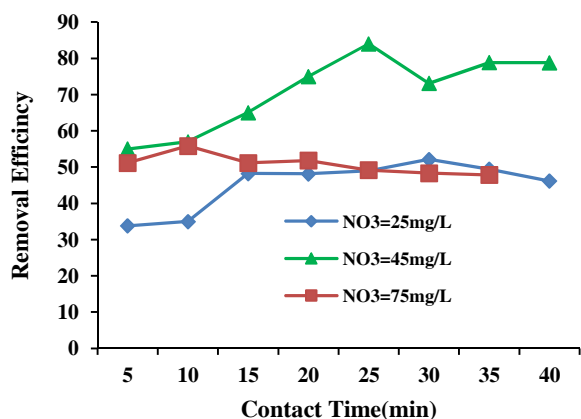


Fig. 6. The effect of simultaneous changes of contact time and nitrate concentration on nitrate removal efficiency (PAMAM-GO = 5ml/L, $T = 24 \pm 3$ OC, pH = 3)

شکل ۶- بررسی تأثیر تغییرات همزمان غلظت نیترات و زمان واکنش بر کارایی حذف نیترات ($T=24 \pm 3$ °C, pH=3, غلظت PAMAM-GO ۵ میلی‌لیتر بر لیتر)

نتایج تأثیر غلظت اولیه نیترات در شکل ۶ ارائه شده است. با افزایش غلظت نیترات از ۲۵ میلی‌گرم در لیتر به ۴۵ میلی‌گرم در لیتر افزایش کارایی حذف مشاهده شد به گونه‌ای که بیشترین کارایی حذف نیترات توسط ۵ میلی‌لیتر در لیتر PAMAM-GO و برای غلظت اولیه ۴۵ میلی‌گرم در لیتر نیترات به میزان حدود ۸۴ درصد به دست آمد. از طرفی کارایی حذف با افزایش غلظت نیترات از ۴۵ به ۷۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت و به ۴۹/۱۶۵ درصد در ۲۵ دقیقه رسید. لذا به نظر می‌رسد در غلظت‌های پایین دسترسی به سایت‌های جذب بیشتر است. در مطالعه ماهامودور کاهش در حذف نیترات به علت فقدان محل‌های فعال لازم برای غلظت‌های بالای نیترات گزارش شده است (Mahamudur, 2008). در مطالعه جینومونی و همکاران نیز ظرفیت جذب با افزایش غلظت کاهش یافته است (Jinamoni and Goswami Archana, 2011).

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 واکنش‌های الکترواستاتیک می‌شود که در جذب گونه‌های کاتیونی مؤثر است. اما زمانی که pH محلول پایین‌تر از pH_{pzc} باشد، در سطح ماده بار مثبت ایجاد می‌شود که در جذب گونه‌های آنیونی مؤثر است. به عبارت دیگر در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب تمایل آن برای جذب آنیون‌ها افزایش یافته و جذب الکترواستاتیک اتفاق خواهد افتاد.

لذا می‌توان چنین نتیجه گرفت که مواد دارای بار منفی در این شرایط به خوبی حذف می‌شوند (Eroglu et al., 2013a). چنین به نظر می‌رسد که در این شرایط برهمکنش الکترواستاتیکی بیشتری بین سایت‌های مثبت جاذب و آنیون نیترات داشته است.

با افزایش pH جاذب وجود سایت‌های مثبت در دسترس کاهش یافته و راندمان حذف نیترات نیز کاهش یافته است. تغییرات pH علاوه بر بار سطحی جاذب، بر درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی در مکان‌های فعال جاذب مؤثر بوده و در کل شیمی محلول را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

pH نقش مهمی در برقراری جاذبه الکترواستاتیک بین جاذب و مولکول‌های رنگزا دارد. در pH اسیدی سایت‌های با بار مثبت GO و جاذبه الکترواستاتیکی آنها با گروه‌های منفی آنیون نیترات بیشتر بوده است.

از طرفی دندریمر در هر شاخه دارای گروه‌های آمینی انتهایی است که می‌تواند تحت تأثیر pH محلول قرار گیرد، بنابراین برهمکنش الکترواستاتیکی مولکول‌های نیترات و دندریمر نقش مهمی را در فرایند حذف نیترات ایفا می‌کند.

همچنین حذف نیترات در pH اسیدی توسط PAMAM-GO و مؤثرتر بودن آن در pH اسیدی را می‌توان به تأثیر شرایط بر سرعت واکنش نسبت داد یعنی pH می‌تواند بر سرعت واکنش اثرگذار باشد به گونه‌ای که در pH‌های پایین سرعت واکنش PAMAM-GO با آلاینده‌ها سریع‌تر شده است.

در پژوهشی در سال ۲۰۱۵ با عنوان "حذف سلنیوم توسط اکسید گرافن عامل‌دار شده با دندریمر" نیز مشخص شد که با کاهش pH، راندمان حذف افزایش می‌یابد و بیشترین راندمان در pH=۳ به دست آمد و با افزایش pH به ۸ کاهش راندمان حذف مشاهده شد (Xiao, 2015). نتایج، یافته‌های پژوهش حاضر را تأیید می‌کند.



۳-۵- تأثیر یون‌های مزاحم

در این مرحله از آزمایش‌ها تأثیر حضور یون‌های سولفات، فسفات، و کربنات، به‌عنوان یون‌های مداخله‌گر بر روی حذف نیترات مطالعه شد و مشخص شد که تنها حضور یون کربنات تأثیر خاصی بر حذف نیترات ندارد و بیشترین تأثیر یون‌های رقیب به ترتیب مربوط به یون‌های سولفات و فسفات است. به نظر می‌رسد از آنجایی که که سولفات نسبت به سایر یون‌ها تمایل بیشتری برای انجام واکنش تبادل یونی با گروه‌های عاملی موجود در سطح نانوکامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO را دارد، تأثیر مزاحمت بیشتری نیز در حذف نیترات دارد.

از آنجایی که آزمایش‌ها در pH خنثی صورت گرفت، کمتر بودن تمایل نانوکامپوزیت عاملدار شده PAMAM-GO به فسفات را می‌توان به بزرگ بودن یون فسفات در مقابل نیترات نسبت داد زیرا در شرایط آزمایش شکل فسفات در محیط آبی H_2PO_4^- است که از نظر بار با نیترات برابری دارد. از طرفی در pH واکنش، یون کربنات به شکل H_2CO_3 غالب است که در این حالت توانایی رقابت با یون نیترات را ندارد.

لازم به ذکر است که نتایج پژوهش حاضر با سایر مطالعات صورت گرفته در این زمینه همخوانی داشت به‌گونه‌ای که چو و همکاران نیز در مطالعه خود بیان داشته‌اند که بیشترین تأثیر یون‌های رقیب مربوط به یون‌های سولفات و فسفات است (Cho et al., 2011).

تبادل یون یک واکنش برگشت پذیر است که در آن یون‌های یک محلول با یون‌های دارای بار الکتریکی مشابه موجود روی رزین تعویض می‌شوند. به‌طور کلی هر چه ظرفیت یون بیشتر باشد با تمایل بیشتری جذب رزین می‌شود. بنابراین یون سه ظرفیتی و یون دو ظرفیتی بیش از یون یک ظرفیتی توسط رزین جذب می‌شود. حتی برای یون‌های با ظرفیت یکسان نیز ضریب گزینش متفاوت است و اغلب هر چقدر وزن مولکولی بیشتر باشد و یا اندازه یون کوچک‌تر شود، تمایل به جذب افزایش می‌یابد.

وجود ضریب گزینش باعث می‌شود که یون‌ها به‌طور یکسان جذب رزین نشوند. در نتیجه وقتی که نیترات یون مورد نظر برای حذف باشد، قبل از آن به‌طور اجتناب‌ناپذیر، فسفات و سولفات مبادله شده و زمانی نیترات مبادله می‌شود که دیگر یون‌های مذکور

به‌صورت آزاد وجود نداشته باشند (Kim and Benjamin, 2004, Samatya et al., 2006).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش که برای اولین بار در ایران و جهان صورت گرفت، حذف نیترات با استفاده از نانوکامپوزیت عاملدار شده دندریمر گرافن با تأکید بر تغییرات pH، زمان تماس، غلظت نیترات و غلظت PAMAM-GO مورد بررسی قرار گرفت.

مشخص شد که PAMAM-GO می‌تواند در $\text{pH} = 3$ حدود ۸۴ درصد نیترات با غلظت ۴۵ میلی‌گرم در لیتر را حذف کند. زمان ماند بهینه برای تماس در شرایط آزمایش‌های ناپیوسته ۲۵ دقیقه به‌دست آمد. همچنین مشخص شد که راندمان حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت PAMAM-GO با غلظت نانوکامپوزیت و زمان تماس رابطه مستقیم و با pH و غلظت اولیه نیترات رابطه عکس دارد.

نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت PAMAM-GO به‌صورت خام و عاملدار نشده، هیچ تمایلی نسبت به حذف نیترات نداشته و باید آماده‌سازی بر روی آن انجام پذیرد به‌گونه‌ای که، عاملدار شدن نانوکامپوزیت‌های بر پایه PAMAM و گرافن اکسید باعث می‌شود تا از طریق انجام فرایند تبادل یون، درصد حذف یون نیترات از نمونه‌های محیط‌های آبی افزایش پیدا کند.

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 شیوه عاملدار نمودن 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 رساله دکترا و قرارداد پژوهشی شماره ۰۱/۱۶۱۶۴ مورخه 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.



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.
- Archana, K., Sharma, S. & Sobti, R. C. 2012. Nitrate removal from groundwater: A review. *Journal of Chemistry*, 9, 1667-1675.
- Bryan, N., Nathan, S. & Loscalzo, J. 2011. *Nitrite and nitrate in human health and disease*, Springer, Humana Press, N.Y.
- Cho, D. W., Chon, C. M., Kim, Y., Jeon, B. H., Schwartz, F. W., Lee, E. S. & Song, H. 2011. Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 175, 298-305.
- 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. & Smith, S. M. & Raston, C. L. 2013b. Nitrate uptake by p-phosphonic acid calix[8]arene stabilized graphene. *Chemical Communications*, 49, 8172-8174.
- Esfand, R. & Tomalia, D. A. 2001. Laboratory synthesis of poly amidoamine (PAMAM) dendrimers. In: Fre'chet, J. M. & Tomalia, D. A. (Eds.) *Dendrimers and other dendritic polymers*. University of Michigan, Center for Biologic Nanotechnology, Ann Arbor, John Wiley & Sons Ltd., MI, USA.
- 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)
- 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), 3743-3754.
- 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), 1-8.
- 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.
- Kim, J. & Benjamin, M. M. 2004. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research*, 38, 2053-2062.



- 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 in Chemistry, 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 (b), 4428-4439.
- 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.
- Nabid, M. R., Sedghi, R., Sharifi, R., Oskooie, H. A. & Heravi, M. M. 2013. Removal of toxic nitrate ions from drinking water using conducting polymer/MWCNTs nanocomposite. *Iranian Polymer Journal*, 22, 85-92.
- Polshettiwar, V. & Varma, R. S. 2010. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, 12, 743-754.
- Rand, M. C., Greenberg, A. E. & Taras, M. J. 2004. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, USA.
- 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 as a biopolymer: Optimization, kinetic, and isotherm studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (4), 2607-2619.
- Samatya, S., Kabay, N., Yüksel, Ü., Arda, M. & Yüksel, M. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 1206-1214.
- Shrimali, M. & Singh, K. P. 2001. New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*, 112, 351-359.
- USEPA. 2006. *Nitrates and nitrites*, U.S. EPA Toxicity and Exposure Assessment for Children's Health, USA.
- Xiao, W. 2015. Dendrimer functionalized graphene oxide for selenium removal. MSc Thesis, University of Alberta, Canada.

