

## بررسی کارایی حذف فورفورال از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی

مصطفی لیلی<sup>۱\*</sup>، قربان عسگری<sup>۱</sup>، احمدعلی اسکندری<sup>۱</sup>، لقمان برزویی<sup>۲</sup>، بهمن رماوندی<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۵/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۲/۲۸

### چکیده:

**زمینه و هدف:** فورفورال یکی از ترکیبات شیمیایی سمی بوده ولی با توجه به ویژگی‌هایی که دارد در بسیاری از صنایع از جمله صنایع پتروشیمی، غذایی، تولید کاغذ و کارتن، داروسازی و ... مورد مصرف قرار می‌گیرد، بنابراین در غلظت‌های مختلف در پساب حاصل از این صنایع وجود داشته و می‌تواند وارد محیط شود. هدف این مطالعه، بررسی کارایی جذب ارزاقیمت بنتونیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی در حذف فورفورال از محیط‌های آبی است.

**روش بررسی:** در این مطالعه که از نوع آزمایشگاهی است بنتونیت از یکی از معادن استان زنجان خریداری شد و با استفاده از سورفاکتانت کاتیونی (CTAB) جهت افزایش ظرفیت جذب مورد اصلاح قرار گرفت. کربن فعال نیز بصورت تجاری خریداری شد.

**یافته‌ها:** راندمان حذف برای کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده تحت شرایط بهینه، حدود ۵۲ و ۶۶ درصد تعیین شد. در هر دو جذب استفاده شده، با افزایش زمان تماس و دوز جذب، این کارایی افزایش یافت ولی با افزایش غلظت اولیه فورفورال، کارایی حذف کاهش یافت. کارایی حذف در pH های نسبتاً اسیدی تا نزدیک خنثی بیشتر بود که برای کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده حدود ۶۰ و ۶۹ درصد تعیین شد. مطالعات سینتیکی نشان داد فرایند جذب در هر دو جذب از نوع درجه دوم کاذب است. داده‌های جذب نیز با مدل لانگمویر مطابقت بیشتری نشان داد. نتیجه‌گیری: به طور کلی نتایج نشان داد که بنتونیت اصلاح شده با CTAB بعنوان یک جاذب طبیعی می‌تواند راندمان‌های قابل قبولی در مقایسه با کربن فعال در حذف فورفورال داشته باشد هر چند تا حدودی به زمان تماس‌های بیشتری نیاز است.

**واژگان کلیدی:** فورفورال، جاذب طبیعی، سینتیک جذب، لانگمویر

۱- (نویسنده مسئول): دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان

mostafa.leili@gmail.com ، m.leili@umsha.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز پژوهش دانشجویان، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۳- دکتری بهداشت محیط، استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر

## مقدمه

صنایع نفت و پتروشیمی یکی از صنایع پایه در اکثر کشورها بخصوص در ایران بوده و در کنار امتیازات زیاد مانند اشتغال و کمک به توسعه و آبادانی کشور، به عنوان یکی از بزرگترین منابع آلاینده‌ی محیط زیست به ویژه خاک و منابع آبی نیز محسوب می‌شود به طوری که ترکیبات شیمیایی پیچیده مختلفی توسط این صنایع و صنایع وابسته وارد محیط زیست شده و باعث آلودگی آن می‌شود (۱). بسیاری از این مواد که از صنایع وارد محیط زیست می‌شوند غیرقابل تجزیه بوده یا بعنوان یک عامل بازدارنده برای سیستم‌های بیولوژیکی عمل می‌کنند. در محیط‌های طبیعی این ترکیبات طول عمر بالایی داشته و به‌کندی تجزیه و متلاشی می‌شوند. از میان طیف گسترده مواد آلی موجود در محیط، ترکیبات آلی آروماتیک و حلقوی مانند فورفورال (Furfural) در مقیاس وسیع در پالایشگاه‌ها و صنایع پتروشیمی (بعنوان حلال اصلی)، کاغذ و مقواسازی، تصفیه‌ی روغن‌های مصرفی و ... کاربرد داشته و بنابراین می‌تواند در فاضلاب تولیدی آنها وجود داشته باشد. بعنوان مثال، غلظت فورفورال در پساب حاصل از صنایع ساخت لاستیک و پلاستیک، تولید فورفورال و پالایشگاه‌های نفت به ترتیب  $1700 \text{ mg/L}$  (۲)،  $600 \text{ mg/L}$  (۳) و  $500 \text{ mg/L}$  (۴) گزارش شده است.

فورفورال یک ترکیب شیمیایی سمی است که می‌تواند باعث ایجاد مشکلات عدیده‌ای برای انسان و محیط زیست شود. مواجهه حاد با فورفورال می‌تواند باعث آسیب به ریه‌ها، کبد، کلیه‌ها و طحال شود. در مواجهه‌های طولانی مدت می‌تواند باعث ایجاد تومور و جهش‌زایی نیز بشود (۷-۵). مواجهه انسانی (در محیط کار برای کارگران) می‌تواند از طریق استنشاق، بلع، تماس با پوست یا چشم یا جذب از طریق پوست اتفاق بیفتد. فورفورال برای پوست، چشم‌ها، غشاهای مخاطی و دستگاه تنفسی انسان محرک است. مواجهه با غلظت‌های  $14-9 \text{ ppm}$  از فورفورال باعث سردرد، سوزش گلو،

سرخ شدن چشم‌ها و اشک‌ریزش در برخی کارگران مواجهه یافته با آن شده است. مواجهه با غلظت‌های بیشتر باعث ادم ریوی می‌شود. برخی از مطالعات در مورد اثرات آن بر محیط‌های آبی در حدود سال ۱۹۸۰ انجام گرفت ولی مطالعه در مورد محیط‌های خاکی بسیار محدود است. در مورد سمیت حاد مقدار  $LD_{50}$  خوراکی برای رت بین  $100-50 \text{ mg/kg}$ ، موش سوری برابر  $400 \text{ mg/kg}$  و مقدار  $LC_{50}$  برای ماهی برابر  $10/5 \text{ mg/L}$  گزارش شده است (۸). اطلاعات در مورد میزان انتشار و اثرات فورفورال در متون علمی خیلی محدود است. بنابراین، برای جلوگیری از اثرات آن بر انسان و محیط زیست، باید فاضلاب‌های حاوی فورفورال را پیش از دفع به محیط، به نحو مقتضی تصفیه نمود. برای حذف فورفورال از فاضلاب از روش‌های فیزیکی، فیزیکوشیمیایی (جذب) (۹)، (۱۰) و بیولوژیکی (روش‌های هوازی و بی‌هوازی) (۱۱-۱۳) استفاده شده است. بعنوان نمونه، Anbia و همکاران (۱۴) در سال ۲۰۰۹، Singh و همکاران (۹) در سال ۲۰۰۹ مطالعاتی را در مورد جذب فورفورال به ترتیب توسط جاذب‌های با منافذ نانو و کربن فعال انجام دادند و پیشنهاد کردند که فرایند جذب می‌تواند بعنوان یک فرایند تصفیه‌ای مؤثر برای حذف فورفورال مورد استفاده قرار بگیرد. Leili و همکاران نیز در سال ۲۰۱۳ مطالعه‌ای در زمینه حذف فورفورال با استفاده از فرایند جذب بر کربن فعال انجام دادند (۱۵). تحت شرایط بهینه، راندمان‌های حذف بالای ۷۵ درصد در این مطالعه حاصل شد. Borghei و همکاران در سال ۲۰۰۸ کارایی روش‌های مختلف فوتواکسیداسیون در تجزیه فورفورال را بررسی کردند. نتایج حاصله نشان داد که فرایند  $UV / H_2O_2$  در حضور یون‌های  $Fe^{+2}$  ( $UV / H_2O_2 / Fe^{+2}$ ) بعنوان مؤثرترین روش در بین روش‌های بررسی شده بود. مقدار  $pH$ ،  $H_2O_2$ ، دما و توان ورودی  $UV$  بعنوان پارامترهای تأثیرگذار بر تجزیه فورفورال نیز در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت (۱۶). استفاده از روش‌های مبتنی بر  $UV$  در فاضلاب دارای محدودیت‌هایی مثل تقاضای انرژی بالای آن و نیز ناکارآمدی آن در حضور ترکیبات آلی و جامدات معلق است که مانع عبور آن می‌شوند.

آزمایشگاهی بود. کربن فعال تجاری از شرکت Merck تهیه شد. بنتونیت نیز از معادن زنجان خریداری شد.

### ب) انجام مطالعات جذبی

در این مطالعه کارایی حذف فورفورال از محلول‌های آبی طی مراحل مختلف مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند جذب شامل pH (در محدوده ۱۲-۲)، غلظت اولیه فورفورال (در محدوده ۲۰۰۰-۳۰۰ mg/L)، دوز جاذب (در محدوده ۵-۱۰ g/L برای کربن فعال و ۶۰-۱۰۰ g/L برای بنتونیت اصلاح شده، انتخاب این محدوده‌ها بر اساس مطالعات انجام گرفته در این زمینه بود) و زمان تماس (در محدوده ۰ تا ۴۸۰ min) در حذف فورفورال مطالعه شد. کربن فعال تجاری خریداری شد و در اندازه‌های مورد نظر الک شد. بنتونیت نیز بر اساس روش‌های ذکر شده در مطالعات (۱۴، ۱۸) توسط سورفاکتانت کاتیونی CTAB اصلاح شد. برای اندازه‌گیری و سنجش غلظت اولیه و نهایی فورفورال و تعیین ماکزیمم طول موج جذبی از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Unico-UV 2100 UV/Vis استفاده شد که در مطالعات دیگر نیز از آن استفاده شده است (۲، ۴، ۱۰). مطالعات جذبی بصورت ناپیوسته در یک راکتور شیشه‌ای انجام شد و تأثیر هر یک از پارامترهای ذکر شده در محدوده‌های مورد نظر بر کارایی حذف فورفورال طی مراحل مختلف آزمایش، مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مقدار فورفورال حذف شده از معادلات ۱ و ۲ استفاده شد (۱۹):

معادله ۱:

$$\text{راندمان حذف} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

معادله ۲:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_s}$$

در معادلات بالا:

$C_0$ : غلظت اولیه فورفورال (mg/L)؛  $C_e$ : غلظت تعادلی فورفورال در داخل محلول (mg/L)؛  $m_s$ : غلظت جاذب کربن فعال یا بنتونیت (g/L)؛  $q_e$ : مقدار فورفورال جذب شده بر روی جاذب (mg/g).

در سال ۲۰۱۳ Leili و همکاران استفاده از فرایندهای بیولوژیکی و ازن‌زنی کاتالستی با استفاده از کربن فعال بعنوان کاتالیزور را مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعات نیز نشان داد که در فرایندهای ذکر شده می‌تواند بیش از ۸۰٪ معدنی‌سازی فورفورال اتفاق بیفتد (۱۶، ۱۷). Boopathy (۱۱) در سال ۲۰۰۹ تبدیل متابولیکی فورفورال تحت شرایط بی‌هوازی توسط گونه‌های متانوکوکوس به فورفوریل الکل را مورد بررسی و مطالعه قرار داد. در این تحقیق گزارش شد که غلظت‌های بالای فورفورال می‌تواند برای میکروارگانیسم‌ها سمی بوده و بعنوان بازدارنده رشد محسوب شود. برخی مشکلاتی که در ارتباط با سیستم‌های بی‌هوازی وجود دارد شامل حساسیت آنها نسبت به حضور ترکیبات سمی، مشکلات راهبری و تولید بو، عدم تولید محصولات نهایی کاملاً معدنی شده و ... است.

این تحقیق دارای دو امتیاز مهم است: ۱- استفاده از جاذب ارزان قیمت طبیعی و ۲- حذف فورفورال که جزء آلاینده‌هایی محسوب می‌شود که صنایع تولید کننده آن در کشور ما زیاد بوده لذا احتمال ورود آن از طریق پساب و ... نیز وجود خواهد داشت که در مورد مشکلات ورود آن به محیط زیست پیشتر توضیحات جامعی ارائه شد. از آنجایی که تحقیقات در مورد جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی به طور گسترده‌ای در حال رشد بوده و بنتونیت نیز جزء جاذب‌های ارزان قیمت و طبیعی محسوب می‌شود که تاکنون مطالعه‌ای در خصوص استفاده از بنتونیت بومی کشور ایران در حذف آلاینده‌ها از جمله فورفورال انجام نگرفته است بنابراین در این مطالعه بنتونیت بعنوان یک جاذب طبیعی و فراوان از شرکت معدنی ولیعصر و اکتشاف زنجان تهیه شد و با استفاده از سورفاکتانت کاتیونی ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم بروماید (CTAB) اصلاح شده و کارایی آن در مقایسه با کربن فعال تجاری جهت حذف فورفورال از محیط‌های مائی مورد بررسی قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

#### الف) مواد

تمام ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در مطالعه با درجه خلوص

### ج) بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

برای بررسی سینتیک فرایندها، انواع مدل‌های سینتیکی شامل واکنش‌های درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مکانیسم جذب نیز از انواع ایزوترم‌های جذب (که دو مورد متداول شامل ایزوترم‌های فرندلیچ و لانگمویر است) استفاده شد. سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی مانند جذب در سطح، واکنش شیمیایی و یا مکانیسم‌های نفوذ استفاده می‌گردد. در مدل سینتیک مرتبه اول فرض بر این است که سرعت تغییرات برداشت جسم حل شونده با زمان به طور مستقیم متناسب با تغییرات در غلظت اشباع و مقدار برداشت جاذب با زمان است. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود. فرم خطی سینتیک مرتبه اول به صورت زیر نشان داده می‌شود (۲۰، ۲۱).

$$\ln(q_{eq} - q) = \ln q - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{معادله ۳}$$

$q$  و  $q_{eq}$  (mg/g) مقدار فورفورال جذب شده به ازای هر گرم جاذب در زمان  $t$  و در حالت تعادل است.  $k_1$  ثابت سینتیک مرتبه اول ( $\text{min}^{-1}$ ) است.

در مدل سینتیکی مرتبه دوم فرض بر این است که فرایند جذب قابل کنترل به وسیله جذب شیمیایی است. فرم خطی سینتیک مرتبه دوم برای جذب آنیلین بر روی بنتونیت به صورت زیر است (۲۲، ۲۳).

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad \text{معادله ۴}$$

ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فرندلیچ رایج‌ترین ایزوترم‌هایی هستند که در مطالعات مختلف از آنها استفاده شده است بنابراین در این مطالعه نیز سازگاری داده‌های جذب با این ایزوترم‌ها مورد بررسی قرار گرفت. معادله لانگمویر به صورت زیر بیان می‌شود (۲۴):

$$q_e = \frac{b q_m C_e}{1 + b C_e} \quad \text{معادله ۵}$$

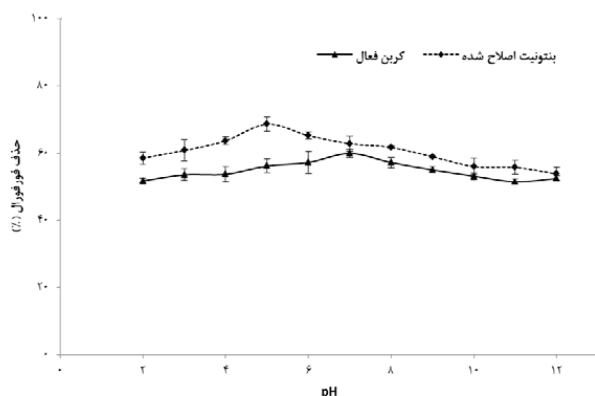
$C_e$ : غلظت ماده حل‌شده در حالت تعادل، (mg/L)؛  $q_e$ : ظرفیت جذب در حالت تعادل، (mg/g)؛  $q_m$ : حداکثر ظرفیت جذب، (mg/g)؛  $b$ : ثابت معادله لانگمویر، (L/mg) معادله فرندلیچ جذب را در یک سطح ناهمگون از نظر انرژی جذب بیان می‌کند و به صورت زیر تعریف می‌شود (۲۴، ۲۵).

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{معادله ۶}$$

در معادله بالا  $k_f$  و  $n$  ثوابت معادله فرندلیچ هستند. معادله فرندلیچ یک معادله تجربی است که برای تفسیر داده‌های آزمایشگاهی قابل کاربرد است.

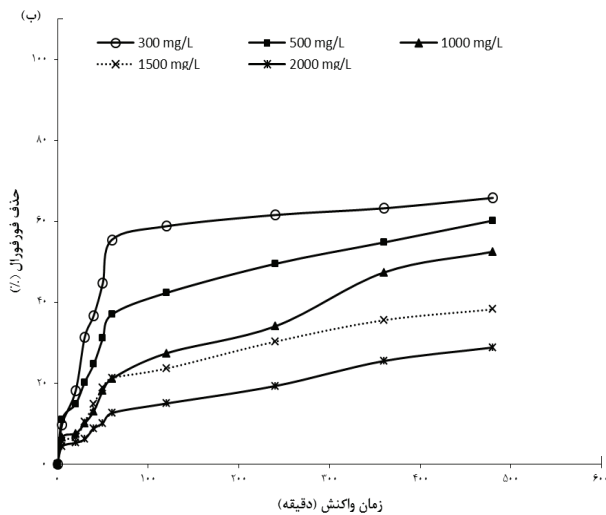
### یافته‌ها

الف) تغییرات پارامترهای مطالعه بر کارایی حذف فورفورال: اثر تغییرات pH، زمان واکنش، غلظت اولیه فورفورال و دوز جاذب‌ها بر کارایی حذف فورفورال به ترتیب در شکل‌های ۱ تا ۴ نشان داده شده است.

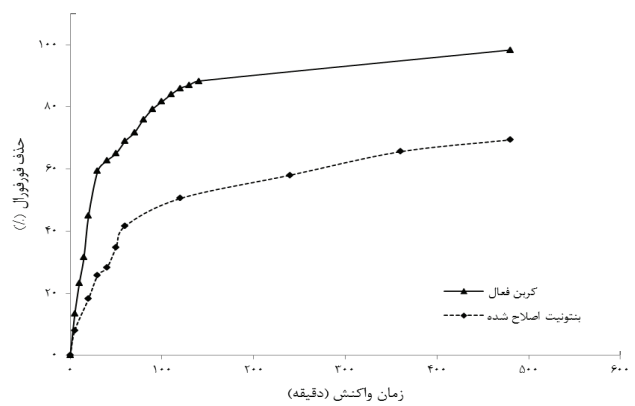


شکل ۱- تأثیر تغییرات pH بر راندمان حذف فورفورال با کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده

(شرایط آزمایش: کربن فعال: دوز جاذب: ۵ g/L؛ زمان: ۲۵ min؛ غلظت اولیه فورفورال: ۳۰۰ mg/L؛ بنتونیت اصلاح شده: دوز جاذب: ۴۰ g/L؛ زمان: ۳۶۰ min؛ غلظت اولیه فورفورال: ۳۰۰ mg/L)

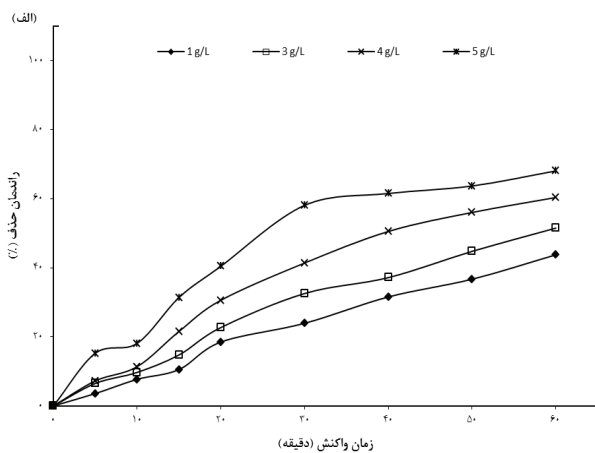


ادامه شکل ۳- الف) کارایی کربن فعال در حذف غلظت‌های مختلف فورفورال (شرایط آزمایش: دوز جاذب: ۵ g/L؛ pH = ۷)؛ ب) کارایی بنتونیت اصلاح شده در حذف غلظت‌های مختلف فورفورال (شرایط آزمایش: دوز جاذب: ۴۰ g/L؛ pH = ۵)

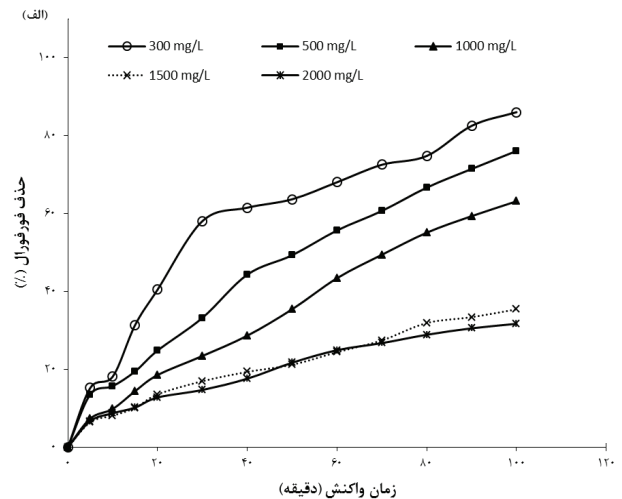


شکل ۲- تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف فورفورال با کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده

(شرایط آزمایش: کربن فعال: دوز جاذب: ۵ g/L؛ pH = ۷؛ غلظت اولیه فورفورال: ۳۰۰ mg/L؛ بنتونیت اصلاح شده: دوز جاذب: ۴۰ g/L؛ pH = ۵؛ غلظت اولیه فورفورال: ۳۰۰ mg/L)



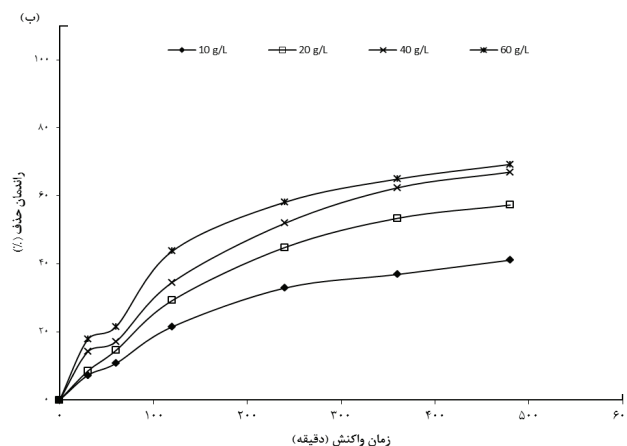
شکل ۴- الف) کارایی دوز کربن فعال در حذف فورفورال (شرایط آزمایش: غلظت فورفورال: ۳۰۰ mg/L؛ pH = ۷)؛ ب) کارایی دوز بنتونیت اصلاح شده در حذف فورفورال (شرایط آزمایش: غلظت فورفورال: ۳۰۰ mg/L؛ pH = ۵)



شکل ۳- الف) کارایی کربن فعال در حذف غلظت‌های مختلف فورفورال (شرایط آزمایش: دوز جاذب: ۵ g/L؛ pH = ۷)؛ ب) کارایی بنتونیت اصلاح شده در حذف غلظت‌های مختلف فورفورال (شرایط آزمایش: دوز جاذب: ۴۰ g/L؛ pH = ۵)

ب) بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

به منظور تعیین سینتیک حذف فورفورال بر روی کربن فعال و بتونیت اصلاح شده با CTAB از معادلات سینتیک درجه یک و دو کاذب استفاده شد که روابط مربوطه در بخش قبل بیان شدند. داده‌های مربوط به حذف فورفورال در غلظت‌ها و زمان‌های تماس مختلف بدست آمده و با استفاده از روابط ذکر شده برای سینتیک‌ها مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. همانطور که در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است داده‌های مربوط به حذف فورفورال با استفاده از جاذب کربن فعال و بتونیت اصلاح شده از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کند.



ادامه شکل ۴- الف) کارایی دوز کربن فعال در حذف فورفورال (شرایط آزمایش: غلظت فورفورال: ۳۰۰ mg/L؛ pH = ۷؛ ب) کارایی دوز بتونیت اصلاح شده در حذف فورفورال (شرایط آزمایش: غلظت فورفورال: ۳۰۰ g/L؛ pH = ۵)

جدول ۱- ضرایب سینتیکی بدست آمده در مطالعه برای کربن فعال

درجه اول کاذب				درجه دوم کاذب			
C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mgmin)	q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	R <sup>2</sup>
۳۰۰	۵۳/۶۴	۰/۰۱۷۷	۶۰	۰/۹۸۹	۰/۰۰۰۳	۶۹/۹۳	۰/۹۹۲
۵۰۰	۷۸/۹۲	۰/۰۲۱۱	۸۵	۰/۹۸۹	۰/۰۰۱	۱۲۵	۰/۹۹۰
۱۰۰۰	۱۳۴/۴	۰/۰۱۸۹	۱۵۰	۰/۹۶۴	۰/۰۰۰۱	۳۸۴/۶	۰/۹۸۱

جدول ۲- ضرایب سینتیکی بدست آمده در مطالعه برای بتونیت اصلاح شده

درجه اول کاذب				درجه دوم کاذب			
C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mgmin)	q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	R <sup>2</sup>
۳۰۰	۴/۹۴	۰/۰۰۴۸	۵/۳	۰/۸۰۲۴	۰/۰۰۵۶	۵/۲۷	۰/۹۹۶
۵۰۰	۷/۵۳	۰/۰۰۳۴	۸/۸۳	۰/۹۴۷۶	۰/۰۰۲۱	۸/۱۴	۰/۹۹۱
۱۰۰۰	۱۲/۲	۰/۰۰۲۶	۱۷	۰/۹۶۲۶	۰/۰۰۰۶	۱۴/۷۰۵	۰/۹۷۱

۳۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ mg/L و ثابت نگهداشتن سایر پارامترها (دمای C° ۲۵، سرعت همزنی rpm ۱۴۰، دوز جاذب بتونیت اصلاحی ۴۰ g/L و کربن فعال ۵ g/L، زمان همزدن برابر

تعیین ایزوترم‌های جذب سطحی در طراحی فرایندهای جذب و تعیین ظرفیت جذب جاذب دارای اهمیت خاصی است. در این مطالعه آزمایشات مربوط به ایزوترم جذب در ۳ غلظت

زمان تعادل واکنش (۳۶۰ min) برای بنتونیت اصلاح شده و ۲۵ min برای کربن فعال) انجام شد و در نهایت اطلاعات جذب با مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ آنالیز شد. با توجه به مقدار رگرسیون ( $R^2$ ) تعیین شده برای هر یک از ایزوترم‌ها، مدل لانگمویر برای جذب فورفورال بر کربن فعال

زمان تعادل واکنش (۳۶۰ min) برای بنتونیت اصلاح شده و ۲۵ min برای کربن فعال) انجام شد و در نهایت اطلاعات جذب با مدل‌های ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ آنالیز شد. با توجه به مقدار رگرسیون ( $R^2$ ) تعیین شده برای هر یک از ایزوترم‌ها، مدل لانگمویر برای جذب فورفورال بر کربن فعال

جدول ۳- ضرایب ایزوترمی بدست آمده در مطالعه برای کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده

نوع جاذب	ایزوترم فروندلیچ			ایزوترم لانگمویر		
	$K_F$ ( $mg^{1-1/n} L^{1/n} g^{-1}$ )	n	$R^2$	$q_m$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$
کربن فعال	۱۳۲۷/۷	۰/۲۸	۰/۹۰۹۳	۱۶۱/۳۴۹	۰/۰۰۵۹	۰/۹۸۷۴
بنتونیت اصلاح شده	۲/۱۵۲	۰/۴۱۸	۰/۹۱۹۸	۱۴/۹۷	۰/۰۰۵۱	۰/۹۸۶۱

باشد. زیرا فورفورال یک ترکیب واسطه از ترکیبات الکلی و اسیدی است. به طور کلی فورفورال در محدوده‌های pH خنثی (۶ تا ۷) حالت پایدارتری در مقایسه با سایر pHها داشته و در صورتی که pH محلول افزایش یا کاهش داده شود محلول ناپایدار خواهد بود که خود بر مکانیسم‌های جذب و بنابراین کارایی حذف فورفورال تأثیرگذار خواهد بود (۱۰). در مورد جذب فورفورال توسط بنتونیت اصلاح شده، مکانیسم تأثیر pH به این صورت می‌تواند بیان شود که با توجه به اینکه سورفاکتانت استفاده شده برای اصلاح بنتونیت باعث جذب آن بر سطح بنتونیت شده و بنابراین جاذب تحت تأثیر زیاد نوسانات pH قرار نخواهد گرفت و از طرف دیگر راندمان‌های نسبتاً بالا در pHهای پایین می‌تواند ناشی از جذب بارهای منفی بر اثر خنثی شدن آنها در سطوح بار مثبت جاذب باشد. در pHهای بالا، پتانسیل زتا بنتونیت اصلاح شده با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند یعنی بین جذب یون‌های  $OH^-$  و یون‌های بارمنفی ایجاد شده فورفورال بر اثر دیسوسییه شدن آن حالت رقابتی ایجاد می‌شود (۱۹، ۲۳، ۲۸). لذا از pH حدود ۷ و ۵ به ترتیب برای انجام آزمایشات جذب برای کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده در ادامه بررسی پارامترهای مطالعه استفاده شد.

## بحث

**الف) تغییرات پارامترهای مطالعه بر کارایی حذف فورفورال:** pH محلول جزء مهمترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرایندهای جذب محسوب می‌شود زیرا بار سطحی جاذب و درجه یونیزاسیون ماده جذب شونده به شدت تحت تأثیر pH محلول است (۱۹). هرچند کارایی جذب در محدوده‌های pH استفاده شده در مطالعه تغییرات زیادی نشان نداد (شکل ۱) ولی میزان حذف تحت شرایط نسبتاً اسیدی برای بنتونیت اصلاح شده و شرایط pH نزدیک خنثی برای کربن فعال در مقایسه با سایر شرایط کمی بیشتر است. بررسی ارتباط pH و کارایی حذف با آزمون One-way ANOVA نشان داد که بین راندمان حذف و pH ارتباط وجود داشته که این ارتباط هم در مورد کربن فعال و هم در مورد بنتونیت اصلاح شده معنی‌دار ( $P < ۰/۰۰۱$ ) است هرچند برای مقادیر pH خیلی بالا و پائین این رابطه معنی‌دار نبود ( $P > ۰/۰۵$ ). لذا با توجه به نمودار شکل ۱ مقدار pH بهینه انتخاب شد. در دیگر مطالعات مربوط به جذب فورفورال توسط کربن فعال و جذب فنل و رنگ‌ها توسط بنتونیت اصلاح شده از این محدوده‌های pH استفاده شده است (۹، ۱۹، ۲۶، ۲۷). pH می‌تواند بر پایداری ساختار فورفورال و بنابراین غلظت آن در محلول تأثیر داشته

انجام آزمون همبستگی بین زمان و کارایی حذف با استفاده از آزمون همبستگی Spearman (به دلیل غیرنرمال بودن داده‌ها) نشان داد که این همبستگی در سطح ۰/۰۱ معنی‌دار است (با ضریب همبستگی برابر ۱) و همانطوری که در شکل شماره ۲ نشان داده شد در هر دو فرایند با گذشت زمان، راندمان حذف نیز افزایش پیدا کرده است ولی مقدار بیشینه آن برای دو نوع جاذب استفاده شده در مطالعه متفاوت است. بعنوان مثال راندمان جذب با کربن فعال برای زمان‌های ۱۰، ۲۵ و ۴۰ min به ترتیب حدود ۲۳/۳، ۵۶/۴ و ۹۸/۳ درصد حاصل شد که بعد از ۲۵ min روند افزایش کارایی جذب با شیب آرام و ملایمی است. لذا به خاطر اختلاف کم آن با زمان‌های بالا و اختلاف زیاد آن با زمان‌های کمتر، از این زمان واکنش بعنوان مقدار بهینه استفاده شد چرا که زمان بر روی سایر متغیرها مثل حجم تانک‌های واکنش و اندازه واحدها تأثیرگذار بوده و باید مقادیر بهینه برای این منظور استفاده شود (۲۹). فرایند جذب در زمان‌های اولیه سریع‌تر انجام می‌گیرد زیرا در ابتدا تعداد جایگاه‌های آزاد جاذب بیشتر بوده و همچنین غلظت یا تعداد مولکول‌های آلاینده نیز در ابتدا بیشتر بوده ولی با گذشت زمان از آغاز واکنش، تعداد هر دو کاهش پیدا می‌کند (۳۰).

دلیل کاهش راندمان جذب پس از زمان بهینه می‌تواند ناشی از واجذب فورفورال جذب شده، بهم پیوستن مولکول‌های فورفورال و بزرگ‌تر شدن اندازه آنها و در نتیجه احتمال کمتر برای نفوذ آنها به لایه‌های عمقی‌تر جاذب دارای سطوح انرژی بالاتر و رسیدن به نقطه تعادل باشد (۱۰).

در مورد تأثیر غلظت، همانطوری که در شکل شماره ۳ نشان داده شده است با افزایش غلظت اولیه فورفورال، کارایی جاذب‌های استفاده شده در مطالعه روند کاهشی از خود نشان داد. در اینجا نیز آزمون همبستگی ارتباط معنی‌دار این دو پارامتر را نشان داد (ضریب همبستگی ۰/۹۹۶). غلظت اولیه فورفورال در واقع نیروی مورد نیاز برای غلبه بر مقاومت در برابر انتقال جرم از فاز محلول به فاز جامد (جاذب) را فراهم می‌نماید که باعث افزایش ظرفیت جذب جاذب خواهد شد (۱۰). این شرایط تا وقتی می‌تواند باعث کارایی حذف شود

که تعداد سایت‌های جاذب نیز به اندازه‌ی کافی وجود داشته باشد ولی در صورتی که غلظت جاذب ثابت باشد بنابراین با محدود شدن جایگاه‌های جذب، کارایی حذف نیز کاهش پیدا خواهد کرد یعنی درصد حذف فورفورال کاهش پیدا خواهد کرد (۱۸) که در این مطالعه نیز این روند مشاهده شد. مهمترین تأثیر افزایش غلظت می‌تواند بر روی سینتیک جذب (افزایش سرعت جذب) و ظرفیت جذب (۱۴، ۳۱) باشد که در ادامه توضیحاتی در این زمینه ارائه خواهد شد.

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است با افزایش میزان دوز هر دو جاذب، راندمان حذف نیز افزایش پیدا کرده است. نکته دیگری که در این شکل مشاهده می‌شود این است که هرچند با افزایش دوز، راندمان حذف نیز افزایش می‌یابد ولی برای دوزهای بیشتر از حد بهینه این افزایش چشمگیر نیست. لذا با توجه شکل و توضیحات ارائه شده، از دوزهای به‌ترتیب ۵ g/L برای کربن فعال و ۴۰ g/L برای بنتونیت اصلاح شده برای انجام ادامه مراحل تحقیق استفاده شد. نکته‌ای که باید در اینجا نیز ذکر شود این است که هرچند راندمان حذف با افزایش دوز جاذب بیشتر می‌شود ولی ظرفیت جذب کاهش پیدا می‌کند زیرا بخاطر زیاد بودن تعداد سایت‌های موجود جذب در مقابل تعداد مولکول‌های آلاینده، تعدادی از این سایت‌ها بصورت غیر اشباع باقی خواهند ماند (۳۱). افزایش راندمان حذف با افزایش دوز جاذب به این شکل می‌تواند توجیه شود که مساحت سطح موجود برای واکنش کربن فعال، بنتونیت - فورفورال و بنابراین تعداد سایت‌های آزاد و فعال جهت جذب آلاینده با افزایش دوز جاذب افزایش پیدا خواهد کرد که در سایر مطالعات نیز این روند مشاهده شد (۱۷، ۲۷، ۳۲).

#### ب) بررسی سینتیک و ایزوترم جذب

به منظور تعیین سینتیک حذف فورفورال بر روی کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده از روابط سینتیک درجه یک و دو کاذب (مدل لاگرگرن) استفاده شد که روابط مربوطه پیشتر ارائه شد که نتایج بیشتر مطالعات انجام گرفته بر روی آلاینده‌های

### نتیجه گیری

برای کربن فعال، pH نزدیک خنثی (حدود ۷)، زمان واکنش ۲۵ min و دوز کربن فعال تحت شرایط بهینه غلظت اولیه فورفورال (۳۰۰ mg/L) برابر ۵ g/L تعیین شد. در مورد بنتونیت اصلاح شده نیز، مقادیر بهینه برای پارامترهای بررسی شده به ترتیب برای pH، زمان واکنش، دوز جاذب برابر ۵، ۳۶۰ min و ۴۰ g/L تعیین شد. بررسی سینتیک جذب نیز نشان داد که داده‌ها از سینتیک درجه دوم کاذب تبعیت می‌کنند. مطالعات ایزوترم جذب نیز نشان داد مدل لانگمویر توصیف بهتری از فرایند جذب ارائه کرده و ظرفیت جذب کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده نیز به ترتیب برابر ۱۶۱/۳ و ۱۴/۹۷ تعیین شد که در مقایسه با جاذب‌های دیگر مقادیر جذب خوبی می‌تواند محسوب شده و بنابراین می‌تواند بعنوان یکی از جاذب‌های امیدبخش با توجه به قیمت ارزان آن در آینده محسوب شود.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی دانشجویی با عنوان «بررسی کارایی حذف فورفورال از محیط‌های مائی با استفاده از جذب بر روی کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده با سورفاکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB)» دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان در سال ۱۳۹۲ با کد ۹۲۱۱۱۵۳۸۴۳ است که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان انجام شده است. از شرکت معدنی ولیعصر و اکتشاف زنجان بخصوص جناب آقای مهندس سائلی نیز بخاطر همکاری در تهیه بنتونیت سپاسگزاری می‌شود.

### منابع

1. Leili M, Moussavi G, Naddafi K. Removal of furfural from wastewater using combined catalytic ozonation process (COP) and cyclic biological reactor (CBR) [dissertation]. Tehran: Tarbiat Modares University; 2012 (in Persian).
2. Sahu AK, Mall ID, Srivastava VC. Studies on the adsorption of furfural from aqueous solution onto

مختلف نیز از این روابط سینتیکی تبعیت می‌کند. نتایج نشان داد (جدول ۱ و ۲) سینتیک جذب هم برای کربن فعال ( $R^2=0/9925$ ) و هم برای بنتونیت اصلاح شده ( $R^2=0/9956$ ) بیشترین برازش را با سینتیک‌های درجه دوم کاذب دارد. در بیشتر مطالعات مشابه که در آنها از کربن فعال یا بنتونیت اصلاح شده استفاده شده است نیز سینتیک فرایند از درجه دوم کاذب پیروی کرده است (۱۰، ۲۸، ۳۳) که نتایج این مطالعه نیز با آنها همخوانی دارد.

منحنی سینتیک درجه دوم کاذب نشان می‌دهد که نرخ یا سرعت جذب فورفورال بر روی کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده بستگی به تعداد یون‌هایی سطح جاذب و تعداد یون‌های در حالت تعادل دارد. به همین دلیل نیز با افزایش دوز جاذب یا غلظت آلاینده، تعداد سایت‌های در دسترس آلاینده یا تعداد مولکول‌های آلاینده نیز افزایش پیدا کرده و بنابراین باعث افزایش راندمان حذف می‌شود (۲۱، ۳۴) که در قسمت پیش به آن اشاره شد.

همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود داده‌های حاصل از بررسی ایزوترم‌های جذب همخوانی بیشتری با مدل لانگمویر با  $R^2 = 0/9874$  برای جذب فورفورال بر کربن فعال و  $R^2 = 0/9861$  برای جذب بر بنتونیت اصلاح شده داشته و بهترین مدل در جذب بوده است یعنی جذب از نوع تک‌لایه‌ای بوده که با نتایج مطالعات مشابه که در آنها از کربن فعال (۱۴، ۲۷، ۳۵) و بنتونیت اصلاح شده (۳۱، ۳۳) برای حذف آلاینده‌های مختلف استفاده شده است همخوانی دارد. بر اساس این معادله ظرفیت جذب کربن فعال و بنتونیت اصلاح شده به ترتیب برابر  $161/35 \text{ mg/g}$  و  $14/97 \text{ mg/g}$  تعیین شد که ظرفیت‌های جذب بدست آمده در مقایسه با مطالعات دیگر قابل توجه و قابل قبول است. هر چند که بنتونیت کارایی و ظرفیت قابل قبولی برای حذف فورفورال نشان داد ولی مشکلات مربوط به تولید لجن که به طور کل در مورد جاذب‌ها مطرح است جزء نقایص آن محسوب شده و همچنین امکان وا جذب آلاینده یا قابلیت استفاده مجدد آن باید در مطالعات دیگر مورد بررسی قرار بگیرد.

- low-cost bagasse fly ash. *Chemical Engineering Communications*. 2007;195(3):316-35.
3. Wirtz RA, Dague RR. Anaerobic treatment of a furfural-production wastewater. *Waste Management*. 1993;13(4):309-15.
  4. Borghei SM, Hosseini SN. Comparison of furfural degradation by different photooxidation methods. *Chemical Engineering Journal*. 2008;139(3):482-88.
  5. Philip W, Bruce A, Ann de P, Shayne G. *Encyclopedia of Toxicology Continues its Comprehensive Survey of Toxicology*. 2nd ed. USA: Academic Press; 2005.
  6. Faramarzipour M, Vossoughi M, Borghei M. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. *Chemical Engineering Journal*. 2009;146(1):79-85.
  7. Hoydonckx HE, Van Rhijn WM, Van Rhijn W, De Vos DE, Jacobs PA. *Furfural and Derivatives: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed. New Jersey: Wiley-VCH Verlag; 2011.
  8. OSHA. Occupational Safety and Health Guideline for Furfural Washington, DC: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration; 1994 [cited 19 Jun 2014]. Available from: <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/furfural/recognition.html#table>.
  9. Singh S, Srivastava VC, Mall ID. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;332(1):50-56.
  10. Sahu AK, Srivastava VC, Mall ID, Lataye DH. Adsorption of furfural from aqueous solution onto activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Separation Science and Technology*. 2008;43(5):1239-59.
  11. Boopathy R. Anaerobic biotransformation of furfural to furfuryl alcohol by a methanogenic archaeobacterium. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2009;63(8):1070-72.
  12. Belay N, Boopathy R, Voskuilen G. Anaerobic transformation of furfural by *Methanococcus deltae* (Delta) LH. *Applied and Environmental Microbiology*. 1997;63(5):2092-94.
  13. Leili M, Moussavi G, Naddafi K. The Removal of furfural from wastewater using cyclic biological reactor. *Journal of Guilan University of Medical Sciences*. 2014;22(88):51-59 (in Persian).
  14. Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soylak M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):353-62.
  15. Leili M, Mosavi SG, Naddafi K, Ghaffari M. The investigation of single ozonation process, catalytic ozonation process and single adsorption on activated carbon efficiencies for removal of furfural from aqueous solution. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2013;20(1):51-61 (in Persian).
  16. Leili M, Moussavi G, Naddafi K, Khosravi R. The investigation and comparison of furfural removal from wastewater using cyclic biological reactor (CBR) and fusarium culmorum granules. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2013;6(2):133-44 (in Persian).
  17. Leili M, Moussavi G, Naddafi K. Degradation and mineralization of furfural in aqueous solutions using heterogeneous catalytic ozonation. *Desalination and Water Treatment*. 2013;51(34-36):6789-97.
  18. Al-Asheh S, Banat F, Abu-Aitah L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*. 2003;33(1):1-10.
  19. Cuevas M, Quero SM, Hodaifa G, López AJM, Sánchez S. Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto commercial activated carbon in a batch heterogeneous reactor. *Ecological Engineering*. 2014;68(0):241-50.
  20. Tong Z, Qingxiang Z, Hui H, Qin L, Yi Z, Min Q. Kinetic study on the removal of toxic phenol and chlorophenol from waste water by horseradish peroxidase. *Chemosphere*. 1998;37:1571-77.
  21. Gupta V, Rastogi A. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(1):759-66.
  22. Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogiell*lets. *Bioresource Technology*. 2009;100(10):2685-91.

23. Febrianto J, Kosasih AN, Sunarso J, Ju Y-H, Indraswati N, Ismadji S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(2):616-45.
24. Roig M, Pedraz M, Sanchez J, Huska J, Tóth D. Sorption isotherms and kinetics in the primary biodegradation of anionic surfactants by immobilized bacteria.: II. *Comamonas terrigena* N3H. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 1998;4(5):271-81.
25. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;276(1):47-52.
26. Zhu R, Wang T, Zhu J, Ge F, Yuan P, He H. Structural and sorptive characteristics of the cetyltrimethylammonium and polyacrylamide modified bentonite. *Chemical Engineering Journal*. 2010;160(1):220-25.
27. Bhattacharyya KG, Gupta SS. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008;140(2):114-31.
28. Jafarian Moghadam E, Malmasi S, Monavari SM, Jozi SA. Survey of the environmental impact of the petrochemical industry of mahshahr economic special zone using the analytic hierarchy process method. *Environmental Sciences*. 2011;8(3):145-59 (in Persian).
29. Metcalf and Eddy. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th ed. New York: McGraw Hill; 2003.
30. Shen D, Fan J, Zhou W, Gao B, Yue Q, Kang Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;172(1):99-107.
31. Anirudhan TS, Ramachandran M. Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite. *Journal of Water Process Engineering*. 2014;1(0):46-53.
32. Oladipo AA, Gazi M. Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique. *Journal of Water Process Engineering*. 2014;2(0):43-52.
33. Zhang H, Tong Z, Wei T, Tang Y. Removal characteristics of Zn (II) from aqueous solution by alkaline Ca-bentonite. *Desalination*. 2011;276(1):103-108.
34. Leili M, Ramavandi B. The efficiency evaluation of activated carbon prepared from date stones for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014;21(3):502-13 (in Persian).
35. Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz J, Sánchez-Polo M, Ferro-García M, Bautista-Toledo I. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*. 2006;40(8):1717-25.

# **The study of furfural removal from aqueous solutions using activated carbon and bentonite modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant**

M. Leili<sup>1\*</sup>, Gh. Asgari<sup>1</sup>, A.A. Eskandari<sup>2</sup>, L. Borzoei<sup>2</sup>, B. Ramavandi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ph.D; Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

<sup>2</sup> Bachelor on Environmental Engineering; School of Public Health, Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, IRAN

<sup>3</sup> Ph.D; Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, IRAN

Received: 18 May 2015; Accepted: 16 August 2015

## **ABSTRACT**

**Background and Objectives:** Furfural is one of the toxic chemical compounds used in many industries such as petrochemical, food, paper products, pharmaceutical, etc., due to having some characteristics. Therefore, furfural could be found at different concentrations in the effluent from these industries and can enter the environment. Hence, the aim of this study was the assessment the efficiency of a low cost bentonite modified with cationic surfactant in the removal of furfural from aqueous solution.

**Material and Methods:** In this experimental study, bentonite was purchased from one of the Mines of Zanjan Province, Iran and then the efficiency of bentonite modified with the cationic surfactant CTAB (CTAB-Bent) was assessed in the adsorption of furfural from aqueous solution. Activated carbon (AC) was also purchased as commercial grade.

**Results:** Under optimum conditions, the removal efficiency of AC and CTAB-Bent was about 52 and 66%, respectively. For both adsorbents used in this study, the increase of contact time and sorbent dosage resulted in increasing the removal efficiency, but the removal efficiency was decreased with the increase of furfural initial concentrations. Regarding pH, the removal efficiency was the highest in relative acidic and neutral environment, (60 and 69% for AC and CTAB-Bent respectively). The kinetics studies revealed that the highest correlation coefficients were obtained for the pseudo-second order rate kinetic model. Adsorption data from both adsorbents was also fitted with Langmuir isotherm.

**Conclusion:** It was found that modified bentonite with CTAB as a natural adsorbent could have better efficiencies compared with activated carbon in the furfural removal, although more contact times is needed.

**Keywords:** Furfural; Natural adsorbent; Adsorption kinetic; Langmuir

---

\*Corresponding Author: [mostafa.leili@gmail.com](mailto:mostafa.leili@gmail.com)

Tel: +988138380090