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, (In press). Doi: 10.22093/wwj.2018.67173.2275. (In Persian)

Abstract

High soluability 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 dendrimergraphene 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 نانو کامپوزیت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید توسط HCl برای حذف نیترات از محلولهای سنتتیک

ابوالقاسم على قارداشى \، زهراكاشى تراش اصفهانى \، فرهود نجفى "

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 (نویسنده مسئول) health.engineering@gmail.com ۳- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنیها، مؤسسه پژوهشی علوم وفناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران

(دریافت ۹۲/۱۲/۲۹ پذیرش ۹۲/۱۲/۲۹)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

علی قارداشی،ا.، 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، (در انتظار چاپ). Doi: 10.22093/wwj.2018.67173.2275

چکيده

انحلال زیاد یون نیترات در آب باعث عدم کارایی بسیاری از روش های تصفیه موجود برای حذف این یون از محیط های آبی شده است. به دلیل نیاز به استفاده از روش های تصفیه به صورت درجا به ویژه در مورد آب های زیرزمینی، جایگزینی روش های ناکارآمد قدیمی با ترکیبات جدید امری ضروری است. در این پژوهش کارایی نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید در حذف نیترات از محیط های آبی در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت پایلوت مورد بررسی قرار گرفت. به منظ ور عامل دار نمودن نانوکامپوزیت دندریمر – گرافن اکساید از اسید کلریدریک ۲۰ درصد و برای فعال سازی آن از آون و سپس کوره استفاده شد. آزمایش ها به صورت ناپیوسته بر روی نمونه های سنتتیک و با تغییر فاکتورهای مؤثر در واکنش مانند غلظت نیترات، H۹، زمان ماند و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید صورت گرفت. غلظت باقیمانده نیترات محلول به روش اسپکتروفتومتری و علظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید صورت گرفت. غلظت باقیمانده نیترات محلول به روش اسپکتروفتومتری ماند و کارایی حذف با استفاده از آزمون آماری ONE WAY ANOVA و نرماف زار ۲۰۱۵ دلول به روش اسپکتروفتومتری بیشترین راندمان حذف نیترات در غلظت ۲۰ ۲۰ میلی گرم در لیتر نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید با H براب بیشترین راندمان حذف نیترات در غلظت ۲۰ ۲۰/۰ میلی گرم در لیتر نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید با H براب بیشترین راندمان حذف نیترات در غلظت ۲۰ ۲۰/۰ میلی گرم در لیتر نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید با H براب ماه و زمان ماند ۱۰ دقیقه و به میزان ۹۰ درصد برای نمونه با غلظت نیترات ٤٥ میلی گرم در لیتر به دست آمد. نتایج این پژوهش نوان داد که راندمان حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید با غلظت نانوکامپوزیت و زمان تماس، نوان ماین داد که راندمان حذف نیترات توسط نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید توسط اسید کلریدریک، نوان ایزم ماین داد که راندمان حذف نیترات اولیه در بول در به دن نانوکامپوزیت دندریمر – گرافن اکساید توسط اسید کلریدریک، نوان داد که راندمان حذف نیترات و یون کلر عامل اصلی حذف نیترات از محیط واکنش اسید با عظت نانوکامپوزیت و نی نیترات به صر را سری را به مون نیترات به مرور اسی مراز مالی داد. با توم را مر مان اصل مر مر ترانوکامپوزیت دندریمر مر اسی داد یم میلی د

واژههای کلیدی: نیترات، حذف، گرافن اکساید، دندریمر PAMAM، نانو کامپوزیت

۱ – مقدمه

تصفیه شده و تصفیه نشده، در مجموع باعث افزایش غلظت نیترات در منابع آبی، به ویژه آب های زیرزمینی، شده است (Showers et al., 2008, Wu et al., 2016). در بررسی های انجام شده در سال های 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 آلاینده ها خواهد شد. استفاده بیش از حد از کودها و تثبیتکننده های کشاورزی و دفع نادرست فاضلاب اعم از

منابع آبی مناطق مختلف کشور، بخشی از این منابع دارای غلظت نیترات بالاتر از حد مجاز گزارش شدهاند. بنابراین گزارش ها، 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 بهدلیل نیترات بالا در سال های 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 نیتروز آمین ^۳ و نیتروز آمید^۴، ایجاد غدههای سرطانی در کبد، کلیه، مری، دهان، حفرههای بینی، ریه، نای، مجاری ادراری، پانکراس و تیروئید و سقط جنینهای خودبه خود، 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 , 2012, Fallahi et al., 2012, ادم منبع روشها است , 2012, Azadbakht and Pourzamani,

پژوهش های زیادی در مورد استفاده از نانوفناوری بهعنوان فرایند تصفیه و حذف آلاینده ها از محیط زیست وجود دارد. تیموری و همکاران در پژوهشی امکان حذف نیترات از محیط های آبی توسط نانوکامپوزیت کیتوزان / زئولیت Y / نانو دی 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 همكاران نيز حذف نيترات توسط نانوكريستالين



سلولز را مورد بررسی قرار دادند و به حداکثر جذب ۸/۳۳ میلیگرم بر گرم دست یافتند (Azadbakht and Pourzamani, 2016). نانو مواد در مقایسه با ذرات در ابعاد بزرگ دارای سطوح بسیار وسیع تری هستند. به علاوه این مواد قادر به بر هم کنش با گروههای شیمیایی مختلف به منظور افزایش میل ترکیبی آن ها با ترکیبات ویژه می باشند (Ahn et al., 2008).

گرافن بهعنوان یک آلوتروپ جدید از انواع آلوتروپهای کربن، میتواند را،حل 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 هیبرید²SP 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 ۶۲/۷۳ میلی گرم بر گرم مس دو ظرفیتی در PH=۴/۶۸ و ۷۳/۷۱ میلی گرم در لیتر غلظت مس در دمای ۵۰ درجه سلسیوس است (Hu et al., 2013).

گاپتا از ماسه رودخانه برای تثبیت گرافن استفاده کرد و کامپوزیت GSC^۵ را تولید نمود و توانست از آن به عنوان جاذب رنگ رودامین با ظرفیت جذب ۵۵ میلی گرم بر گرم و همین طور جاذب آفت کش کلروپیریفوس با ظرفیت جذب ۴۸ میلی گرم بر گرم استفاده کند. در این پژوهش ۵ میلی گرم در لیتر رودامین در مدت ۲ ساعت توسط ۵۰۰ میلی گرم GSC حذف شد و در پژوهش دیگری mpg کلروپیریفوس در مدت ۱۲ ساعت توسط ۱۰۰ میلی گرم GSC حذف شد (2012).

سان و همکاران نشان دادند که اکسیدگرافن جاذب بسیار مـؤثری بـوده و توانـایی جـذب آن از طریـق احیـای درجـا بـا

Methemoglobinemi

² Blue Baby Syndrome ³ Nitrosamine

⁴ Nitrosamide

⁵ Graphene–Sand Composite

Journal of Water and Wastewater

Vol.30, No. 1, 2019

هیدروسولفیت سدیم بهعنوان کاهنده افزایش می یابد. آنها از اکسیدگرافن برای حذف آکریدین اورنج استفاده کردند و نشان دادند که بدون احیای درجا، ظرفیت جذب اکسید گرافن ۱/۴ گرم بر گرم است که با احیای درجا این مقدار به ۳/۳ گرم بر گرم افزایش می یابد. بهنظر می رسد که گرافن به دلیل داشتن اندازه کوچک و بسیاری ویژگیهای دیگر می تواند به صورت درجا سبب تصفیه در محل آب آلوده شود ..(Rao et al., 2009, Eroglu et al.)

مكانیسم حذف آلاینده ها توسط گرافن ناشی از واكنش های احیایی، فرایند جذب، خاصیت نانوكاتالیستی و بعضاً خواص فتوكاتالیستی گرافن است ,Polshettiwar and Varma, 2010). Liu, 2005)

دندریمرها نیز نانوساختارهایی هستند که امروزه در بسیاری از زمینههای زیست پزشکی و محیط زیستی مورد توجه قرار گرفته اند. دندریمرها از یک هسته مرکزی تشکیل شده اند 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 مولکول های مختلف را در بین شاخههای خود جای میدهند و کاملاً میکنند و یا در محیط مورد نظر به طور کنترل شده رها میسازند. همچنین به واسطه وجود گروههای عاملی متعدد در سطح، قادرند انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی انواع مولکول ها را به سطح خود متصل و حمل کنند. غیر سمی

در حال حاضر دو گروه از خانواده دندریمرها به شکل تجاری قابل دسترس میباشند. دندریمرهای پلی آمیدو آمین (PAMAM)، دندریمرهای پلی پروپیلن ایمین ۲(Malinga Hayati et al., (PPI). 2013, Ilaiyaraja et al., 2014, Sadeghi-Kiakhani et al., 2013) در مقابل پلیمرهای خطی که اغلب ساختارشان به طور اتفاقی و

در مفابل پلیمرهای خطی که اعلب ساختارسان بهطور الفاقی 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 -Malinga et al., Ilaiyaraja et al., 2014, Sadeghi). kiakhani et al., 2013)

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

نت ایج نشان داد نانودندریمر PPI می تواند به عنوان یک رنگبر برای حذف رنگزاها از پسابهای رنگی نساجی به کار رود. ایشان حداکثر ظرفیت جذب نانوکامپوزیت دندریمر -تیتانیا را معادل ۱۲۵۰ میلی گرم بر گرم برای رنگ DB78 و میلی 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 زانتاته "، ظرفیت جذب ۱۹۵۵/۳۵۵ 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 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، به منظور حذف نیترات از محیطهای آبی است. این ماده برای اولین بار در ایران و جهان به منظور حذف نیترات از محیطهای آبی در این پژوهش به کار گرفته شد.

¹ Poly amidoamine

² Polypropylenimine

مجله آب و فاضلاب دوره ۳۰. شماره ۱. سال ۱۳۹۸ www.SID.ir

Journal of Water and Wastewater

۲ – مواد و روشها

این پژوهش یک مطالعه کاربردی- بنیادی است که بهمنظور 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.









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

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

جدول ۱ – مشخصات دستگاههای مورد استفاده در آزمونهای

مشخصه یابی نمونه ها **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

بهمنظور 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 میلی لیتر از PAMAM-G2 (۱۰ درصد وزنی - حجمی) به همراه ۲۰/۰۲ گرم گرافن اکساید به مدت ۱۲ دقیقه برای سنتز نانوکامپوزیت دندریمر - گرافن اکساید اولتراسونیک شد. به منظور عامل دار کردن نانوکامپوزیت حاصل شده از اسید کلریدریک ۲۰ درصد به مدت ۲۵ دقیقه و سرعت ۵۰۰ دور در دقیق استفاده شد. برای فعالسازی آن از آون به

¹ Merck

Journal of Water and Wastewater

Vol.30, No. 1, 2019

² Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FTIR)

Nitrate concentration	A PAMAM-GO	pН	Time	Removal	Standard
(mg/L)	Concentration (g/L)		(min)	(%)	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

جدول ۲ – نتایج کلی حذف نیترات به همراه انحراف معیار آنها Table 2. Results of nitrate removal and the corresponding standard deviation

مدت۲±۱۲ساعت و دمای ۱۴۰±۱۴ درجه سلسیوس و سپس کوره بهمدت ۶ ساعت و دمای ۵۰±۴۵۰ درجه سلسیوس استفاده شد.

۲-۳- آزمایشهای ناپیوسته

آزمایشها در داخل بشر و بهصورت ناپیوسته و با تغییر فاکتورهای pH. زمان ماند، غلظت نیترات و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-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 تا ۱۰، زمان تماس در مقادیر ۵ تا ۶۰ دقیقه، نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر -گرافن اکساید در چهار غلظت مختلف و نیترات در غلظتهای ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر بر حسب نیترات مورد بررسی قرار گرفت.

در این آزمایش ها در هر مرحله با ثابت نگهداشتن 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. بهمنظور تنظیم

pH محلـول اوليـه از اسـيد سـولفوريک و هيدروکسـيد سـديم ۰/۱ نرمال استفاده شد.

بهمنظور بررسی اثر و کارایی هریک از فاکتورهای ذکر شده آزمایش ها با تغییر هر فاکتور مؤثر در مقادیر متفاوت و با ثابت نگه داشتن سایر فاکتورها (مقادیر بهینه برای هر فاکتور که از بررسی های گذشته بهدست آمده است) صورت گرفت (Alighardashi et al., 2017).

ابتدا نمونه ها 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 محلول های سنتتیک نیترات پس از تنظیم pH (۳، ۷ و ۱۰) و تنظیم غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر-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



در طول موج ۲۲۰ و ۲۷۵ نانومتر بهمنظور اندازهگیری غلظت یـون نيترات مورد آناليز قرار گرفتند (Archna et al., 2012).

برای سنجش راندمان حـذف یـون نیتـرات یـس از آزمـایش از معادله ۱ استفاده شد

درصد حذف نیترات =
$$\frac{(1-C_t)*100}{C_{t0}}$$
 (۱)

و C_{t0} به ترتيب غلظت نيترات پس از فرايند تصفيه در زمان t و C_{t0}

Surface Group Amplification/Gen

غلظت نيترات اوليه در زمان صفر است.

۲-۴- آناليز آماري

بهمنظور افزایش ضریب اطمینان و صحت و دقت آزمایش ها، عملیات نمونهبرداری و آنالیز نمونهها در هـر مرحلـه سـه بـار تکـرار شد. در نهایت با اعمال مقادیر انتخابی، کارایی حـذف بـا اسـتفاده از آزمون آماری One-Way ANOVA نرمافزار SPSS-16 مورد مقايسه قرار گرفت. نتايج كلي و انحراف معيارها 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	C40942H81888N16378O8188	934,720	~13.0

Fig. 3. Image of PAMAM-G₂ شکل ۳- تصویر PAMAM نسل دوم به همراه نمایش محاسبات نسل ها

Journal of Water and Wastewater





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

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 A PAMAM- GO و 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

با استفاده از دستگاه FESEM، مدل Sigma ساخت شرکت Zeiss آلمان و استفاده از دتکتور EDS و Map ساخت شرکت Oxford Instruments انگلستان، تصاویر FESEM از نمونه های مورد نظر و ریخت شناسی ساختار⁷ نانوکامپوزیت دندریمر گرافن اکساید فعال شده در بزرگنمایی بین ۱.۰۰kx تا ۵۰.۰۰k بررسی شد (شکل ۴).

² Nanostructure

Journal of Water and Wastewater



۳-۱- بررسی ریختشناسی ساختار نانوکامپوزیت دندریمر گرافن اکساید فعال شده و آنالیز EDS آن

از طرفی انجام آنالیز EDAX مشخص نمود که حدود ۲۰ درصد از وزن نانوکامپوزیت دندریمر گرافن اکساید فعال شده را اکسیژن تشکیل میدهد (شکل ۵). ۲-۲- بررسی پیوندهای شیمیایی ساختار گرافن اکساید و نانو کامپوزیت دندریمر _گرافن اکساید فعال شده آزمون طیف سنجی 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 ۵ طیف بهدست آمده برای نمونـه GO و -A PAMAM GOرا نشان میدهـد. مقایسه دو تصویر شدت بیشتر راسهـای

حاصله در A PAMAM-GO را بهوضوح تأييد ميكند.

آنالیز IR بیان میکند که اتمهای اکسیژن باید به شکل گروههای COOH/_OH و C=O با پیکی در حدود^{۱-}۳۴۰۰ و C=C با پیکی در حدود^{۱-}۷۹۱ باشند , Vong et al., 2011, Yu et al.). 2013)

بنابراین با بررسی نتایج بهدست آمده از آزمون FT-IR، مشاهده می شود که در طیف بهدست آمده از نمونه cm⁻¹، مشاهده شده در طول موج cm⁻¹ مربوط به پیوندهای COOH/_OH و پیکهای مشاهده شده در 1977 cm⁻¹ بوده اند.



Fig. 5. EDAX spectrum analysis from two different surfaces of nano-composite شکل ۵- نتایج آنالیز EDAX از دو سطح مختلف ماده نانوکامپوزیت









Fig. 7. Simultaneous effect of contact time and pH variations on the removal efficiency of nitrate (T=24±3 °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 activated PAMAM-GO =0.033mg/L, T=24±3°C : نیترات:(OC

بر اساس این نتایج با افزایش زمان تماس از ۵ بـه ۱۵ دقیقـه در مقادیر pH برابـر ۷/۵، کـارایی حـذف از ۷۴ درصـد بـه ۸۶ درصـد

Journal of Water and Wastewater

Vol.30, No. 1, 2019

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 آزمایش ها غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر –گرافن اکساید (۰٬۳۳ گرم در لیتر)، OC ٤±24 و غلظت نیترات (۴۵۸۵ میلی گرم در لیتر) ثابت در نظر گرفته شد و تأثیر تغییرات همزمان زمان تماس و Hp 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 ۸۸۵۷۷ میلی ONE WAY میل ملوح زمان تماس، اختلاف معنی داری به دست آمد (۰/۰۵) بالی سطوح زمان تماس، اختلاف معنی داری به دست آمد (۵/۰۰) یعنی ملوح زمان تماس، اختلاف تغییرات زمان تماس باعث تغییر کارایی حذف نیترات تو سط نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر –گرافن اکساید می مود و در مورد ازوکامپوزیت فعال شده دندریمر –گرافن اکساید می شود و در مورد ازوکامپوزیت فعال شده دندریمر –گرافن اکساید می شود و در مورد نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر مرافن اکساید می شود و در مورد به صورت کامشی در مدت زمان ۱۵ دقیقه می باشد (شکل ۷). از افزایش مقادیر Hp تا ۲/۵ به مورت افزایشی و از ۲/۷ ماری (۱۰/۵



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 گروههای 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 PHهای ۳/۵ به ۵/۵ و از ۵/۵ به ۷/۵ به تر تیب 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.

حمـهصادقی و همکـاران نشـان دادنـد کـه عملکـرد کامپوزیـت نانولولههای کربنی- دندریمر در حذف رنگزای اسیدبلاک ۱ بهشدت 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 ننمودند، بیان داشتند که مکانیسم π-π الکترون گیرنده – دهنده شامل اتم اکسیژن کربوکسیلیک در سطح CNT بهعنوان اهدا کننده الکترون و حلقه معطر BTEX بهعنوان گیرنده الکترونیک مسئول برای جذب BTEX توسط CNTs است (Bina et al., 2014).

در ایس پیژوهش نیسز اتسم اکسیژن کربوکسیلیک در سطح نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر – گرافن اکساید که وجود آن از طریق آنالیزهای EDS و FT-IR پیش از ایس به اثبات رسید، بهعنوان دهنده الکترون عمل مینماید. از طرفی پژوهش دیگری نشان داده است که مقدار PH نقش مهمی در جذب یون های ذرهای توسط نانو مواد ایفا میکند. این وضعیت بر واکنش بین جاذب و ماده جذب شونده تأثیر خواهد گذاشت. هنگامی که PH محلول بالاتر از PHpzc باشد، بار منفی موجود در سطح سبب ایجاد واکنش های الکتروستاتیک میشود که در جذب گونههای کاتیونی

مؤثر است. اما زمانی که pH محلول یایین تر از pHpzc باشد، در سطح ماده بار مثبت ایجاد می شود که در جذب گونه های آنیونی مؤثر است. بهعبارت دیگر در صورت مثبت بودن بار سطحی جاذب تمايل آن براي جذب آنيون ها افزايش يافته وجذب الكترو 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 اين شرايط برهمكنش الكترواستاتيكي بیشتری بین سایتهای مثبت جاذب و آنیون نیترات ایجاد می شود. با افـزایش pH ، وجود سـایتهای مثبت در دسترس کاهش یافتـه و راندمان حذف نيترات نيز كاهش مي يابد. تغييـرات pH علاوه بر بار سطحي جاذب، بر درجه يونيزاس____يون مواد موجود در محلول و تفکیـــک گرو،های عاملی در مکانهای فعال جاذب مؤثر بوده و در کل شیمی محلول را تحت تأثیر قرار میدهد. از طرفی دندریمر در هر شاخه دارای گروههای آمینی انتهایی است که می تواند تحت تأثیر pH محلول قرار گیرد، بنابراین برهمکنش الکترواستاتیکی مولکولهای نیترات و دندریمر نقش مهمی را در فرایند حذف نيترات ايفا ميكند. اما قطعاً عامل مؤثر در جذب فقط برهم كنش الكترواستاتيك نيست و برهم كنش الكترواستاتيك يكي از عواملي است که می تواند در این زمینه نقش داشته باشد. اگر نیروهای الکترواستاتیکی به تنهایی مؤثر باشند، در pH معادل۳/۵که 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 بيشتر شده است. بنابراين واكنش حذف مي تواند بـهصورت زير باشد

(۲)

A PAMAM-GO-H₂O + NO₃⁻ \rightarrow A PAMAM-GO- NO₃⁻ + H₂O

و در pH های بالا به صورت زیر است (۳) A PAMAM-GO-OH⁻+ NO₃⁻→ A PAMAM-GO- NO₃⁻ + H₂O

که در این صورت کاهش جذب در pHهای 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 ایـن نکته را نیـز بایـد در نظر داشت که اگر در محلول با pH برابر ۹ آنیون دیگری مثلاً کلرایـد با

Journal of Water and Wastewater

غلظت بالا حضور داشته باشد، رقابت بین آنیون ها و نیترات برای جذب شدن نیز می تواند 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 می شود. افزایش PH محلول باعث افزایش تفکیک گروه های عاملی جاذب می شود و دافعه میان جاذب و جذب شونده، میزان جذب را کاهش می دهد (Eslami et al., 2015).

ژنـگ و همکاران در سال ۲۰۱۰ در حـذف آرسـنات از آب آشامیدنی با استفاده از جاذب GO-Fe اظهار داشتند که با افـزایش pH به بالاتر از ۸، میـزان کـارایی حـذف کـاهش پیدا کـرده است (Zhang et al., 2010). در مطالعـه جـذب یـونهای سـرب روی اکسید گرافن توسط هانگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ در Hهای پایین، میزان جذب کـم بـوده و در محـدوده خنثی بیشـترین جـذب یونهای سرب روی اکسید گـرافن رخ داده است Huang). (Houg Huang

همچنـین اسـلامی و همکـاران نیـز در حــذف کلروفنــل از محیطهای آبی توسط اکسید گـرافن در pH برابـر ∧بـه بـالاترین راندمان حذف دست یافتند (Eslami et al., 2015).

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

۳–۴– بررسی تاثیر تغییرات همزمان زمان تماس و غلظت فعال شده دندریمر-گرافن اکساید بر کارایی حذف نیترات در این مرحله از آزمایش ها با ثابت درنظر گرفتن pH بر روی د/۸۵ St=24 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 آزمایش ها توسط آزمون آماری One-Way ANOVA انجام شد که این نتایج اختلاف معنی داری برای سطوح مختلف زمان تماس را نشان داد (p-value<//0). یعنی تغییر رات زمان تماس و غلظت نانو کامپوزیت فعال شده دندریمر -گرافن اکساید باعث تغییر کارایی حذف نیترات می شود. همانطور که نتایج نشان می دهد با افزایش

زمان تماس تا ۱۵ دقیقه و غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر -گرافن اکساید تا ۲۵ / ۲۰ گرم در لیتر کارایی حذف نیترات افزایش می یابد. کارایی حذف نیترات در زمان تماس ۵ دقیقه و غلظت ۲۵ / ۲۰ 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 می دهد که نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر -گرافن اکساید قادر است در مدت زمان کوتاهتری نسبت به سایر حذفکننده ها 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±3 °C, pH =7.5±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 (۴۵ mg/L)

نتایج نشان داد که به علت 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 می توان 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 روش های مشابه و معتبر قبلی حدود ۱ گرم ماده جاذب برای غلظت ۵ppm نیترات گرارش شدهاست (2014 ماده عاد).

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



جـذب و امکـان برخـورد بیشـتر نیتـرات موجـود در محلـول بـا نانوکامپوزیـت فعـال شـده دنـدریمر – گـرافن اکسـاید و افـزایش واکنش های احیـا مربـوط بـه سـطح مـیباشـد ,.Motamedi et al). (2014)

افزایش غلظت نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر -گرافن اکساید از ۲۵ / ۰۰ گرم در لیتر به ۲۰/۰۳ گرم در لیتر در شرایط ذکر شده سبب کاهش کارایی حذف شد. این نتایج نشان میدهد که مقادیر اضافی یونهای حاصل از نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر -گرافن اکساید میتوانند 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 کار آمد آلودگی هنگامی که غلظت نیترات ۴۵ میلیگرم در لیتر است، ۱۵ دقیقه میباشد 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). همچنين مشخص شد که در بالاتر و يايين تر از ايس مدت زمان، بازدهي نانوكاميوزيت فعال شده دندريمر-گرافن اكسايد براي حذف نيترات بهطور قابل ملاحظهاي کاهش خواهد یافت. در مورد کاهش کارایی حذف در زمان بیشتر از ۱۵ دقیقه این طور بهنظر میرسد که افزایش زمان تماس بیشتر از ۱۵ دقیقه باعث شده است تا کارایی حذف بهدلیل رخ دادن پدیده واجـذب كـاهش يابـد. از طرفـي بـا توجـه بـه عاملـدار نمـودن نانوكاميوزيت فعال شده دندريمر -گرافن اكسايد توسط اسيد كلريدريك امكان انجام تبادل يون، ميان يون نيترات و يون كلر وجود دارد كه توجيه كننده نوسانات نمودارها بهدليل انجام تبادل يون ميان كلر و نيترات است

واكنش تبادل يون نيترات باكلر

(۴)

 $(A PAMAM-GO+Cl⁻) + NO_3⁻ \longrightarrow (A PAMAM-GO + NO_3⁻)$

معتمدی 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

> مجله آب و فاضلاب دوره ۳۰، شماره ۱. سال ۱۳۹۸ www.SID.ir

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

در مطالعه حـذف pyrene از محـیطهای آبی توسط دنـدریمر نسل اول نیز نشان داده شده است که ۷۰ درصد آلاینده ظرف مـدت ۳۰ دقیقه توسط دندریمر نسـل اول کـاهش مییابـد (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 آزمایشها pH برابر C.V/۵ E±24 و غلظت فعال شده دندریمر -گرافن اکساید (۲۵/۰میلیگرم 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±3 °C, pH=7.5±0.2, activated PAMAM-GO =0.025 mg/L) نشكل ۹- بررسی تأثیر تغییرات همزمان غلظت نیترات و زمان واكنش بر كارایی حذف نیترات(C*5±pH=7.5, T=24. غلظت فعال شدہ دندریمر -گرافن اكساید /۰۲۵ mg/L)

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

Journal of Water and Wastewater

Vol.30, No. 1, 2019

dx.doi.org/10.22093/wwj.2018.67173.2275

میلیگرم در لیتر فعال شده دندریمر – گرافن اکساید و برای غلظت اولیه ۴۵ میلیگرم در لیتر به میزان حدود ۹۰ درصد به دست 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 به علت فقدان محلهای فعال لازم برای غلظتت های بیترات گیزارش شده است افزایش غلظت کاهش یافته است (Jinamoni and Goswami افزایش

۴-نتیجهگیری

استفاده از فناوری نانو در حذف آلاینده های محیط زیستی از جمله روش هایی است که در سال های 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 می باشند که به تنهایی توانایی چندانی در حذف نیترات نداشته اند اما نتایج این پژوهش نشان داد که نانوکامپوزیت فعال شده دندریمر –گرافن اکساید، در مدت زمان ۵

دقیقه و در pH برابر ۷/۵ قادر به حذف حدود ۹۰ درصد از نیترات از طریق فرایند تبادل یون میباشد. بهر،برداری 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 آلاینده ها به صورت تصفیه درجا معرفی نمود.

۵- قدر دانی

این مقاله حاصل بخشی از نتایج رساله دکترا و قرارداد پژوهشی شمار، ۱/۱۶۱۶۴ 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 می شود. همچنین از جناب آقای دکتر عبدالله رشیدی مهر آبادی به خاطر کمکهای علمی بی دریغشان در انجام این پروژه قدردانی می گردد. نتایج حاصل از این پژوهش به صورت اختراع با ظهارنامه به شماره ۴۱۰۲۰۲۰۲۰۱۰۴۴ مورخ اظهارنامه به ثبت رسیده است.

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).
- Archna, 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.



مجله آب و فاضلاب دوره ۳۰. شماره ۱. سال ۱۳۹۸

www.SID.ir

- 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 pphosphonic 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.
- Houg 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 grapheme 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 contaminanted 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. & Kassaee, 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. & Wanga, 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.



Journal of Water and Wastewater