مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۵، اسفند ۱۳۹۵، ۱۱۴۶-۱۱۳۳

بررسی احیای فتوکاتالیستی کروم شش‌ظرفیتی توسط نانوذرات سبز آهن در محلول‌های آبی: یک مطالعه آزمایشگاهی

زهرا صمدی[۱]، رسول خسروی[۲]، رامین نبی‌زاده[۳]، محمود علی‌محمدی[٤]، کامیار یغماییان[٥]

دریافت مقاله: ۹۵/٤/۲٦ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۵/۸/۲٤ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۱۲/۱ پذیرش مقاله: ۹۵/۱۲/٤

چکیده

زمینه و هدف: کروم شش‌ظرفیتی ((Cr(VI))، یک آلاینده بسیار سمی است که به‌عنوان عاملی سرطان‌زا و جهش‌زا برای انسان شناخته شده است. احیای فتوکاتالیستی یکی از روش‌های مطرح جهت حذف این آلاینده است. بنابراین، هدف این مطالعه بررسی اثر کاتالیزوری نانوذرات سبز آهن، به‌عنوان موادی دوستدار محیط زیست، جهت احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) از فاضلاب سنتتیک بوده است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع آزمایشگاهی است که با استفاده از یک راکتور ناپیوسته با حجم مفید ۴۰۰ ml به همراه لامپ UVC فشار متوسط انجام‌شده است. نانوذرات آهن به کمک عصاره برگ درخت زرشک و کلرید آهن سنتز گردید؛ سپس کارایی آنها در فرایند احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) بررسی گردید. در این مطالعه اثر متغیرهای pH (۱۰-۲)، دوز کاتالیست (g/l ۰/۳۷۵-۰)، زمان واکنش (۱۵-۲ دقیقه) و غلظت Cr(VI) اولیه (۲۰۰mg/l-۱۰)، مورد بررسی قرار گرفت. اندازه نانوذرات، توسط آنالیز Transmission Electron Microscope (TEM) مشخص گردید. تجزیه و تحلیل نتایج توسط نرم‌افزار اکسل انجام گرفت.

یافته‌ها: آنالیز TEM نشان داد که تولید نانوذرات سبز آهن موفقیت‌آمیز بوده است و اندازه آنها بین۲۰ تا ۴۰ نانومتر است. pH بهینه فرایند، ۲ به دست آمد. بهترین شرایط برای فرایند، در غلظت کروم (VI) ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، با دوز کاتالیست ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر و زمان ۱۵ دقیقه به دست آمد و راندمان حذف در این شرایط ۱۰۰٪ گزارش گردید. سینتیک واکنش فتوکاتالیستی از معادله سینتیک درجه دوم پیروی می‌کرد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد نانوذرات سبز آهن، کاتالیستی کارآمد در فرایند احیای فتوکاتالیستی Cr(VI) از فاضلاب سنتتیک است.

واژه‌های کلیدی: احیای فتوکاتالیستی، کروم شش‌ظرفیتی، نانو ذرات سبز آهن، محلول‌های آبی

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۲- عضو مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، بیرجند، ایران
۳- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۴- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۵- (نویسنده مسئول) دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
تلفن: ۸۸۹۵۴۹۱۴-۰۲۱ دورنگار: ۸۸۹۵۰۱۸۸-۰۲۱ پست الکترونیک: kyaghmaeian@gmail.com

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

مقدمه

کروم یکی از آلاینده‌های فلزی سمی است که در فاضلاب صنایع مختلفی مانند تولید فولاد، آبکاری، دباغی، چرم، وجود دارد [۱]. کروم به شکل‌های مختلفی در محلول‌های آبی وجود دارد که Cr(VI) سمی‌ترین شکل آن بوده و بسیار سمی و متحرک است [۱]. ترکیبات Cr(VI) برای گیاهان، حیوانات، باکتری‌ها و انسان مضر هستند و باعث آسیب‌هایی مانند آلرژی، اگزما، ناراحتی و اختلال مسیر تنفسی و ... می‌گردد و سمیت بیشتر آن در انسان، به دلیل ایجاد سرطان ریه، کلیه، معده و کبد است [۲]. بنابراین، به‌منظور جلوگیری از تأثیر آن، بر کیفیت آب آشامیدنی و سلامت عمومی، باید غلظت Cr(VI) قبل از تخلیه به محیط به سطحی قابل‌قبول برسد.

تاکنون روش‌های مختلفی جهت حذف این فلز سنگین استفاده شده‌اند که عبارتند از: ترسیب شیمیایی، تبادل یونی، تفکیک غشایی، اسمز معکوس، الکترودیالیز، جذب [۳] و فرایندهای فتوکاتالیستی [۴]. در این میان، فرایندهای فتوکاتالیستی به‌عنوان روشی کارآمد، اقتصادی و دوستدار محیط زیست از پتانسیل بالایی برای تجزیه رنگ‌های آلی و احیای فتوکاتالیستی یون‌های فلزات سنگین برخوردار است [۵]. در این فرایند، هنگامی که ماده کاتالیزور تحت تابش نور UV قرار می‌گیرد الکترون‌های آن، از مدار ظرفیت خارج می‌شوند و به حالت برانگیخته می‌روند. الکترون‌های برانگیخته، از قابلیت احیای بالایی برخوردارند و می‌توانند باعث احیای آلاینده‌ها گردند [۶]. Cr(VI) می‌تواند با استفاده از قابلیت احیاکنندگی کاتالیزور به‌صورت زیر به کروم سه‌ظرفیتی (Cr(III)) که سمیت بسیار کمتری نسبت به Cr(VI) دارد، احیا گردد.

$$6\ \text{electrons} \rightarrow 2Cr(III) + 7H_2O + + 14H + Cr_2O_7^{2-}$$

[۷] 1.33 eV

Cr(III) در pHهای طبیعی تقریباً نامحلول است [۸] و به‌راحتی توسط فرایند ترسیب و به‌صورت $Cr(OH)_3$ از محیط خارج می‌گردد [۹].

بنابراین استفاده از کاتالیست مناسب در این فرایند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۰]. نانوذره آهن صفر ظرفیتی به دلیل واکنش‌پذیری ذاتی و سطح ویژه بالایی که دارد، توجه محققین زیادی را در این زمینه به خود جلب کرده است [۱۱]. تهیه این نانوذره، تاکنون به روش‌های مختلفی صورت گرفته است که از جمله این روش‌ها می‌توان به روش‌های، سنتز کربوترمال، استفاده از سیتریک اسید و کیتوزان و بورهیدرید اشاره کرد. نانوذره سنتزشده به روش‌های فوق، به دلیل وجود نیروی واندروالس و مغناطیسی بین مولکول‌های آن تمایل زیادی به تجمع دارد که این خود، مانع پخش نانوذره در محلول و حرکت آن به سمت آلاینده و در نهایت کاهش کارایی مؤثر نانوذره می‌گردد [۱۲].

اخیراً روش سنتز سبز جهت تولید این نانوذره توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده است. در این روش از مواد طبیعی، مانند ویتامین‌ها، قند، عصاره گیاهان، پلیمرهای قابل تجزیه بیولوژیکی و میکروارگانیسم‌ها به‌عنوان عامل کاهنده و پوشش برای تولید نانو ذرات استفاده می‌گردد. در این میان، به نظر می‌رسد که مواد با پایه گیاهی، بهترین گزینه مناسب برای بیوسنتز نانوذرات

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

در مقیاس بزرگ باشند [۱۱]. در این روش از عصاره محصولات طبیعی با ظرفیت آنتی‌اکسیدانی بالا جهت سنتز سبز استفاده می‌شود؛ ترکیبات موجود در این عصاره با آهن (III) محلول واکنش می‌دهد و نانوذره آهن صفر ظرفیتی را تشکیل می‌دهد [۱۳].

از جمله مزایای این روش می‌توان به غیرسمی بودن عصاره گیاهان به‌کاررفته برای موجودات زنده و تهیه نانوذرات از مواد تجدیدپذیر و دوستدار محیط زیست و حل مشکل تجمع نانوذره اشاره کرد [۱۴]. گیاهان مختلفی که تاکنون برای ساخت نانو ذرات به روش سنتز سبز استفاده شده‌اند که برای نمونه می‌توان به برگ درخت انار، بلوط و چای سبز [۱۳]، گیاه اکالیپتوس [۱۵]، نعنا [۱۲] و زنجبیل [۱۶] اشاره کرد. ولی تاکنون از برگ درخت زرشک به‌منظور سنتز این نانوذره استفاده نگردیده است. درخت زرشک یک گیاه بومی در استان خراسان جنوبی است و برگ‌های این درخت به‌عنوان زائد محسوب می‌گردد و استفاده از برگ این درخت به‌منظور سنتز سبز نانوذره می‌تواند موجب کاهش هزینه تولید نانوذره گردد.

مطالعه Shahwan و همکاران نشان داد که نانوذره‌های سنتزشده به روش سبز، ساختار و مرفولوژی متفاوتی با نانوذرات سنتزشده به روش شیمیایی دارند و همچنین نانوذرات سنتزشده به روش سبز راندمان چشمگیری از نظر میزان حذف و سینتیک دارند و کاربرد این نانوذرات به‌عنوان کاتالیست در فرایند فنتون کاتالیزوری حذف رنگ، درصد حذف بالاتر و سینتیک سریع‌تری را نشان داد [۱۷]. اما تاکنون مطالعه‌ای به‌منظور بررسی کارایی این نانوذرات در حذف فتوکاتالیستی کروم (VI) انجام نگرفته است.

بنابراین در این مطالعه از برگ درخت زرشک، جهت تولید نانوذره آهن به روش سنتز سبز، با هدف بررسی احیای فتوکاتالیستی کروم شش‌ظرفیتی توسط این نانوذره در محلول‌های آبی استفاده گردیده است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع آزمایشگاهی بوده و در آزمایشگاه شیمی‌محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بیرجند در سال ۱۳۹۴ انجام شده است. ابتدا برگ درخت زرشک، از زمین‌های کشاورزی اطراف شهر بیرجند جمع‌آوری گردید و پس از آماده‌سازی، میزان ۶۰ گرم از آن، وزن شد و به آن ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه گردید و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. عصاره به‌دست‌آمده، پس از رسیدن به دمای محیط از صافی خلأ (۰/۴۵ میکرون، ساخت کشور آلمان) عبور داده شد و با محلول ۰/۱ مولار کلرید آهن، با نسبت ۴ به ۱ عصاره زرشک: کلرید آهن، مخلوط و به مدت یک ساعت، توسط دستگاه اولتراسونیک (مدل Elmasonic E 30H، ساخت کشور آلمان) به هم زده شد. ظهور رنگ تیره، نشان‌دهنده تولید نانوذرات بود [۱۴]. نانوذرات تولیدی به‌عنوان کاتالیست، در فرایند احیای فتوکاتالیستی کروم شش‌ظرفیتی از محلول‌های آبی استفاده گردید.

راکتور آزمایشگاهی با حجم مفید ۴۰۰ میلی‌لیتر و لامپ UVC فشار متوسط (شرکت فیلیپس) با توان اسمی ۱۸ وات، (شکل ۱) برای واکنش فتوکاتالیستی

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

مورد استفاده قرار گرفت. طول موج تولیدی این لامپ، ۲۵۳/۷ نانومتر، طول عمر آن ۸۰۰۰ ساعت و دارای شدت تابش ۲۸۲ تا ۲۹۴ وات بر مترمربع در فاصله یک سانتی‌متر بود. لامپ UVC، دارای ۲۰/۱ سانتی‌متر، طول بود و درون غلافی از جنس کوارتز به قطر ۵ سانتی‌متر و در مرکز راکتور قرار گرفته بود. این راکتور در دمای محیط کار می‌کرد و به‌منظور ثابت نگه‌داشتن دمای نمونه، از جریان آب خنک‌کننده در محیط خارجی راکتور استفاده گردید.

به‌منظور تهیه غلظت‌های مختلف Cr(VI)، از محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر دی کرومات پتاسیم، ساخت شرکت مرک آلمان استفاده گردید؛ به این ترتیب که ابتدا مقدار ۲/۸۲۹۲ گرم از دی کرومات پتاسیم توسط ترازوی مخصوص (مدل HR-200، ساخت کشور ژاپن) وزن شده و سپس در یک بالن یک لیتری، توسط آب مقطر دو بار تقطیر، به حجم ۱ لیتر رسانده شد و سپس غلظت‌های موردنظر از روی محلول استوک تهیه شد و رقیق‌سازی گردید. برای انجام آزمایش‌ها ۴۰۰ میلی‌لیتر از محلول تهیه‌شده با غلظت موردنظر به داخل راکتور منتقل گردید و نانوذره تولیدی به‌عنوان کاتالیست با غلظت مشخص (۳۷۵ /۰-۰/۱۲۵ گرم بر لیتر) به نمونه اضافه شده و بلافاصله راکتور فعال گردید. پس از گذشت زمان موردنظر، نمونه‌ها توسط صافی ۰/۴۲ میکرون (ساخت کشور آلمان) صاف گردید و سپس برای سنجش میزان کروم شش‌ظرفیتی مورد استفاده قرار گرفت [۱۸].

با بررسی مطالعات صورت گرفته، مشخص شد که مهم‌ترین متغیرهای مؤثر بر فرایند فتوکاتالیستی pH محلول اولیه، غلظت فتوکاتالیست، غلظت اولیه کروم (VI) و زمان واکنش است. محدوده متغیرها نیز از طریق انجام پری‌تست و بررسی مطالعات انجام‌گرفته تعیین گردید. بنابراین در این مطالعه، pH محلول اولیه با دامنه ۲-۱۰ (۱۰-۹-۸-۷-۶-۵-۴-۳-۲)، دوز کاتالیست ۰/۱۲۵-۰/۳۷۵ گرم بر لیتر (۰/۳۷۵- ۰/۲۵- ۰/۱۲۵، ۰ گرم بر لیتر)، زمان واکنش ۱۵-۲ دقیقه (۱۵-۱۰- ۵ -۲ دقیقه) و غلظت اولیه ۲۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر (۲۰۰ و ۱۰۰- ۷۵- ۵۰- ۲۵-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، مورد بررسی قرار گرفت [۱۹-۱۸]. آزمایش‌های در هر مرحله به‌صورت ثابت نگه‌داشتن همه پارامترها و تغییر دادن یکی از آنها انجام گرفت. برای اطمینان از نتایج، هر مرحله از آزمایش دو بار تکرار و میانگین نتایج گزارش شد و پس از محاسبه راندمان و به دست آمدن بهترین شرایط در هر مرحله، مقدار بهینه متغیرها مشخص گردید [۱۸]. محاسبه راندمان فرایند توسط رابطه ۱ انجام گرفت.

رابطه ۱: $\text{راندمان احیا } Cr(VI)(\%) = (1 - \frac{C_t}{C_0}) \times 100$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب برابر غلظت اولیه و نهایی Cr(VI) برحسب میلی‌گرم بر لیتر است [۱۹].

غلظت کروم شش‌ظرفیتی به‌وسیله واکنش Cr(VI) با ۱/۵ دی‌فنیل‌کاربازاید در شرایط اسیدی و سپس سنجش جذب محلول رنگی ایجادشده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (Unico-UV 2100 UV/VIS شرکت یونیکو آمریکا) در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین گردید و همچنین، به‌منظور اطمینان از احیای Cr(VI) به Cr(III) و تعیین میزان آن، غلظت کروم سه‌ظرفیتی موجود در پساب فاضلاب سنتتیک خروجی از راکتور، در شرایط بهینه (شرایطی که در آن احیای کامل غلظت مشخص Cr(VI) اتفاق افتاده است)، با کمک دستگاه جذب اتمی

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

Atomic absorption spectrophotometer varian 240) کشور آمریکا) و بر اساس روش‌های ارائه‌شده در کتاب استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب [۲۰] اندازه‌گیری گردید.

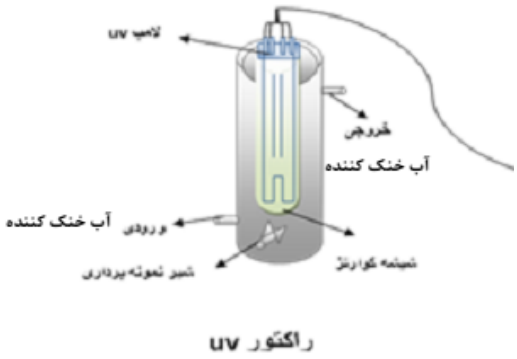
خصوصیات ظاهری و اندازه نانوذرات توسط آنالیز TEM مشخص گردید. در این آنالیز به‌منظور تهیه تصویر نانوذرات سبز آهن، نمونه (نانوذرات) به‌صورت یک لایه نازک بر روی گرید مسی با پوشش کربن قرار داده شد و در زیر میکروسکوپ الکترونی تحت بمباران الکترونی قرار گرفت [۱۲]. این آزمون توسط دانشکده فنی دانشگاه تهران انجام گرفته است. تمام مواد مورداستفاده در این آزمایش محصول شرکت مرک آلمان بود و تجزیه و تحلیل داده‌ها توسط نرم‌افزار اکسل ۲۰۰۷ انجام شد.

سینتیک واکنش به‌صورت تغییرات غلظت واکنش‌دهنده در واحد زمان اشاره می‌شود و تعیین‌کننده سرعت واکنش می‌باشند. در این مطالعه سینتیک معادلات سینتیکی شبه درجه اول و دوم واکنش فتوکاتالیستی بررسی گردیدند که به‌صورت رابطه ۲ و ۳ در زیر بیان شده است.

رابطه ۲: $Ln(C_t/C_0) = -k_1t$

رابطه ۳: $Ln((1/Ct) - (1/C0)) = k_2t$

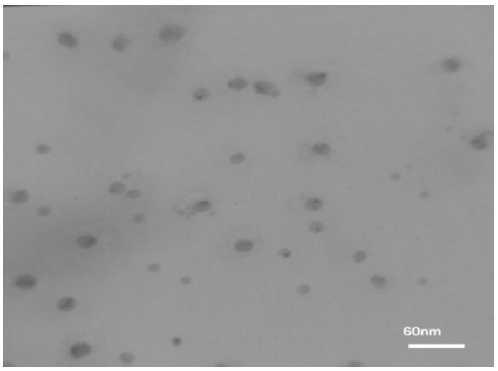
در این روابط C0 و Ct به ترتیب غلظت کروم (VI) در ابتدا و انتهای زمان واکنش (t) را نشان می‌دهند. k1 و k2 به ترتیب ثابت‌های واکنش درجه اول و درجه دوم هستند. مقدار k1 و k2 می‌توانند به ترتیب از روی شیب نمودار $Ln(Ct /C0)$ در مقابل t و $Ln((1/Ct) - (1/C0))$ در مقابل t تعیین گردند [۱۷].



شکل ۱- شماتیک راکتور UVC ناپیوسته و مشخصات آن

نتایج

نتایج مربوط به آنالیز TEM در شکل ۱ نشان داده شده است که بر اساس نتایج مشخص می‌شود که نانوذرات کروی بوده و دارای ساختار پوسته و هسته می‌باشند و اندازه آنها بین ۲۰ تا ۴۰ نانومتر است.

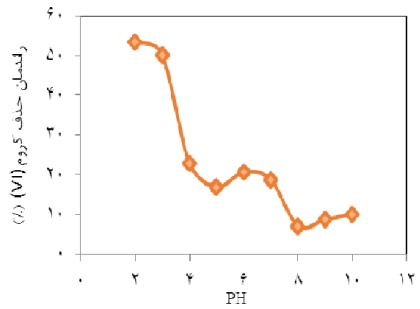


شکل ۲- تصویر آنالیز TEM گرفته‌شده از نانوذرات سبز آهن تولیدشده به کمک برگ درخت زرشک

اثر pH اولیه محلول بر کارایی احیای کروم (VI) در فرایند فتوکاتالیستی در حضور نانوکاتالیست سبز آهن (۰/۱۲۵ گرم بر لیتر) در نمودار ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشخص است، راندمان حذف کروم (VI) در شرایط اسیدی بیشتر بوده است؛ به‌طوری‌که حداکثر راندمان حذف، در pH ۲ و برابر

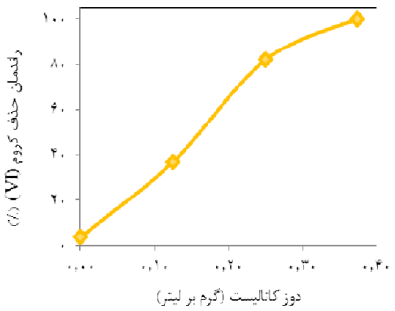
[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

۵۳/۴۵ درصد بوده است اما در شرایط قلیایی، راندمان فرایند کاهش قابل‌ملاحظه‌ای پیدا کرده است و در بیشترین مقدار خود به ۱۰ درصد رسیده است. با توجه به نتایج حاصله، pH ۲ به‌عنوان pH بهینه برای مراحل بعد در نظر گرفته شد.



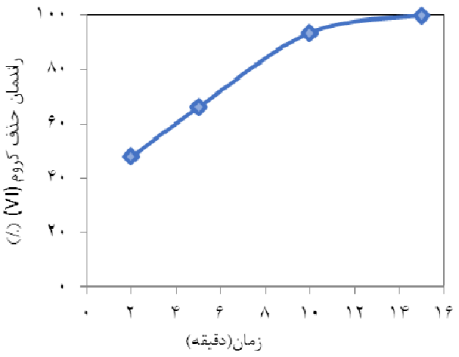
نمودار ۱. اثر pH بر راندمان حذف کروم (VI)، دوز نانوذره سبز آهن ۰/۱۲۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۵ دقیقه، غلظت اولیه کروم (VI) ۵۰ میلی گرم بر لیتر

اثر تغییرات دوز نانوکاتالیست سبز آهن بر راندمان احیا کروم (VI) در نمودار ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار ۲ مشخص است، با افزایش مقدار نانوکاتالیست، راندمان احیا، افزایش قابل‌ملاحظه‌ای پیدا می‌کند به‌طوری‌که راندمان حذف، در دوزهای صفر، ۰/۱۲۵، ۰/۲۵ و ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر به ترتیب برابر ۳/۶۷ درصد، ۳۶/۸۳ درصد، ۸۱/۹۱ درصد و ۱۰۰ درصد است. با توجه به نتایج غلظت ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر به‌عنوان غلظت بهینه نانوکاتالیست برای مرحله بعد در نظر گرفته شد.



نمودار ۲. اثر دوز نانوکاتالیست سبز آهن بر راندمان حذف کروم، pH ۲، زمان تماس ۱۵ دقیقه، غلظت اولیه کروم(۵۰ (VI میلی گرم بر لیتر

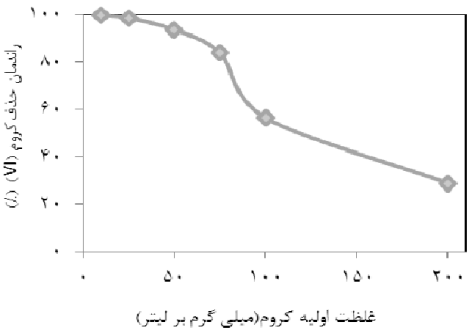
اثر زمان واکنش فتوکاتالیستی بر راندمان احیا کروم (VI) در حضور نانوکاتالیست سبز آهن با غلظت ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر و در مدت‌زمان‌های ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه بررسی گردید. همان‌طور که در نمودار ۳ مشخص است، با افزایش زمان تماس، کارایی فرایند افزایش یافته به‌طوری‌که راندمان حذف در زمان ۲ دقیقه برابر ۴۷/۸ درصد بود و در زمان ۱۵ دقیقه، به ۱۰۰ درصد رسیده است. با توجه به نتایج حاصله، زمان بهینه فرایند، ۱۵ دقیقه در نظر گرفته شد.



نمودار ۳. اثر زمان تماس بر راندمان حذف کروم، pH ۲، دوز نانوکاتالیست ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه کروم (VI) ۵۰ میلی گرم بر لیتر

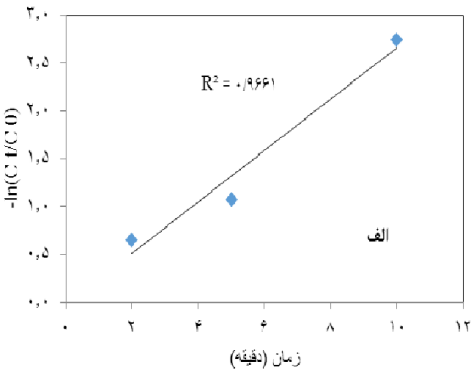
[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

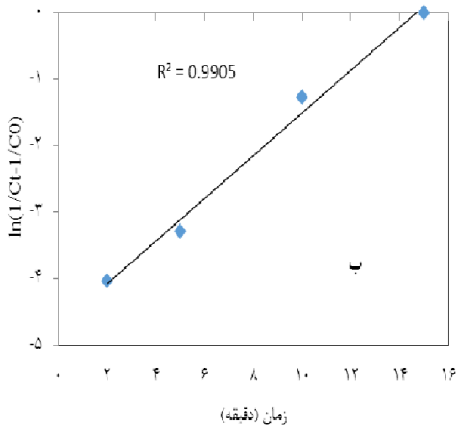
بررسی اثر غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی بر راندمان احیای آن، در pH ۲، زمان ۱۰ دقیقه و در حضور ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر نانوذره سبز آهن به‌عنوان کاتالیست انجام گرفت و همان‌طور که در نمودار ۴ مشخص است؛ نتایج نشان‌دهنده کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت کروم (VI) اولیه می‌باشد؛ به‌طوری‌که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف ۹۹/۶۸ درصد را شاهد هستیم و با افزایش غلظت، راندمان به‌تدریج کاهش می‌یابد و با رسیدن به غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، به کمترین میزان خود، یعنی ۲۸/۹۲ درصد می‌رسد.



نمودار ۴. اثر غلظت اولیه کروم بر راندمان حذف. pH ۲، دوز نانوکاتالیست ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۰ دقیقه

طرح شبه درجه اول و دوم سینتیک واکنش احیای فتوکاتالیستی کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به‌عنوان تابعی از زمان در نمودار ۵ الف و ب نمایش داده شده است. همان‌طور که در نمودار مشخص است، ضرایب تعیین (R^2) سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم به ترتیب برابر ۰/۹۶ و ۰/۹۹ می‌باشند و بر اساس ضرایب تعیین به‌دست‌آمده در این نمودارها مشخص می‌شود که داده‌های آزمایشگاهی با واکنش درجه دوم (ب) بهتر همخوانی دارند (میزان بالاتر R^2) و ثابت سرعت واکنش (K) نیز در معادله سینتیک درجه اول و دوم به ترتیب برابر ۰/۲۷ و ۰/۳۲ است.





نمودار ۵- (الف) طرح شبه درجه اول واکنش احیای فتوکاتالیستی کروم (VI). (ب) طرح شبه درجه دوم واکنش احیای فتوکاتالیستی کروم (VI).

به‌منظور تعیین سرنوشت کروم (VI) در فرایند فتوکاتالیستی، غلظت کروم (III) موجود در پساب فرایند، در شرایط بهینه و در انتهای فرایند فتوکاتالیستی اندازه‌گیری شد که نتایج نشان داد که به ازای هر میلی‌گرم کروم (VI) حذف‌شده، ۰/۹۶ میلی‌گرم بر لیتر

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

کروم (III) تولید شده است. این نتایج ثابت می‌کند که کروم (VI) درون راکتور UV و در حضور نانوکاتالیست سبز آهن تقریباً به‌طور کامل به کروم (III) احیا شده است. کروم (III) در pHهای قلیایی و خنثی به‌صورت $Cr(OH)_3$ به‌سرعت ته‌نشین می‌گردد.

بحث

pH اولیه محلول، یکی از فاکتورهای مهم در انجام واکنش احیای فتوکاتالیستی کروم شش‌ظرفیتی است و این به دلیل اثر آن، بر بار سطحی کاتالیست و روند انتقال الکترون در این فرایندها می‌باشد. یون‌های دی‌کرومات در محلول‌های آبی به‌صورت زیر در تعادل هستند:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \leftrightarrow 2HCrO_4^- \leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

[۲۱]

شکل‌های مختلف یون‌های کرومات در آب بستگی به pH محلول دارد. در pHهای اسیدی یون‌های $HCrO_4^-$ و $Cr_2O_7^{2-}$ گونه‌های غالب موجود در محلول هستند؛ در این شرایط سطح کاتالیست هم به‌شدت پروتونه شده و دارای بار مثبت است که این خود باعث جذب یون‌های کرومات، بر روی سطح کاتالیست و در نتیجه تسهیل فرایند احیای فتوکاتالیستی کروم شش به کروم سه می‌گردد. واکنش انجام‌شده در این شرایط به‌صورت زیر است:

$$H_2O\ 7 + (III)\ Cr\ 2 \leftrightarrow e_{cb}^-\ 6 + H^+\ 14 + Cr_2O_7^{2-}$$

[۲۲]

با افزایش pH به‌مرور سطح کاتالیست منفی‌تر می‌شود؛ بنابراین تمایل آن برای جذب یون‌های کرومات موجود در محلول کاهش می‌یابد که نتیجه آن، کاهش تدریجی روند احیای کروم شش‌ظرفیتی با افزایش pH است. دلیل دیگر کاهش راندمان احیای کروم (VI) در pHهای بالاتر رسوب کروم احیاشده بر روی سطح کاتالیست به شکل $Cr(OH)_3$ و پوشاندن سایت‌های فعال آن می‌باشد [۲۲-۲۱]. Farzana و همکارش نیز در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که راندمان احیای فتوکاتالیستی کروم (VI)، در pH ۲ بیشترین مقدار را داشته است و با افزایش pH سیر آن کاهشی بوده و در pHهای قلیایی به کمترین مقدار رسیده است و دلیل آن را اثر pH بر بار سطحی کاتالیست و در نتیجه کاهش نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین کاتالیست و یون‌های کرومات موجود در محلول بیان کرده‌اند [۱۹]. این نتایج همچنین با نتایج مطالعه انجام‌شده توسط Machado و همکاران مطابقت دارد [۲۳].

تعیین حداقل مقدار کاتالیست موردنیاز، به‌منظور رسیدن به حداکثر راندمان حذف یک آلاینده، در مورد واکنش‌های فتوکاتالیستی ضروری است. با توجه به نتایج ارائه‌شده در بالا، تغییرات مقدار نانوکاتالیست تأثیر بسیار زیادی بر راندمان دارد به‌طوری‌که با افزایش دوز نانوکاتالیست از ۰/۱۲۵ به ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر، راندمان حذف ۱۰۰ درصد در مدت‌زمان ۱۵ دقیقه حاصل شده است که نشان‌دهنده کارآمدی و اثر قابل‌توجه نانوذرات سبز آهن در کارایی فرایند احیای فتوکاتالیستی کروم (VI) است.

این نتایج را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که افزایش مقدار کاتالیست موجب افزایش تعداد الکترون‌های تولیدشده می‌گردد و در نتیجه سطح تماس آلاینده با الکترون‌های تولیدشده افزایش می‌یابد و تعداد بیشتری از کروم شش‌ظرفیتی به کروم سه‌ظرفیتی احیا می‌گردد که

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

نتیجه آن، افزایش راندمان فرایند فتوکاتالیستی است [۲۲]. Valari و همکاران نیز در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که با افزایش دوز کاتالیست TiO_2-P25 از ۰/۵ تا ۴ گرم بر لیتر، راندمان حذف کروم (VI) نیز از ۳۶ درصد به ۱۰۰ درصد در مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه رسیده است و دلیل آن را افزایش تعداد سایت‌های فعال کاتالیست هم‌زمان با افزایش غلظت آن بیان کرده‌اند [۲۱]؛ با این تفاوت که در این مطالعه مقدار راندمان ۱۰۰ درصد در دوز ۴ گرم اتفاق افتاده است ولی در مطالعه حاضر استفاده از نانوکاتالیست سنتزشده به روش سبز در فرایند فتوکاتالیستی غلظت کاتالیست را به حداقل رسانده و راندمان ۱۰۰ درصد تنها با مصرف ۰/۳۷۵ گرم کاتالیست نانوذره سبز حاصل گردیده است.

Farzana و همکارش در مطالعه خود به بررسی اثر تغییرات دوز کاتالیست TiO_2 آغشته‌شده به دانه‌های کیتوزان، بر روند احیای کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت‌زمان ۶۰ دقیقه پرداختند و نتایج نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیست تا مقدار مشخص، راندمان نیز افزایش می‌یابد و پس‌ازآن، افزایش غلظت کاتالیست تأثیر قابل‌توجهی بر افزایش راندمان نداشته است [۱۹]. اما در مطالعه حاضر، افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۱۲۵ به ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر اثر قابل‌توجهی بر راندمان حذف داشت؛ به‌طوری‌که با رسیدن غلظت کاتالیست به ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر، کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت‌زمان ۱۵ دقیقه به‌طور کامل حذف گردیده است که این نشان‌دهنده قابلیت بالای نانوذرات سبز آهن در احیای کروم شش‌ظرفیتی است.

با توجه به نمودار ۳ مشاهده گردید که افزایش زمان تماس منجر به افزایش راندمان می‌گردد و بعد از گذشت زمان ۱۵ دقیقه، احیای ۱۰۰ درصد کروم (VI) حاصل گردید که دلیل آن می‌تواند مربوط به افزایش تعداد الکترون‌های تولیدشده، هم‌زمان با افزایش زمان تماس نور با سطح کاتالیست و در نتیجه افزایش سرعت احیای کروم (VI) باشد [۲۴]. Das و همکاران در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که با افزایش زمان تابش نور به بیشتر از ۴ ساعت راندمان احیای فتوکاتالیستی کروم (VI) نیز افزایش یافته است و نهایتاً به مقدار ثابتی رسیده است و با مطالعه حاضر همخوانی دارد [۲۴]. Valari و همکاران در مطالعه خود موفق به حذف ۱۰۰ درصد کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، در مدت‌زمان ۱۲۰ دقیقه توسط کاتالیست مورداستفاده، گردیده‌اند [۲۱]، با این تفاوت که در مطالعه اخیر راندمان حذف کروم (VI) در مدت‌زمان کمتری به ۱۰۰ درصد رسیده و افزایش زمان تماس، اثر قابل‌توجهی در افزایش راندمان داشته است و با افزایش زمان از ۲ به ۱۵ دقیقه راندمان حذف کروم (VI) از ۴۷ درصد به ۱۰۰ درصد رسیده است. نتایج مربوط به سینتیک واکنش هم نشان‌دهنده تبعیت واکنش از معادله سینتیک درجه دوم با ثابت سرعت ۰/۳۲ و ضریب تعیین ۰/۹۹ است که این خود مؤید سرعت بالای تغییرات غلظت کروم (VI) به ازای تغییرات زمان می‌باشد.

بررسی اثر غلظت کروم شش‌ظرفیتی بر راندمان حذف فتوکاتالیستی آن، نشان داد که با افزایش غلظت کروم شش‌ظرفیتی در شرایطی که دیگر پارامترها از قبیل دوز کاتالیست و زمان واکنش ثابت است راندمان احیا نیز

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

کاهش می‌یابد؛ به‌طوری‌که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان ۱۰۰ درصد است و با رسیدن غلظت به ۲۰۰ راندمان به ۲۸/۹۴ درصد کاهش می‌یابد که این می‌تواند این‌گونه توجیه شود که افزایش غلظت آلاینده در شرایطی که مقدار نانوکاتالیست و در نتیجه تعداد سایت‌های فعال سطح آن ثابت باشد، باعث می‌شود که الکترون‌های تولیدشده برای احیای کروم (VI) کافی نبوده و در نتیجه کارایی فرایند کاهش یابد [۲۴].

نتایج این مطالعه با نتایج حاصله از مطالعه Wu و همکاران مطابقت دارد؛ آنها در مطالعه خود به این نتیجه دست یافتند که با افزایش غلظت کروم (VI) از ۱۰ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان احیای کروم به ترتیب از ۱۰۰ درصد به ۸۶ درصد در مدت‌زمان ۶۰ دقیقه کاهش یافته است و دلیل آن را مربوط به کاهش سایت‌های فعال کاتالیست، به دلیل افزایش غلظت آلاینده، دانسته‌اند [۲۵]. Sun و همکاران نیز در مطالعه خود ذکر کردند که راندمان احیای فتوکاتالیستی کروم (VI) به‌طور قابل‌توجهی به غلظت ورودی آن بستگی دارد؛ آنها در مطالعه خود به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت کروم (VI) از ۱۰ به ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف نیز به‌تدریج کاهش می‌یابد [۲۶]. به‌منظور مقایسه بهتر اثر غلظت اولیه کروم بر کارایی فرایند، نیاز است راندمان فرایند در غلظت‌های مختلف و در زمان‌های مختلف، اندازه‌گیری گردد. Shaban در مطالعه خود به این نتیجه رسید که زمان موردنیاز برای حذف کامل کروم (VI) با افزایش غلظت اولیه آن افزایش می‌یابد و آن را طبق قانون بیر- لامبرت این‌گونه توجیه کرد که با افزایش غلظت، تعداد فوتون‌هایی که به سطح کاتالیست برخورد می‌کنند کاهش می‌یابد و در نتیجه، مدت‌زمان بیشتری لازم است تا احیا کامل کروم (VI) انجام گیرد. بنابراین، به‌منظور بررسی بهتر رفتار سیستم در غلظت‌های مختلف کروم (VI)، اندازه‌گیری راندمان فرایند در زمان‌های مختلف ضرورت دارد [۲۲].

نتیجه‌گیری

به‌طورکلی نتایج نشان داد که سنتز نانوذرات سبز آهن به کمک برگ درخت زرشک موفقیت‌آمیز بوده است و کاربرد این نانوذرات به‌عنوان کاتالیست، در فرایند فتوکاتالیستی، بازده مؤثری در احیای کروم شش‌ظرفیتی دارد؛ به‌طوری‌که این کاتالیست با دوز ۰/۳۷۵ گرم بر لیتر موفق به احیای ۱۰۰ درصد کروم (VI) با غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت‌زمان ۱۵ دقیقه گردید.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان‌نامه‌ای با عنوان «بررسی کارایی ذرات نانو سبز آهن در فرایند فتوکاتالیستی حذف کروم (VI) از فاضلاب» در مقطع کارشناسی ارشد است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران اجرا شده است. بر خود لازم می‌دانیم از همکاری دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، دانشکده بهداشت و آزمایشگاه آب و فاضلاب این دانشکده که انجام آزمایش‌های مربوط به این کار تحقیقاتی در این محل انجام گردید، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشیم.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

References

[1] Yu R-F, Chi F-H, Cheng W-P, Chang J-C. Application of pH, ORP, and DO monitoring to evaluate chromium (VI) removal from wastewater by the nanoscale zero-valent iron (nZVI) process. *Chem Eng J* 2014; 255: 568-76.

[2] Doke SM, Yadav GD. Process efficacy and novelty of titania membrane prepared by polymeric sol–gel method in removal of chromium (VI) by surfactant enhanced microfiltration. *Chem Eng J* 2014; 255: 483-91.

[3] Ngah WW, Hanafiah MAKM. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technol* 2008; 99(10): 3935-48.

[4] Dozzi MV, Saccomanni A, Selli E. Cr (VI) photocatalytic reduction: effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO 2. *J Hazard Mater* 2012; 21: 188-95.

[5] Hashemzadeh F, Gaffarinejad A, Rahimi R. Porous p-NiO/n-Nb 2 O 5 nanocomposites prepared by an EISA route with enhanced photocatalytic activity in simultaneous Cr (VI) reduction and methyl orange decolorization under visible light irradiation. *J Hazard Mater* 2015; 286: 64-74.

[6] Devi LG, Kavitha R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Appl Catal B-Environ* 2013; 140: 559-87.

[7] Dayan A, Paine A. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000. *Hum Exp Toxicol* 2001; 20 (9): 439-51.

[8] Owlad M, Aroua MK, Daud WAW, Baroutian S. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: a review. *Water Air Soil Poll* 2009; 200(1-4): 59-77.

[9] Wei S, Li J, Liu L, Shi J, Shao Z. Photocatalytic effect of iron corrosion products on reduction of hexavalent chromium by organic acids. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2014; 45(5): 2659-63.

[10] Morgada ME, Levy IK, Salomone V, Farías SS, López G, Litter MI. Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Catal Today* 2009; 143(3): 261-8.

[11] Huang L, Weng X, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Green synthesis of iron nanoparticles by

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]
[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

various tea extracts: comparative study of the reactivity. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2014; 130: 295-301.

[12] Prasad KS, Gandhi P, Selvaraj K. Synthesis of green nano iron particles (GnIP) and their application in adsorptive removal of As (III) and As (V) from aqueous solution. *Appl Surf Sci* 2014; 317: 1052-9.

[13] Machado S, Pinto S, Grosso J, Nouws H, Albergaria JT, Delerue-Matos C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci Total Environ* 2013; 445: 1-8.

[14] Weng X, Huang L, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Ind Crops Prod* 2013; 51: 342-7.

[15] Pourmortazavi SM, Taghdiri M, Makari V, Rahimi-Nasrabadi M. Procedure optimization for green synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of Eucalyptus oleosa. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2015; 136: 1249-54.

[16] Kumar KP, Paul W, Sharma CP. Green synthesis of gold nanoparticles with Zingiber officinale extract: characterization and blood compatibility. *Process Biochem* 2011; 46(10): 2007-13.

[17] Shahwan T, Sirriah SA, Nairat M, Boyacı E, Eroğlu AE, Scott TB, et al. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem Eng J* 2011; 172(1): 258-66.

[18] Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, Abdoallahzadeh H, Nasiri F, Khosravi R. A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Adv Powder Technol* 2016. in press

[19] Farzana MH, Meenakshi S. Photocatalytic aptitude of titanium dioxide impregnated chitosan beads for the reduction of Cr (VI). *Int J Biol Macromol* 2015; 72: 1265-71.

[20] Association APH, Association AWW, Federation WPC, Federation WE. Standard methods for the examination of water and wastewater: American Public Health Association. 1915.

[21] Valari M, Antoniadis A, Mantzavinos D, Poulios I. Photocatalytic reduction of Cr (VI) over titania suspensions. *Catal Today* 2015; 252: 190-4.

[22] Shaban YA. Effective photocatalytic reduction of Cr (VI) by carbon modified (CM)-n-TiO2 nanoparticles under solar irradiation. *WJNSE* 2013; 03(04): 154-160

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

[23] Machado TC, Lansarin MA, Matte N. Reduction of hexavalent chromium: photocatalysis and photochemistry and their application in wastewater remediation. *Water Sci Technol* 2014; 70(1): 55-61.

[24] Das DP, Parida K, De BR. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over titania pillared zirconium phosphate and titanium phosphate under solar radiation. *J Mol Catal A Chem* 2006; 245(1): 217-24.

[25] Wu Q, Zhao J, Qin G, Wang C, Tong X, Xue S. Photocatalytic reduction of Cr (VI) with TiO 2 film under visible light. *Appl Catal B-Environ* 2013; 142: 142-8.

[26] Sun Q, Li H, Zheng S, Sun Z. Characterizations of nano-TiO 2/diatomite composites and their photocatalytic reduction of aqueous Cr (VI). *Appl Surf Sci* 2014; 311: 369-76.

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]

Investigation of Photocatalytic Reduction of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Using Green Iron Nanoparticles:A Laboratory Study

Z. Samadi[1], R. Khosravi[2], R. Nabizadeh[3], M. Alimohmmadi[4], K. Yaghmaeian[5]

Received: 16/07/2016 Sent for Revision: 14/11/2016 Received Revised Manuscript: 19/02/2017 Accepted: 22/02/2017

Background and Objective: Hexavalent chromium (Cr (VI)) is a highly toxic pollutant that isknown as a carcinogen and mutagen agent to humans. Photocatalytic reduction is one of the known ways to remove these contaminants. Therefore, the aim of this study was to investigate the catalytic effect of green iron nanoparticles, as eco-friendly materials, on photocatalytic reduction of Cr (VI) from wastewater.

Materials and Methods: This is a laboratory study that has been done using a batch reactor with a 400 ml useful volume and medium pressure UVC lamp. Iron nanoparticles were synthesized using barberry leaf extract and iron chloride, then their performanceswere investigated in photocatalytic reduction process of hexavalent chromium. In this study the effect of different parameters such as pH (2-10), catalyst dosage (0-0.375g/l), reaction time (2-15min),and initial Cr (VI) concentration (10-200 mg/l) were investigated. The size of the green iron nanoparticles were determined by Transmission Electron Microscope (TEM) analysis. Data Analysis was performed by Excel software.

Results: TEM analysis showed that the production of green nanoparticles of iron has been successful and their size was from 20 to 40 nm. The optimum pH equaled 2. The best conditions for the process obtained in initial chromium concentration of 50 mg/l, catalyst dose of 0.375 g/l, and contact time of 15 minutes and removal efficiency of 100% was reported in this condition. Photocatalytic reaction kinetics followed the second order kinetic equation.

Conclusion: The results showed that green iron nanoparticles are efficient catalysts in the process of photocatalytic reduction of Cr (VI) from Synthetic wastewater.

Key words: Photocatalytic reduction, Hexavalent chromium, Green iron nanoparticles, Aqueous solutions

Funding: This study was funded by Tehran University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethical Committee of Tehran University of Medical Sciences, approved the study.

How to cite this article: Samadi Z, Khosravi R, Nabizadeh R, Alimohmmadi M, Yaghmaeian K. Investigation of Photocatalytic Reduction of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Using Green Iron Nanoparticles: A Laboratory Study. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2017; 15(10): 1133-46. [Farsi]

1- MSc Student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Instructor, Member of Family Health and Environment Research Center, Dept. of Environmental Health Engineering, School of public Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

3- Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4- Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

5- Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of public Health, Tehran University of Medical Sciences, Center for Water Quality Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran (Corresponding Author) Tel: (021) 88954914, Fax: (021) 88950188, E-Mail: kyaghmaeian@gmail.com

[Downloaded from journal.rums.ac.ir on 2024-03-28]

[DOR: 20.1001.1.17353165.1395.15.12.2.9]