Original article

Application of Modified Red Mud for Adsorption of Acid Orange 7 (AO7) Dye from Aqueous Solution: Isotherms, Kinetics Studies

Zazouli MA[1]
Belarek D [2*]
Mahdavi Y [2]

1- Associate Professor, Faculty Member, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
2- Department of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
3- MSc Student, Department of Environmental Health, Student Research Committee, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

***Corresponding author:** Davod Belarek, Department of Environmental Health Engineering, Health Promotion Research Center, School of Public Health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

Email: Dbalarak2@gmail.com

Received: 10 February 2015
Accepted: 30 July 2015

ABSTRACT

Introduction and purpose: One of the problems concerning industrial effluent, particularly those of textile industries, is the existence of dye. Therefore, it is mandatory to treat these effluents before being discharged to the environment. This study aims to evaluate the adsorption rate of acid orange (AO7) from aqueous solution by activated red mud.

Methods: In this empirical laboratory study, we used red mud as an absorbent to remove acid orange 7 dye. The effect of various parameters on performance of absorbent was investigated, and the isotherms and kinetics of adsorption were determined. The dye concentration was measured at wavelength of 452 nm by a spectrophotometer.

Results: Red mud surface area was 30 mg/g, and dye removal was the highest at a solution pH of 3 and an absorbent powder dose of 12 g/L. The AO7 removal percentage decreased by 43% in a 60-minute contact time, while the dye concentration increased from 10 mg/L to 100 mg/L. The absorption study highly correlated with the Langmuir isotherm and the second order kinetic models.

Conclusion: The results of this study showed that red mud has a good ability to absorb dye and can be used as an efficient and cost-effective absorbent for treating textile industry effluent.

Keywords: Absorption, Acid orange 7, Red mud, Textile wastewater

▶ **Citation**: Zazouli MA, Belarek D, Mahdavi Y. Application of Modified Red Mud for Adsorption of Acid Orange 7 (AO7) Dye from Aqueous Solution: Isotherms, Kinetics Studies. Journal of Health Research in Community. Summer 2015;1(2): 1-11.

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

مقاله پژوهشی

کاربرد گل قرمز فعال شده برای جذب رنگ زای اسید اورنج ۷ از محلول های آبی: مطالعات ایزوترمی، سینتیکی

محمد علی زززولی[۱]
داود بلارک[۲*]
یوسف مهدوی[۲]

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

* نویسنده مسئول: داوود بلارک، دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی مازندران

Email: Dbalarak2@gmail.com

تاریخ دریافت:۱۳۹۳/۱۱/۲۱
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۵/۸

چکیده

مقدمه و هدف: یکی از مشکلات پساب‌های صنعتی از جمله نساجی، وجود رنگ می‌باشد. بنابراین لازم است این گونه پساب‌ها، قبل از تخلیه به محیط تصفیه شوند. لذا هدف از این تحقیق بررسی جذب رنگ اسید اورنج ۷ از محیط‌های آبی با استفاده ازگل قرمزفعال شده می‌باشد.

روش کار: این مطالعه از نوع مطالعه تجربی- آزمایشگاهی است. از گل قرمز به عنوان جاذب جهت حذف رنگ اسید اورنج ۷ استفاده شده است. در این مطالعه تأثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد جاذب بررسی شد و ایزوترم و سنتیک‌های جذب تعیین و غلظت رنگ به روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۴۵۲ نانومتر اندازه‌گیری گردید.

یافته‌ها: سطح ویژۀ جاذب، ۳۰ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد. حداکثر حذف رنگ در PH برابر با ۳ و دز جاذب ۱۲ گرم در لیتر بوده که با افزایش غلظت رنگ از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف رنگ در زمان تماس ۶۰ دقیقه از حدود ۹۸ درصد به ۵۵ درصد کاهش یافته است. نتایج مطالعه، جذب بیشترین همبستگی را با مدل لانگمیر و سینتیک درجه دو نشان داده است.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان می دهد گل قرمز قابلیت خوبی در جذب رنگ دارد و می‌تواند از آن به عنوان یک جاذب مؤثر و ارزان قیمت، جهت تصفیۀ پساب صنایع نساجی استفاده کرد.

کلمات کلیدی: گل قرمز، رنگ اسید اورنج ۷، پساب نساجی، جذب سطحی

◄ **استناد:** زززولی، محمدعلی؛ بلارک، داوود؛ مهدوی، یوسف.کاربرد گل قرمز فعال شده برای جذب رنگ زای اسید اورنج ۷ از محلول های آبی: مطالعات ایزوترمی، سینتیکی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، تابستان ۱۳۹۴؛۱(۲): ۱۱-۱.

مقدمه

رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج ۳۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر جذب می‌کنند [۱]. بر اساس ساختار شیمیایی یا کروموفور، رنگ ها به ۳۰ -۲۰ گروه تقسیم می‌شوند [۲]. مهمترین گروه رنگ ها، گروه های آزو، آنتراکوینن، فتالوسیانینو تری‌آریلن اتان، اسیدی و بازی هستند [۳]. در حال حاضر، حدود ۱۰۰ هزار نوع رنگ مختلف در سراسر دنیا تولید می‌شود که میزان تولید سالیانۀ آن حدود ۷۰۰ هزار تا ۱ میلیون تن می‌باشد [۴].

صنایع نساجی یکی از بزرگترین واحدهای تولید کنندۀ رنگ

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]
[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

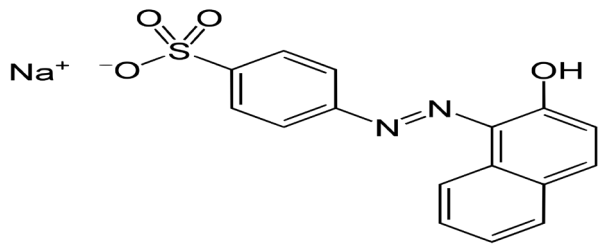
هستند [۵]. طبق تحقیقات صورت گرفته، حدود ۵۰ درصد از رنگ های مصرفی در صنایع تبدیل به فاضلاب می‌شود [۶]. غلظت رنگ ها در خروجی پساب صنایع حدود ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد [۷]. رنگ‌های آزو از پر مصرف ترین رنگ ها در صنایع نساجی به شمار رفته و معمولاً جهت رنگ آمیزی نخ، پشم و الیاف پلی آمید به کار می‌روند [۸]. مواد رنگ‌زا، عمدتاً دارای یک یا چند حلقه بنزنی بوده که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه شدن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می‌توانند صدمات جبران ناپذیری به محیط زیست وارد کنند؛ بنابراین لازم است این گونه پساب‌ها پیش از تخلیه در محیط زیست، با استفاده از روش های مناسب تصفیه شوند [۹].

تاکنون روش‌های مختلفی از جمله روش‌های بیولوژیک، فرایندهای غشایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و سایر روش‌ها، جهت تصفیهٔ این نوع پساب‌ها به کار رفته است [۱۰]. حلالیت بالای رنگ‌ها در محیط آبی، امکان حذف آنها را با فرایندهای متداولی چون انعقاد و ته نشینی مشکل می‌کند [۱۱]. اکثر مطالعاتی که در زمینهٔ حذف رنگ صورت گرفته، بر پایهٔ فرایندهای اکسیداسیون پیشرفت های است که علیرغم درصد بالای حذف رنگ در این فرآیندها، تشکیل محصولات جانبی و هزینهٔ آنها مشکلی بزرگ محسوب می‌گردد [۱۲]. جذب سطحی نیز یکی از معمول ترین روش های حذف رنگ است و اغلب، جاذب مورد استفاده در آن، کربن فعال می‌باشد [۱۳] که بسیار گران قیمت بوده و کاربرد آن نیاز به نیروی متخصص دارد [۱۴]. بنابراین استفاده از جاذب های ارزان قیمت و طبیعی به جای کربن فعال تجاری، با عنایت محققان مواجه شده است. امروزه، برخی محققان از جاذب‌های طبیعی از جمله چیتسون، بیومس آزولا، خاکستر فرار، هسته هلو و زیتون و زغال چوب جهت حذف آلاینده های آلی و غیرآلی استفاده می کنند [۱۵، ۱۶].

یکی از جاذب‌های ارزان قیمت که درتصفیهٔ انواع پساب‌ها مورد توجه قرارگرفته است گل قرمز می‌باشد. گل قرمز مهمترین مادهٔ زائد فرآیند بایر (Bayer) طی تهیهٔ آلومینا می‌باشد [۱۷]. سنگ بوکسیت دارای مقدار زیادی هیدروکسید آلومینیوم است؛ لذا طی فرایند بایر، از آن در تولید آلومینا (AL_2O_3) استفاده می‌شود [۱۸]. این فرآیند بر مبنای واکنش هیدروکسید سدیم، تحت گرما و فشار بابوکسیت است که مادهٔ زائد حاصل از این واکنش، گل قرمز می‌باشد [۱۹]. گل قرمز مخلوطی از اکسید و هیدروکسیدهای مختلف است [۲۰]. طی مطالعات انجام شده، تخمین زده شده است که تولید یک تن آلومینا باعث تولید۱ تا ۲ تن گل قرمزخواهد شد [۲۱،۲۲]. با عنایت به فراوانی مواد طبیعی، مطالعات گوناگونی در زمینهٔ حذف آلاینده‌های آلی و غیرآلی انجام شده است که در این زمینه می‌توان به حذف فلزات سنگین [۲۳]، ترکیبات آلی چون رنگ [۸،۲۴] و ترکیبات فنل [۲۵] اشاره کرد. با توجه به بررسی منابع علمی مشخص شده که تاکنون در زمینهٔ جذب اسید اورنج ۷ با بهره گیری از مواد طبیعی مطالعه‌ای صورت نگرفته است. بنابراین هدف اصلی این تحقیق بررسی زمان تماس، PH، غلظت اولیه اسید اورنج ۷، دز جاذب بر روی کارایی حذف اسید اورنج ۷ و تعیین بهترین مدل ایزوترمی و سنتیکی جذب سطحی بوده است.

روش کار

مشخصات رنگ: رنگ اسید اورنج ۷ با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ از نوع رنگهای آزو و با درجه خلوص ۹۹ درصد و وزن مولکولی ۳۵۰/۳۲ گرم در مول می‌باشد؛ ساختار



شکل ۱: ساختارشیمیایی رنگ اسید اورنج ۷

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

جدول ۱: معادلات ایزوترمی [۳۱،۳۲]

مدل	معادله
لانگمیر	$\frac{ce}{qe}=\frac{1}{qm\,KL}+\frac{ce}{qm}$
مدل فروندلیخ	$\text{Log } q_e=\frac{1}{n}\log Ce + \log K_F$
مدل تکمین	$q_e=B_1 ln\,(k_t) + B_1 ln\,(c_e)$
مدل بت	$\frac{c_e}{(c_i-c_q)q}=\frac{1}{A(q_m)}+\frac{A-1}{Aq_m}$

جدول ۲: معادلات و فرم خطی سینتیک‌های مورد بررسی [۳۳،۳۴]

نوع سینتیک	معادله	فرم خطی
درجه اول کاذب	$\frac{dq_t}{d_t}=k_1\,(q_e-q_t)$	$\text{Log}\,(q_e-q)=\log q_e-\frac{k1t}{2.3}$
درجه دوم	$\frac{dq_t}{d_t}=k_2\,(q_e-q_t)^2$	$\frac{t}{q}=\frac{1}{k_2 qe^2}+\frac{t}{qe}$
ایلوویچ	$\frac{dq_t}{d_t}=\alpha\exp(-\beta q_t)$	$q_e=(\frac{1}{\beta})\ln(\alpha\beta)+(\frac{1}{\beta})\,\text{lnt}$
پخش بین ذره ای	----------	$q_t=k_{dif}\,t^{0.5}+c$

اسید اورنج ۷ در شکل ۱ مشاهده می شود [۲۶]. این رنگ از شرکت الوان ثابت تهیه شده است.

روش آماده سازی جاذب: ابتدا گل قرمز از شرکت آلومینیوم تبریز تهیه شد؛ سپس جهت فعالسازی آن، به ازای هر ۱۰ گرم گل قرمز از ۲۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۱ نرمال به مدت ۲۴ ساعت استفاده گردید؛ جهت از بین بردن اسید، با آب مقطر دو بار تقطیر و سه بار شسته شد و در نهایت در دمای ۱۰۳ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت خشک شد. پس از این مرحله، گل قرمز به دست آمده، در هاون آسیاب گردید و با استفاده از الک ۳۰ مش جدا و آماده جهت استفاده شد [۸].

مشخصات جاذب: سطح ویژه و حجم تخلخل‌های بستهٔ جاذب ها، با کمک آزمایش BET با دستگاه Gemini ۲۳۷۵ شرکت Micromeritics آمریکا و چگالی ذرات با دستگاه پیکنومتر AccuPyc ۱۳۳۰ همان شرکت و در پژوهشگاه مواد

جدول۳: خصوصیات جاذب

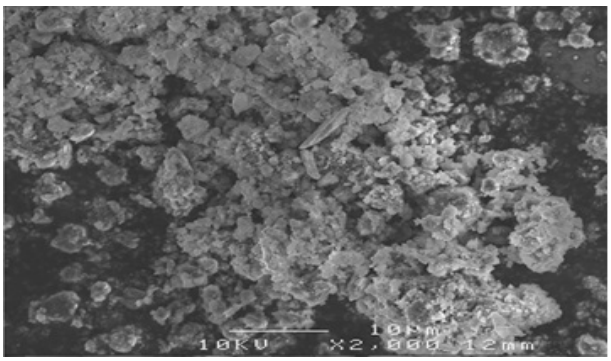
پارامتر	مقدار
سطح ویژه(m^2/g)	۳۰
سطح ویژه تک نقطه ای(m^2/g)	۳۴/۵
چگالی(g/cm^3)	۲/۱۷
رطوبت(٪)	ناچیز
اندازه ذرات(mm)	۱/۲ -۱/۴
حجم تخلخل(cm^3/g)	۰/۲۴۱

و انرژی کرج تعیین شده است. خصوصیات ظاهری گل قرمز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مدل Pilips صورت پذیرفت. روش آنالیز: کلیهٔ غلظت‌های اندازه‌گیری رنگ، مطابق با حداکثر طول موج اندازه گیری شد که با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری DR۲۸۰۰ جهت رنگ اسید اورنج ۷، ۴۵۲ نانومتر به دست آمد [۲۷]. برای تنظیم PH از محلول یک دهم نرمال HCl یا NaOH استفاده شده است.

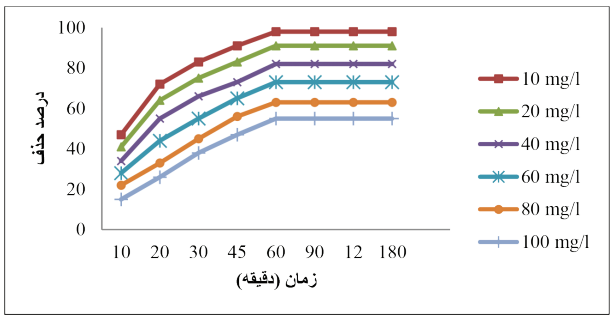
آزمایشات جذب در ستون ناپیوسته: این مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. مطالعات منابع علمی نشان داده است که مهمترین متغیرهای مؤثر بر جذب، شامل محلول، دز جاذب، زمان تماس و غلظت رنگ می‌باشد [۲۸]. غلظت‌های اولیهٔ رنگ، ۱۰۰-۱۰ میلی گرم در لیتر انتخاب شده است. اثر PH در گسترهٔ ۱۱-۳، زمان ماند ۱۸۰-۱۰دقیقه و دوز جاذب در گسترهٔ ۰/۲ تا ۱/۶ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر - با توجه به مطالعات قبلی- انتخاب شد و در مراحل جداگانه در طول تحقیق بررسی گردید. به منظور تعیین زمان تماس بر میزان ظرفیت جذب، مقدار ۱۲ گرم جاذب در ۱۰۰ میلی‌لیتر، محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر و PH برابر با ۳ مخلوط شد؛ سپس نمونه ها بر روی شیکر گذاشته و سرعت اختلاط آن ۱۸۰ دور در دقیقه تنظیم گردید؛ همچنین در زمان تماس‌های مختلف، نمونه از روی شیکر برداشته و با ۳۶۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ شد. نمونهٔ صاف شده، جهت سنجش مقدار رنگ باقی‌مانده مورد سنجش قرار گرفت. به

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]



شکل ۲: عکس SEM گل قرمز فعال شده



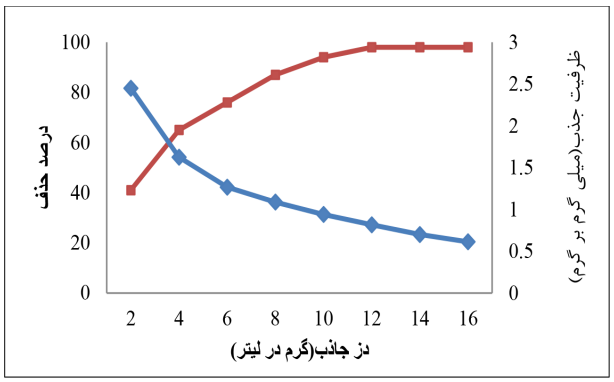
نمودار ۱: تأثیر زمان تماس و غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف (PH=۳ و زمان تماس ۶۰ دقیقه)

منظور تعیین اثر PH در عملکرد جاذب، مقدار ۱۲ گرم جاذب در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول رنگ با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به مدت ۶۰ دقیقه در PH مختلف بر روی شیکر قرار داده شد. جهت بررسی اثر غلظت اولیهٔ رنگ، میزان دز جاذب ۱۲گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر طی مدت ۶۰ دقیقه و در PH برابر با ۳ در تماس با محلول‌های مختلف رنگ قرار گرفت. تمام مراحل آزمایش جهت حصول اطمینان از صحت و دقت نتایج، در دو مرحله انجام شده است. بعد از اتمام آزمایشات برای تمامی داده‌های به دست آمده، سطحی معنی‌دار و ضریب رگرسیون با نرم‌افزار SPSS 18 محاسبه شد.

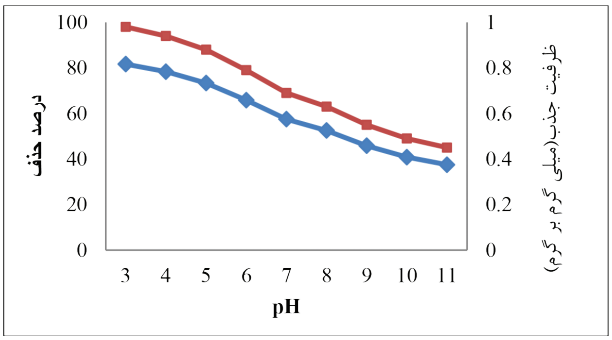
معادلات ایزوترمی: به منظور بررسی اثر جرم مادهٔ جاذب بر حذف رنگ اسید اورنج ۷ در جهت استخراج ایزوترم‌های جذب، بعد از به دست آوردن زمان تعادل از طریق انجام آزمایش سنیتیکی اولیه، امکان انجام آزمایشهای تعادلی عملیات جذب فراهم خواهد شد. داده‌های حاصل از آزمایش‌های تعادلی، معمولاً تحت عنوان ایزوترم‌های جذب شناخته می‌شوند. معادلات مربوط به ایزوترم‌ها در جدول ۱ آمده است. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش های ناپیوسته سنتیک فرآیند جذب، ایزوترم‌های جذب و ظرفیت جذب تعیین گردید. جهت تعیین ظرفیت جذب و راندمان حذف نیز از رابطهٔ زیر استفاده شده است [۲۹، ۳۰].

$$R=\frac{(Co-Ce)\times 100}{Co}$$

$$qe=\frac{(Co-Ce)\times V}{M}$$



نمودار۳: تأثیر دز جاذب بر روی کارایی حذف رنگ اسید اورنج ۷ (غلظت رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، PH=۳ و زمان تماس ۶۰ دقیقه)



نمودار۲ : تأثیر PH بر روی کارایی حذف رنگ اسید اورنج ۷ (غلظت رنگ: ۱۰ میلی گرم در لیتر، دز جاذب ۱۲ گرم در لیتر و زمان اختلاط ۶۰ دقیقه)

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

در این رابطه R راندمان qe ظرفیت جذب بر حسب میلی گرم به ازای هر گرم جاذب، C_i غلظت اولیه رنگ اسید اورنج ۷ برحسب میلی گرم در لیتر، C_e غلظت رنگ اسید اورنج ۷ در زمان t بر حسب میلی گرم در لیتر، M جرم جاذب بر حسب گرم و V حجم نمونه بر حسب لیتر می‌باشد.

یافته‌ها

مشخصات جاذب در جدول ۳ آمده است. گل قرمز فعال شده دارای سطح ویژهٔ ۳۰ متر مربع در هر گرم می‌باشد که این امر نشان می دهد جاذب دارای سطح خوبی برای جذب می‌باشد. حجم کل تخلل جاذب برابر با ۰/۲۴۱ سانتیمتر مکعب بر گرم می‌باشد. میکروگراف SEM بیومس تولیدی در شکل ۲ آمده است؛ مطابق با آن چه که در تصاویر SEM مشخص شده است، جاذب‌های تهیه شده دارای تخلل بسیار بالا و سطح ناهمگن می‌باشند.

تأثیر زمان تماس و تاثیر غلظت اولیهٔ رنگ: تأثیر زمان تماس و غلظت اولیهٔ رنگ بر روی کارایی حذف رنگ در نمودار ۱ نشان داده شده است؛ همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه میزان حذف رنگ افزایش می‌یابد؛ به نحوی که میزان حذف در دقیقهٔ ۱۰ برابر با ۴۷ درصد و در نمونهٔ ۶۰ دقیقه‌ای برابر با ۹۸ درصد می‌باشد؛ ولی با افزایش زمان تماس از ۶۰ دقیقه میزان حذف تقریباً ثابت می‌باشد. از این رو زمان تماس ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه خوانده می‌شود. همچنین با افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی حذف از ۹۸ درصد به ۵۵ درصد کاهش یافت و غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان می دهد که با افزایش یک واحد زمان‌تماس، درصد حذف برای جاذب به اندازه ۰/۰۳۷ افزایش می‌یابد ($p\leq$۰/۰۰۱). همچنین آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان داده است که با افزایش

جدول ۴: پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های ایزوترمی

نوع ایزوترم	پارامتر ایزوترم	غلظت رنگ (میلی‌گرم در لیتر) ۲۰	۴۰
فروندلیچ	N	۲/۸	۳/۱
	K_F(L/ mg)	۱/۳۴	۱/۲۵
	R^2	۰/۹۸۶	۰./۹۷۱
لانگمیر	K_L(l/mg)	۰/۰۱۹	۰/۰۲۵
	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۶
	q_m(mg/g)	۱۴/۲	۲۱/۱
تکمین	K_T(L/g)	۴/۸	۴/۳۵
	B_1	۴/۲	۳/۶
	R^2	۰/۹۴۱	۰/۹۱۸
بت	A	۵۸/۴	۶۴/۴
	R^2	۰/۹۶۴	۰/۹۴۲
	q_m(mg/g)	۲۱/۳	۲۸/۲

جدول۵: نتایج حاصل از بررسی سینتیک‌های مورد مطالعه

نوع سینتیک	پارامتر سینتیک	غلظت رنگ (میلی‌گرم در لیتر) ۲۰	۴۰
درجه اول	K_1(min-1)	۰/۸۳	۰/۷۹
	q_e(mg/g)	۳/۴	۸/۸
	R^2	۰/۹۲۱	۰/۹۵۳
درجه دوم	K_2(g mg -1 min-1)	۰/۰۰۳۷	۰/۰۰۲۹
	q_e(mg/g)	۴/۲۱	۷/۳۸
	R^2	۰/۹۹۹	۰/۹۹۲
ایلوویچ	a (mg/g min)	۳/۲	۵/۱
	β (g/mg)	۰/۲۴	۰/۱۹
	R^2	۰/۹۴	۰/۹۵۶
پخش بین ذره ای	K_{dif}(mg/g $min^{1/2}$)	۰/۷۶	۱/۲۴
	C	۴/۳۵	۷/۶
	R^2	۰/۸۶	۰/۹۱۲

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

یک واحد غلظت رنگ راندمان جذب، به اندازه ۰/۰۱۴ کاهش می‌یابد ($p\leq$۰/۰۰۱).

تأثیر PH: تأثیر PH بر روی کارایی حذف رنگ در نمودار ۲ نشان داده شده است و همان گونه که مشاهده می شود با افزایش PH میزان جذب کاهش می‌یابد و راندمان حذف در PH اسیدی بیشتر می‌باشد. آنالیز داده‌ها با بهره گیری از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان می دهد که با افزایش یک واحد PH درصد به اندازهٔ ۰/۰۲۹ کاهش می‌یابد ($p\leq$۰/۰۰۱).

یرتأثیر دز جاذب: تأثیر غلظت اولیهٔ جاذب بر روی کارایی حذف رنگ در نمودار۳نشان داده شده است و همانطوری که مشاهده می شود با افزایش مقدار جاذب درصد حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد؛ به طوری که در غلظت ۲ گرم در لیتر، میزان حذف ۴۳ درصد بوده است؛ اما در غلظت ۱۲ گرم در لیتر میزان حذف بالای ۹۸ درصد می‌باشد؛ لیکن در غلظت‌های بالای ۱۲ گرم در لیتر میزان حذف به تعادل می‌رسد. با این که با افزایش مقدار جاذب میزان حذف نیز افزایش می‌یابد، ولی میزان رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب (q_e) کاهش پیدا می کند. آنالیز داده‌ها با استفاده از رگرسیون خطی به طور معنی‌داری نشان میدهد که با افزایش یک واحد دز جاذب، درصد حذف به اندازه ۰/۰۲۴ افزایش می‌یابد ($p\leq$ ۰/۰۰۱).

ایزوترم جذب: با توجه به اینکه زمان تماس بهینه جهت جاذب گل قرمز ۶۰ دقیقه می‌باشد، برای بررسی ایزوترم جذب، مدت زمان ۶۰ دقیقه انتخاب شد. برای انجام آزمایش ایزوترمی و سنتیکی، غلظت اولیهٔ رنگ ۲۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر در PH = ۳ در نظر گرفته شد. همان گونه که در جدول ۴ و ۵ مشاهده می شود، بهترین ایزوترم جهت جذب رنگ اسید اورنج ۷، لانگمیر و بهترین سنتیک برای تعیین سرعت واکنش، سنتیک واکنش درجه ۲ می‌باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

درسالهای اخیر، روش جذب سطحی ترکیبات آلی به شکلی گسترده مطالعه شده است. در این پژوهش، کارآیی جذب رنگ اسید اورنج ۷ توسط جاذب گل قرمزِ فعال شده بررسی و ارزیابی گردید. نتایج آزمایش SEM بیانگر این است که ذرات جاذب، دارای ساختار غیر متبلور بوده و دارای خلل و فرج و سطوح مناسب برای جذب است؛ به عبارت دیگر سطح جاذب ناهمگن می‌باشد و با مطالعهٔ صورت گرفته دربارهٔ گل قرمز کاملاً مطابقت دارد [۲۵]. تحقیقات مشابه ثابت کرده‌اند که ساختار ناهمگن باعث افزایش سطح تماس و افزایش میزان جذب ترکیب آلی می‌شود [۵].

یکی از مهمترین پارامترها جهت تناسب جاذب برای آزمایش جذب سطحی، سطح ویژهٔ آن می‌باشد؛ در واقع به هر اندازه جذب سطحی بیشتر باشد، به همان میزان نیز جذب آلاینده بیشتر خواهد بود؛ دلیل این امر افزایش سطح تماس جاذب با آلاینده می‌باشد [۲۵].

نتایج حاصل از مطالعه نشان می دهد که سطح مؤثر گل قرمز برای جذب، ۳۰ متر مربع به ازای هر گرم است. قابل ذکر است که برای یک جاذب، این میزانِ سطح برای جذب خوب می‌باشد؛ این نتیجه با مطالعهٔ شکوهی و ززولی در مورد گل قرمز مطابقت داشته است. ایشان میزان سطح مؤثر را ۳۲ متر مربع به ازای هر گرم بیان کرده‌اند [۲۱،۳۵]؛ لیکن با مطالعهٔ لی‌یو که سطح مؤثر جاذب را ۱۴ تا ۲۰ متر مربع به دست آورده اختلاف دارد [۲۰]؛ این اختلاف بین سطح جذب دو مطالعه، به نوع گل قرمز، ساختار و مکان برداشت جاذب مربوط می شود؛ به نحوی که بیشتر مطالعاتی که در کشورمان صورت گرفته، میزان سطح جذب را بین ۲۸ تا ۳۲ ذکر کرده‌اند [۲۱،۳۶] ولی در مطالعات دیگر، سطح جذب گل قرمز بین ۱۰ تا ۵۵ متغیر می‌باشد [۱۵،۲۰].

گل قرمز فعال شده با جاذب‌هایی مثل عدسک آبی و آزولا، دارای سطح ویژهٔ برابر و دارای سطح ویژهٔ بالاتری نسبت به پوست بادام و گردو می‌باشد [۳۷]. این جاذب به دلیل اندازهٔ کوچک، سطح مقطع زیاد، شکل ناهمگن، واکنش پذیری بسیار زیاد و عملکرد قابل توجه به عنوان جاذب در حذف آلاینده‌های آلی از محلول های آبی شناخته می‌شود [۲۱]. گل قرمز معمولاً حاوی

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

مواد باقیماندهٔ زیادی از بوکسیت مثل: گوتیت (a-FeOOH) و بویمیت (C- AlOOH) می‌باشد که به عنوان گروه عاملی عمل می کنند [۱۷]. رنگ های آزو دارای باند (N=N) است که جهت رنگ‌زدایی، مولکول های رنگ با الکترون هایی که گل قرمز آزاد کرده است شکسته می‌شود [۲۱].

در خصوص اثر زمان تماس، مطالعه‌ها نشان داده‌اند که جذب رنگ در مراحل اولیهٔ زمان آزمایش، سریع و در نزدیکی حالت تعادل، کُند می‌شود. مبرهن است که در مراحل اولیه، تعداد زیادی از مکان‌های سطحیِ خالی جهت جذب سطحی در دسترس است و با گذشت زمان، اشغال مکان های سطحیِ خالی باقی مانده مشکل می‌شود؛ زیرا بین مولکول‌های رنگی که روی سطح جامد جذب شده و مولکول‌هایی که در حالت محلول قرار دارند، دافعه به وجود می‌آید. در مطالعه زرولی و همکاران که در زمینهٔ حذف رنگ راکتیو انجام شده است، زمان تماس بهینه ۶۰ دقیقه به دست آمده است که با پژوهش حاضر همخوانی دارد [۳۴]. در مطالعهٔ حذف رنگ با جاذب‌های مختلف، می‌توان این گونه ارزیابی کرد که هر چه سطح ویژهٔ جاذب بیشتر باشد، مکانِ در دسترس برای جذب بیشتر است؛ از این رو زمان تماس بهینه در مدت کمتری حاصل می‌شود و با کاهش سطح، به همان اندازه نیز رسیدن به زمان تعادل زمان بر خواهد بود [۳۸، ۳۴].

PH یک فاکتور اصلی در حذف آلاینده با روش جذب می‌باشد و می‌تواند در یونیزاسیون آلاینده‌ها وهمچنین سطح جاذب تأثیر بگذارد. راندمان حذف در PH اسیدی بیشترین مقدار می‌باشد و با افزایشPH کاهش می‌یابد. طبق این نتایج به نظر می رسد که PH می‌تواند هم بر بار سطحی جاذب و هم بر میزان یونیزاسیون رنگ در آب تأثیر بگذارد. در PH های کمتر از ۳، سطح جاذب بار مثبت سطح جاذب را احاطه می کند و یک کشش اساسی با یون‌های آلاینده اتفاق می‌افتد؛ بنابراین مکانیسم واکنش سطحی کمپکسی بین بارهای مثبت جاذب و یون‌های منفی رنگ اتفاق می‌افتد. در حقیقت این امر توانایی رقابت بین یون‌های OH^- در رنگ را با محل های در دسترس و فعال در سطح جاذب نشان می‌دهد [۲۱،۲۵]. همچنین مطالعات قبلی نشان داده است که PH_{zpc} گل قرمز برابر با ۶ می باشد [۲۵] و در PH بالاتر از PH_{zpc}، بار الکتریکی غالب در سطح جاذب‌ها، به صورت بار منفی می باشد؛ با عنایت به این که بار سطحی رنگ اسید اورنج ۷ در PH بالاتر از ۶، منفی است، با افزایش PH تعداد بارهای منفی افزایش و نیروی جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش می‌یابد.

در غلظت‌های پایین رنگ، میزان حذف بیشتر است و با افزایش غلظت اولیهٔ رنگ، کارایی حذف رنگ کاهش یافته که تقریباً میزان کاهش نیز از شیب ملایمی برخوردار بوده است. دلیل این امر این است که جاذب ها دارای محل‌های جذب محدودی هستند که با افزایش غلظت آلاینده، ظرفیت آنها سریعتر اشباع شده و راندمان حذف کاهش خواهد یافت. نتایج مطالعهٔ حاضر با مطالعات وانگ و تور دربارهٔ حذف رنگ کاملاً همخوانی دارد [۳،۱۵]. همچنین کاهش نسبت باقی ماندهٔ رنگ به غلظت اولیهٔ رنگ، با افزایش غلظت اولیهٔ رنگ را می‌توان به دلیل افزایش نیروی رانش در اثر افزایش غلظت اولیهٔ رنگ دانست؛ زیرا بین مولکول های رنگ دافعه ایجاد شده و از جذب رنگ روی جاذب جلوگیری می‌شود [۵].

با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه، با افزایش دز جاذب، ظرفیت جذب کاهش و راندمان حذف افزایش یافته است. دلیل افزایش راندمان حذف با افزایش دوز جاذب، بیشتر شدن محل‌های در دسترسِ جاذب برای رنگ موجود در محلول می‌باشد. با افزایش مقدار جاذب، محل‌های بیشتری در اختیار رنگ قرار گرفته که باعث جذب مقدار رنگ بیشتری می شود؛ اما با افزایش مقدار جاذب، نسبت مادهٔ جذب شونده به مادهٔ جاذب کاهش پیدا می‌کند؛ زیرا در این حالت غلظت مادهٔ جذب شونده ثابت است، ولی مقدار جاذب افزایش می‌یابد و همین امر سبب کاهش ظرفیت جذب رنگ با افزایش دز جاذب می‌شود [۳۹،۴۰].

با توجه به ضرایب همبستگی می‌توان نتیجه گرفت که داده‌های

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

تعادلی فرایند جذب رنگ بر روی گل قرمز که با ایزوترم لانگمیر با R^2=/۹۹۹ ۰فعال شده است، بیشتر از ایزوترم لانگمیر، ایزوترم تکمین و بت پیروی می‌کند. هر چند R^2 اغلب ایزوترم‌ها تقریباً بالای ۰/۹ است، متغیر مهمی که بایستی در معادلات جذب، جهت پیش‌بینی تناسب یا عدم جذب تعیین گردد ضریب بدون بعد (R_L) و ضریب n می‌باشد که به ترتیب از منحنی لانگمیر و فروندلیخ به دست می‌آید. در معادلهٔ لانگمیر اگر R_L بزرگتر از ۱ باشد نشان‌دهندهٔ نامناسب بودن جذب، اگر R_L برابر با یک باشد، نشانگر جذب خطی، اگر R_L برابر با صفر باشد نشانهٔ جذب غیرقابل برگشت و اگر R_L بین صفر و یک باشد نشان‌دهندهٔ جذب مناسب می‌باشد [۲۹]. در این تحقیق برای گل قرمز برابر با ۰/۵۴ به دست آمده است. در معادلهٔ فروندلیخ، n بیانگر نحوهٔ توزیع ذرات مواد جذب شوندهای می‌باشد که به سطح مادهٔ جاذب متصل شده است. 1/n با مقادیر بین ۰ تا ۱ نشان‌دهندهٔ ناهمگنی سطح است و هر چه n به صفر نزدیک‌تر شود ناهمگنی سطح افزایش می‌یابد؛ این امر بیان گر شرایط جذب آلاینده در سطح جاذب است [۲۸] که برای گل قرمز بین ۰/۳ و ۰/۴ می‌باشد و نتایج حاصل از ایزوترم فروندلیخ را که نشان‌دهندهٔ جذب ناهمگن می‌باشد، تأیید می‌کند.

با توجه به ضرایب سینتیکی، داده‌های به دست آمده از سینتیک درجه ۲ نسبت به سینتیک درجه یک، نفوذ بین ذره‌ای و ایلوویچ بهتر پیروی می‌کند؛ سرعت واکنش جذب در مطالعهٔ جعفری دربارهٔ حذف رنگ با گل قرمز با مدل درجه دوم کاذب توصیف شد که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد [۴۱]. مهمترین سینتیک از نظر سرعت واکنش، درجه ۲ می‌باشد و بیشتر جاذب‌ها با کارایی بالا از این سینتیک پیروی می‌کنند. وقتی جذب سطحی با نفوذ از داخل یک لایه یا مرز اتفاق می‌افتد، در اغلب مواقع سینتیک از مرتبه اول و ایلوویچ پیروی می‌کند و سینتیک مرحله دوم نشان می‌دهد که جذب شیمیایی مرحله کند کنندهٔ سرعت است و فرآیندهای جذب سطحی را کنترل می‌کند. بنابراین در مطالعهٔ حاضر، محتمل است جذب شیمیایی همراه با جذب فیزیکی صورت گیرد و برخورد بین مولکول ها، تنها عامل جذب رنگ نمی‌باشد [۱۷].

بر اساس نتایج به دست آمده، گل قرمز می‌تواند به عنوان یک جاذب مؤثر، ارزان و در دسترس برای حذف رنگ اسید اورنج ۷ از پساب صنایع نساجی مورد استفاده قرار گیرد؛ میزان حذف به پارامترهایی مانند زمان تماس، PH، دز جاذب و همچنین غلظت اولیه رنگ بستگی دارد و با افزایش زمان، میزان حذف نیز افزایش می‌یابد. در واقع شرایط بهینهٔ میزان حذف رنگ اسید اورنج ۷، ۹۸ درصد می‌باشد. همچنین بهترین ایزوترم و سرعت واکنش برای سیستم، ایزوترم لانگمیر و سنیک درجه ۲ می‌باشد.

قدردانی

بدین وسیله از کمیتهٔ تحقیقات دانشجویی و معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران که در تأمین مالی این طرح نقش داشتند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

References

1. Tan C-y, Li M, Lin Y-M, Lu X-Q, Chen Z-l. Biosorption of Basic Orange from aqueous solution onto dried A. filiculoides biomass: Equilibrium, kinetic and FTIR studies. Desalination 2009: 266(1-3):56-62.

2. Ghaneian M, Ehrampoush MH, Ghanizadeh G, Momtaz M. Study of eggshell performance as a natural sorbent for the Removal of Reactive Red 198 dye from aqueous solution. College Health Yazd 2011;10(1):70-81.

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

3. Toor M, Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. Chemical Engineering 2011; 187:79-88.

4. Mahvi AH, Heibati B. Removal efficiency of azo dyes from textile effluent using activated carbon made from walnut wood and determination of isotherms of Acid Red18. Ardabil Health Med J 2009; 1(3):7-15.

5. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Effect of Azolla filiculoides on Removal Reactive Red 198 in aqueous solution. J adv Environ Health Res 2013; 1(1):44-50.

6. Naddafi K, Nabizadeh Nodehi R, Jahangiri Rad M. Removal of Reactive Blue 29 dye from water by single-wall carbon nanotubes. IJHE 2011; 3(4):359-368.

7. Li Q, Yue QY, Sun HJ, Su Y, Gao BY. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto Cationic-Polymer/Bentonite. J Environ Manage 2010; 91(7):1601-1611.

8. Balarak D, Pirdadeh F, Mahdavi Y. Biosorption of acid rRed 88 dyes using dried Lemna minor biomass. J Sci Tech Enviro Inform 2015; 1(2):81–90.

9. Shokohi R, Samarghandi MR, Pourfarzi F, Siboni MS, Vahedi H. Removal of Reactive Black 5 (rb5) dye from aquatic solution by using of adsorption onto synthesized sodiumalginate magnetic beads. IJHE 2011; 4(1):1-10.

10. Nateghi R, Bonyadinejad GR, Amin MM, Asadi A. Nickel oxide nanoparticles application as an efficient adsorbent for dye removal from synthetic wastewater treatment. Health Sys Res J 2010; 6:1015-1021.

11. Ghanizadeh Gh, Asgari Gh. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. Iran J Health & Environ 2009; 2(2):104-113.

12. Gok O, Ozcan AS, Ozcan A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. Appl Sur Sci 2010; 256(17):5439-5443.

13. Hoseinzadeh E, Rahmani AR. Producing activated carbon from scrap tires by thermo-chemical method and evaluation its efficiency at removal racid black dye. Iran J Health & Environ 2012; 4(4):428-438.

14. Joghatayi A, Mahdavi Y, Balarak D. Biosorption of reactive blue 59 dyes using dried Azolla filiculoides biomass. Schol J Engin & Tech 2015; 3(3B):311-318.

15. Wang Sh, Boyjoo Y, Choueib A, Zhu ZH. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Res 2005; 39(1):129-138.

16. Vafaei F, Khataee AR, Movafeghi A, Salehi Lisar SY, Zarei M. Bioremoval of an azo dye by Azolla filiculoides: Study of growth, photosynthetic pigments and antioxidant enzymes status. Intern Biodeterioration and Biodegradation 2010; 75(2):194-200.

17. Wang Sh, Ang HM, Tadé MO. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. Chemosphere 2008; 72(11):1621-1635.

18. Brunori C, Cremisini C, Massanisso P, Pinto V, Torricelli T. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. J Hazard Mater 2005; 117(1):55-63.

19. Huang W, Wang S, Zhu Z, Li L, Yao X, Rudolph V, Haghseresht F, et al. Phosphate removal from wastewater using red mud. J Hazard Mater 2008; 158(1):35-42.

20. Liu Y, Naidu R, Ming H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. Geoderma 2011; 163(1-2):1-12.

21. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption rate of 198 Reactive Red dye from aqueous solutions by using activated red mud. Iran J Health Sci 2013; 1(1):36-43.

22. Cengeloglu Y, Tor A, Arslan G, Ersoz M, Gezgin S. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. J Hazard Mater 2007; 142(1-2):412-417.

23. Smiciklas I, Smiljanic S, Perić-Grujić A, Šljivić-Ivanović M, Antonović D. The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. Chem Engineer J 2010; 214:327-335.

24. Tor A, Cengeloglu Y. Removal of Congo Red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. J Hazard Mater 2006; 138(2):409-415.

25. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y, Barafrashtehpour M, Ebrahimi M. Adsorption of bisphenol from industrial wastewater by modified red mud. J Health & Develop 2013; 2(1):1-11.

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]

26. Bhatti HN, Akhtar N, Saleem N. Adsorptive removal of methylene blue by low cost Citrus sinensis bagasse: equilibrium, kinetic and thermodynamic characterization. Arabian J Sci Engineer 2012; 37(1):9-18.

27. Yuan Y, Li H, Lai B, Yang P, Gou M, Zhou Y, et al. Removal of high-concentration C.I. acid orange 7 from aqueous solution by zerovalent iron/copper (Fe/Cu) bimetallic particles. Ind Eng Chem Res 2014; 53(7):2605–2613.

28. Safa Y, Bhatti, HN. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red 31 and Direct Orang-26 dyes from aquoeus solutions by rice husk. Desalination 2011; 272(1-3):313–322.

29. Zazouli MA, Balarak D, Karimnezhad F, Khosravi F. Removal of fluoride from aqueous solution by using of adsorption onto modified lemna minor: Adsorption isotherm and kinetics study. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(109):195-204.

30. Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Removal Acid Blue 113 from Aqueous Solution by canola. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(2):73-81.

31. Diyanati RA, Yousefi Z, Cherati JY, Balarak D. Adsorption of phenol by modified azolla from Aqueous Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 22(2):13-21.

32. Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M, Lan Ch. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Desalination 2011; 268(1-3):117–125.

33. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of Azolla Filiculoides biomass for 2-Chlorophenol and 4-Chrorophenol Removal from aqueous solutions. Iran J Health Sci 2013; 1(2):43-55.

34. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Application of azolla for 2, 4, 6-trichlorophenol (TCP) removal from aqueous solutions. Hyhiene Sciences 2013; 2(4):17-24.

35. Shokohi R, Jafari SJ, Saidi S, Ghamar N, Siboni M. Removal dye Acid Blue 113(AB113) dye from aqueous environment by adsorption on Activated Red mud. Kordestan Univ Med Sci J 2011; 16(2):55-65.

36. Balarak D, Yousef Mahdavi Y, Shahram Sadeghi SH. Adsorptive removal of Acid Red 18 dye (AR18) from aqueous solutions by Redmud: Characteristics, isotherm and kinetic studies. Schol Acad J Biosci 2015; 3(8):644-649.

37. Diyanati-Tilaki RA, Yousefi Z, Yazdni-Cherati JY, Balarak D. The ability of Azollaand lemna minor biomass for adsorption of phenol from aqueous solutions. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(106):141-146.

38. Khorramfar S, Mahmoodi NM, Arami M, Gharanjig K. Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: Adsorption isotherm and kinetics study. J Color Sci Tech 2009; 3(2):81-88 (Persian).

39. dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresour Technol 2007; 98(12):2369-2385.

40. Ghaneian MT, Dehvari M, Taghavi M, Amrollahi M, Jamshidi B. Application of pomegranate seed powder in the removal of Reactive Red 198 dye from aqueous solutions. Jundishapur J Health Sci 2012; 4(3):45-55.

41. Jaafari SJ, Shokouhi R, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Arezoumandi R, Ahadi H. Removal of Reactive Black 5 (RB5) dye from aqueous solution by using of adsorption onto Activated Red mud: kinetic and equilibrium study. Jundishapur J Health Sci 2012; 4(1):58-67.

[Downloaded from jhc.mazums.ac.ir on 2024-03-19]

[DOR: 20.1001.1.24236772.1394.1.2.1.7]