مقاله
پژوهشی

# مقایسه کارایی فرایند الکتروفنتون و فرایند فنتون در حذف کروم شش ظرفیتی در حضور سیانید به عنوان مداخله گر از محیط های آبی

علیرضا رحمانی[1]، امید نعمتی ثانی[2]، علی اکبردهقان[3]، سمیه اکبری[4]، سیده نسترن اسدزاده[5]، الهام حسینی[6*]

[1]استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
[2]کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران
[3]کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران
[4]کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
[5]کارشناس مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران
[6]دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
[*]**نویسنده مسئول:** دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
پست الکترونیک: elhamhosenii@yahoo.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** *ترکیبات کروم بعنوان یکی از مهمترین ترکیبات خطر آفرین انسانی بشمار می رود. هدف از این مطالعه مقایسه کارایی فرایند الکتروفنتون و فرایند فنتون در حذف کروم شش ظرفیتی در حضور سیانید بعنوان مداخله گر از محیط های آبی بود.*

**مواد و روش کار:** *در این مطالعه تجربی، از یک راکتور به حجم مفید یک لیتر استفاده شد. تعداد ۴ الکترود از جنس آهن در فرایند الکتروفنتون، در داخل راکتور تعبیه شد. پارامترهای pH، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ورودی به راکتور، ولتاژ ورودی، غلظت هیدروژن پراکساید و حضور سیانید بعنوان مداخله گر در فرایند الکتروفنتون و پارامترهای pH، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی ورودی به راکتور، غلظت سولفات فروس، غلظت هیدروژن پراکساید و حضور سیانید بعنوان مداخله گر در فرایند فنتون مورد بررسی قرار گرفت.*

**یافته ها:** *نتایج نشان داد که کارایی فرایند الکتروفنتون در pH برابر ۳، ولتاژ ۲۰ ولت و غلظت اولیه آلاینده ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر برابر ۹۷ درصد است. همچنین در فرایند فنتون شرایط بهینه راهبردی شامل pH برابر ۳، غلظت سولفات فروس برابر ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت هیدروژن پراکساید برابر ۵۰ میلی گرم بر لیتر در غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر از کروم کارایی فرایند برابر ۹۰ درصد بدست آمد. با اضافه شدن سیانید به محیط واکنش کارایی فرایندهای مذکور کاهش یافت می شود.*

**نتیجه گیری:** *فرایند الکتروفنتون نسبت به فرایند فنتون کارایی بالاتری در حذف کروم شش ظرفیتی دارد.*

**واژه های کلیدی:** *فرایند الکتروفنتون، فنتون، کروم شش ظرفیتی، سیانید، محیط های آبی*

وصول: ۹۳/۱۲/۴
اصلاح: ۹۴/۳/۱۷
پذیرش: ۹۴/۴/۲

مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی سال ۹۴؛ دوره ۷ (۴): ۷۹۲-۷۷۹
Journal of North Khorasan University of Medical sciences 2015;7(4):779-792

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

## مقدمه

در کشورهای در حال توسعه، عدم اجرای درست و نظارت صحیح قوانین و رشد نامتمرکز صنعت، باعث شده است که منابع آبی هر روز آلوده تر از گذشته شود [۱،۲]. یکی از مهمترین عوامل آلوده کننده محیط زیست فاضلابهای صنعتی می باشد که تفاوت ماهیت و تنوع مواد شیمیایی بکار گرفته شده در فرآیندهای تولید تصفیه این نوع فاضلابها رو پیچیده می سازد [۳]. کروم شش ظرفیتی از جمله فلزات سنگین است که در پساب صنایع مختلف از جمله صنایع پردازش فلزات، صنایع آبکاری، صنایع نساجی، صنایع چرم سازی و صنایع کودسازی یافت می شود [۴]. کروم در پساب های صنعتی و طبیعت به اشکال سه و شش ظرفیتی یافت می شود. کروم شش ظرفیتی در مقایسه با کروم سه ظرفیتی تقریبا ۱۰۰ برابر سمی، سرطانزا و جهش زا است [۵]. تجمع کروم در بافتهای حیوانی و گیاهی می تواند سبب بروز مخاطرات جدی گردد که می توان به ایجاد اختلال در کارکبد، کلیه و ریه اشاره کرد [۶]. سازمان جهانی بهداشت سرطانزا بودن کروم شش ظرفیتی در انسان را تایید کرده است [۷]. حداکثر مجاز کروم در آب آشامیدنی توسط موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به شماره ۱۰۵۳، توسط این موسسه ۰/۰۱ میلی گرم در لیتر تعیین شده است [۸].

بنابراین با توجه به مخاطرات کروم شش ظرفیتی در محیط زیست و همچنین در برخی موارد با ارزش بودن بازیافت آن، از روش های مختلفی مانند فرآیند ترسیب شیمیایی، اسمزمعکوس و الکترودیالیز برای حذف یا بازیافت کروم مورد استفاده قرار گرفته است [۹،۱۱]. با این حال این فرآیندها بطور کامل رضایت بخش نبوده و معایبی از قبیل تولید لجن و هزینه بهره برداری زیادی به همراه دارد. از این رو یافتن روشهای جایگزین و موثر درحذف کروم از فاضلاب این صنعت امری ضروری و اجتناب ناپذیر است [۱۲-۱۴]. یکی از موثرترین روش های جایگزین، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در ارتباط با تولید و استفاده از رادیکال آزاد هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) است [۱۵،۱۶]. از میان فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فرآیند فنتون ($H_2O_2/Fe^{2+}$) بدلیل سهولت اجرا، مدت زمان واکنش کم، بهره گیری ازفرآیند انعقاد و لخته سازی، غیر سمی بودن ترکیبات آن، امکان بکارگیری آن در مقیاس های مختلف و ملاحظات اقتصادی مناسب می باشد [۱۷،۱۸] در فرایند فنتون رادیکالهای هیدروکسیل در شرایط اسیدی و در حضور کاتالیست آهن با تخریب پر اکسید هیدروژن بر طبق واکنش (رابطه ۱) تولید می شوند [۱۹]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet}$$ رابطه(۱)

اگر در فرآیند فنتون به جای استفاده از یون آهن دو ظرفیتی از جریان الکتریسته و الکترودهای آهن جهت تولید یون دو ظرفیتی آهن استفاده شود این فرآیند الکتروفنتون نامیده می‌شود. فرآیند الکتروفنتون در مقایسه با فرآیند فنتون متداول دارای مزایایی چون تولید دایمی یون های آهن دو ظرفیتی در طی فرآیند، تولید کمتر لجن و ایجاد خاصیت تشدید کننده بین فرآیند الکتروشیمی و فرآیند فنتون است [۲۰] و فرآیند الکتروفنتون به دلیل ویژگی‌هایی مانند هزینه نسبی کمتر، راه‌اندازی و راهبری ساده، راندمان بالا، حذف کامل آلاینده و غیره مورد توجه محققین قرار دارد [۲۱].

در فرآیند الکتروفنتون طبق رابطه ۲ در حضور یون های آهن دو ظرفیتی تولید شده بصورت الکتریکی و هیدروژن پراکساید بعنوان منبع تولید رادیکال هیدروکسیل (با عدد اکسیداسیون و احیای ۲/۸ ولت)، این رادیکال باعث تخریب آلاینده می شود. همچنین فرآیند الکتریکی آهن سه ظرفیتی احیا شده و بصورت مستمر در طی فرآیند یون های دو ظرفیتی تولید می نمایید (رابطه۳) [۲۲].

رابطه (۲)

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H_2O^{\bullet} + H^+$$ رابطه (۳)

همان گونه که مشخص است سرعت رابطه ی ۲ بسیار پایین است بعلت اینکه دراینجا تخریب خیلی ناچیز است و واکنش شبه فنتون (Fe3+/H2O2) نامیده می شود و جایی است که اکثر $Fe^{2+}$ به $Fe^{3+}$ تبدیل شده است. بنابراین میزان مصرف یون آهن دو ظرفیتی در برابر میزان تولید یون های آهن دو ظرفیتی بسیار بالاست که بیانگر نیاز به میزان زیادی یون آهن دو ظرفیتی و تولید حجم بالایی لجن در طی فرآیند می باشد اما در فرآیند

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

الکتروفنتون با استفاده از جریان الکتریکی طی رابطه ی ۴ یونهای آهن دو ظرفیتی تولید می شود [۲۳].

رابطه (۴)

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$$

فرآیند الکتروفنتون در ۴ نوع دسته بندی می شوند که رایج ترین نوع مورد استفاده تولید یون های آهن دو ظرفیتی بصورت الکتریکی و اضافه نمودن هیدروژن پراکساید بصورت دستی است. به دلیل انحلال پایین اکسیژن، سرعت تولید هیدروژن پراکساید به کندی صورت می گیرد. حضور سایر آلاینده ها در پساب های صنعتی باعث ایفای نقش مداخله کننده از طریق مصرف اکسیدان های شیمیایی مانند رادیکال هیدروکسیل در فرآیند حذف آلاینده مد نظر می باشد. قنبری و همکاران در مطالعه ای با استفاده از فرایند فنتون حذف رنگ صنایع نساجی را مورد مطالعه قرار دادند [۲۴]. سیانید یکی ازآلاینده هایی است که در بسیاری از پساب های صنعتی مانند صنایع آبکاری و پردازش فلزات در کنار فلز کروم یافت می شود [۲۵]. از آنجایی که تعیین تاثیر عوامل مداخله گر بر کارآیی فرآیند یکی از اهداف اصلی هر مطالعه ای است بنابراین تعیین تاثیر سیانید بعنوان مداخله گر در این مطالعه با این موضوع " بررسی کارایی فرآیند الکتروفنتون در حذف کروم شش ظرفیتی و در حضور سیانید بعنوان مداخله گر از پساب های سنتتیک " مورد بررسی قرارگرفت.

## روش کار

مواد مصرفی در این مطالعه شامل دی کرومات پتاسیم[1] با خلوص ۹۸ درصد، سدیم سیانید[2]با درجه خلوص ۹۸/۸ درصد، پراکسید هیدروژن[3] مایع ۳۰ درصد، اسیدسولفوریک[4]، سدیم هیدروکسید[5]، دی فنیل کاربازاید[6]، اسید نیتریک غلیظ[7]، تهیه شده از شرکت های مرک و سیگما آلدریچ. همچنین دستگاه دیجیتالی همسو کننده جریان برق مدل PS-405، pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت HACH آلمان، دستگاه اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت HACH آلمان و سانتریفوژ Sigma و شیکر مغناطیسی ALPHA مورد استفاده قرار گرفت.

مطالعه حاضر مطالعه تجربی است که در یک راکتور با جریان منقطع در زمستان ۹۲ در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در دو مرحله مجزا انجام گرفت. پایلوت مورد نظر از جنس پلکسی گلاس به حجم تقریبی ۱ لیتر می باشد که در مرحله اول فرایند الکتروفنتون و در مرحله دوم فرایند فنتون انجام گرفت. در فرایند الکتروفنتون راکتور مجهز به تعداد ۴ الکترود از جنس آهن به ابعاد ۲۰۰×۲۰×۲ میلی متر و فاصله ۲۰ میلی متر از هم بود. الکترودها بصورت دو به دو به مولد جریان الکتریسیته از نوع DC متصل بوده به گونه ای که تعداد ۲ الکترود به عنوان کاتد و دو الکترود نقش را ایفا نمود.

در مرحله اول در فرآیند الکتروفنتون تاثیر pH در رنج ۳ تا ۹، ولتاژجریان (۱۰ تا ۳۰ ولت)، غلظت هیدروژن پراکساید (۲۵-۱۰۰ میلی گرم برلیتر) و غلظت اولیه کروم (۱۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) و همچنین حضور سیانید به عنوان مداخله کننده با غلظت (۱۰۰-۵۰۰ میلی گرم در لیتر) در کارآیی فرآیند حذف مورد بررسی قرار گرفت. درآزمایش فنتون تمامی موارد زیر مورد بررسی قرار گرفت که در اینجا بجای ولتاژ جریان، میزان غلظت سولفات فرو (۱۰۰ تا۱۰۰۰میلی گرم در لیتر) مورد آزمایش قرار گرفت. تنظیم pH توسط سدیم هیدروکسید ۱ نرمال و اسید سولفوریک ۱ مولار صورت گرفت. جهت تهیه‌ی محلول کروم مادر و سایر غلظت های کروم از دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$) استفاده شد. ابتدا غلظت های ۱-۱۰ میلی گرم در لیتر کروم شش ظرفیتی تهیه و پس از قرائت میزان جذب، منحنی کالیبراسیون رسم گردید. در ادامه نمونه هایی با غلظت های مختلف کروم شش ظرفیتی وارد فرآیند شده و با در نظر گرفتن تاثیر متغیر های مورد مطالعه غلظت اولیه و باقی مانده کروم طبق دستور العمل Cr B– ۳۵۰۰ ارایه شده در کتاب استاندارد متد قرائت گردید [۲۶]. جهت جلوگیری از ایجاد تداخل

1-K2Cr2O7
2-NaCN
3-H2O2
4-H2SO4
5-NaOH
6-C13H14N4O
7-HNO3

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

عوامل مداخله گر مانند آهن باقی مانده در نمونه و لجن تولیدی و همچنین کاهش کدورت نمونه در هر مرحله، نمونه ها به مدت ۳ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند و آنالیز نمونه بعد از اضافه نمودن اسید نیتریک و دی فنیل کاربازاید بعد از گذشت زمان ۱۰ دقیقه توسط اسپکتروفتومتری با طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه گیری شد و در انتها تجزیه تحلیل داده ها با استفاده از نرم افزار اکسل مورد ارزیابی قرار گرفت.

## یافته ها

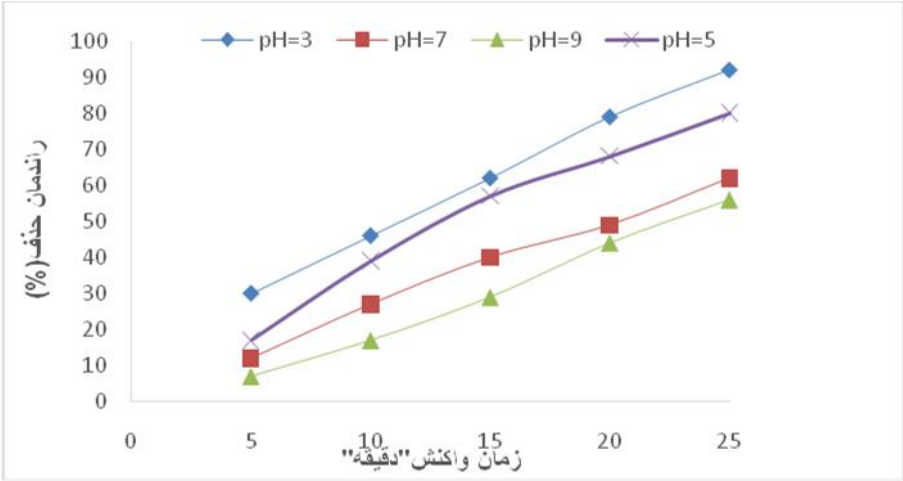
نتایج حاصل از بررسی تاثیر pH در هر دو فرآیند در محدوده (۳ تا ۹) در نمودار ۱ قسمت (الف) و (ب) نشان داده شده است. در فرآیند الکتروفنتون ولتاژ ثابت ۲۰ ولت و آمپر ۰/۵ ولت در حضور ۰/۵ گرم در لیتر سدیم سولفات بعنوان الکترولیت و در آزمایش فنتون غلظت سولفات فرو ۵۰ میلی گرم بر لیتر بود. در هر دو فرآیند غلظت اولیه کروم و پراکسید هیدروژن به ترتیب برابر ۱۰۰ و ۲۵ میلی گرم بر لیتر بود. نتایج نشان داد که کارآیی حذف کروم در هر دو فرآیند تحت تاثیر pH است. به گونه ای که در فرآیند الکتروفنتون بیشترین کارایی حذف کروم شش ظرفیتی در pH برابر ۳ به مقدار ۹۲ درصد بدست آمد و کمترین کارایی در pH برابر ۹ و در حدود ۵۶ درصد بدست آمد. نتایج حاصل از فرآیند فنتون در قسمت (ب) نشان داد که کارایی حداکثر در pH برابر ۳ و به میزان ۸۹ درصد بدست آمد.

در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر ولتاژ ورودی به راکتور در حین انجام فرآیند الکتروفنتون پرداخته شده است. در این مرحله pH برابر ۳، غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت هیدروژن پراکساید برابر ۲۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت الکترولیت ۰/۵ گرم بر لیتر بود. در این مرحله ولتاژهای ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ولت با جریان الکتریکی به ترتیب برابر ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ آمپر جهت تعیین تاثیر ولتاژ بر کارآیی فرآیند الکتروفنتون در حذف کروم شش ظرفیتی سنجیده شد. نتایج ارایه شده در نمودار ۲ بیانگر تاثیر گذار بودن این پارامتر بر کارآیی فرآیند است. بطوریکه کمترین راندمان مربوط به ولتاژ برابر ۱۰ (آمپراژ برابر ۰/۲۵ آمپر) با ۸۱ درصد و بالاترین کارآیی مربوط به ولتاژ برابر ۳۰ ولت (آمپراژ برابر ۰/۷۵ آمپر) با ۹۵ درصد راندمان حذف مشاهده شد. لذا با توجه به هزینه های اقتصادی و اختلاف کم راندمان بین ولتاژ ۲۰ و ۳۰ ولت به همین دلیل در ادامه فرایند ولتاژ ۲۰ به عنوان ولتاژ بهینه مورد مطالعه قرار گرفت.

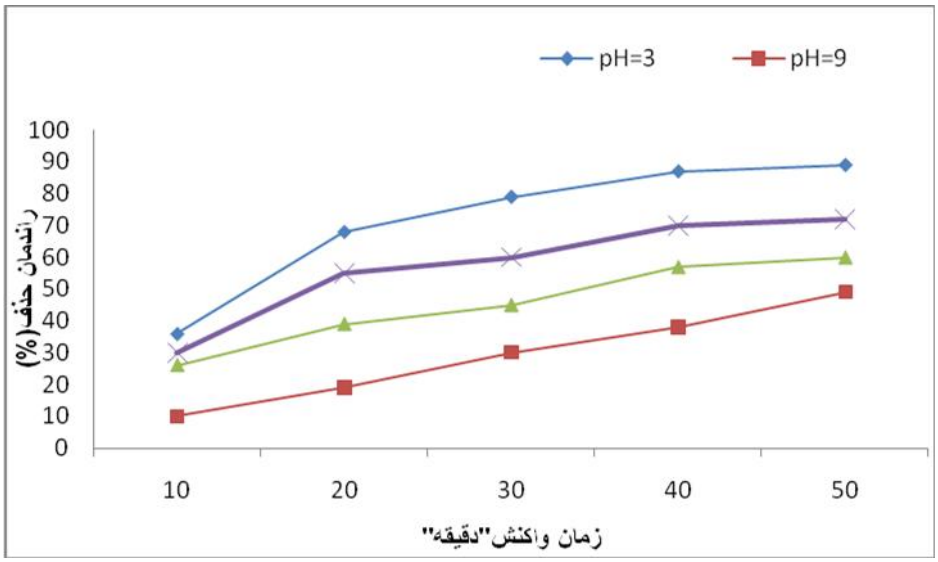
در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر غلظت هیدروژن پراکساید ورودی به راکتور در حین انجام فرآیند الکتروفنتون و فنتون پرداخته شد. در این مرحله پارامترهای ولتاژ، pH و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در شرایط بهینه، الکترولیت به میزان ۰/۵ گرم در لیتر و غلظت هیدروژن پراکساید۱۰، ۲۵، ۵۰ ، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در آزمایشات الکتروفنتون صورت گرفت. نتایج حاصل از این مرحله در نمودار 3 قسمت (الف) و (ب) ارایه شده است. همان گونه که مشخص است بالاترین کارآیی فرآیند مربوط به هنگامی است غلظت هیدروژن پراکساید ۵۰ میلی گرم بر لیتر می باشد که در این غلظت فرآیند الکتروفنتون قادر است ۹۷ درصد از کروم شش ظرفیتی را حذف نماید، با تغییر میزان غلظت هیدروژن پراکساید کارآیی فرآیند تغییر نمود. بطوریکه در غلظت های ۱۰ و ۱۰۰ میلی لیتر در لیتر هیدروژن پراکساید کارآیی فرآیند به ترتیب به ۷۶ و ۷۲ درصد کاهش یافته است. در فرآیند فنتون نیز بالاترین راندمان حذف همانند آزمایش الکتروفنتون در غلظت هیدروژن پراکساید ۵۰ میلی گرم بر لیتر می باشد که راندمان حذف در این غلظت ۹۰ درصد است.

در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر تغییرات سولفات فرو به عنوان منبع یون های آهن در فرآیند فنتون پرداخته شد، غلظت اولیه کروم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳، غلظت هیدروژن پراکساید ۵۰ میلی گرم در لیتر و غلظت سولفات فرو به ترتیب ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۷۵۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نمودار ۴ راندمان حذف کروم در غلظت ۵۰۰ میلی گرم در لیتر آهن بیشترین مقدار و حدود ۹۰ درصد می باشد که بعد از آن سیر ثابتی را طی می کند در این مرحله از مطالعه به بررسی تاثیر حضور یون سیانید بعنوان مداخله گر بر کارآیی فرآیند الکتروفنتون و فنتون در حذف کروم شش ظرفیتی پرداخته شده است که شرایط

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

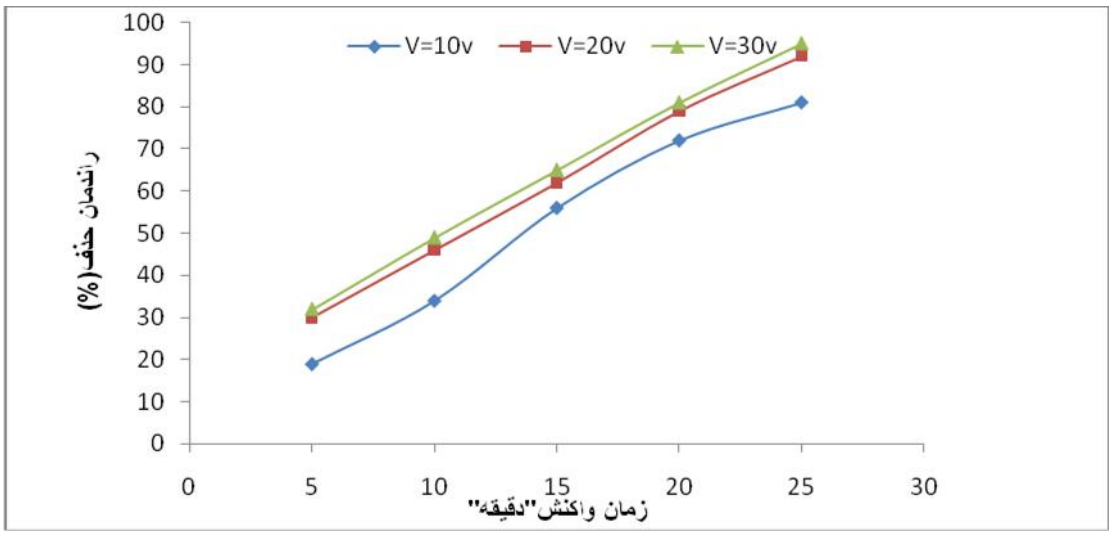



نمودار۱(الف): تاثیر تغییرات pH محیط در حذف کروم در مدت زمان مشخص در فرایند الکتروفنتون (غلظت کروم =۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ولتاژ=۲۰ ولت و زمان واکنش ۲۵ دقیقه)

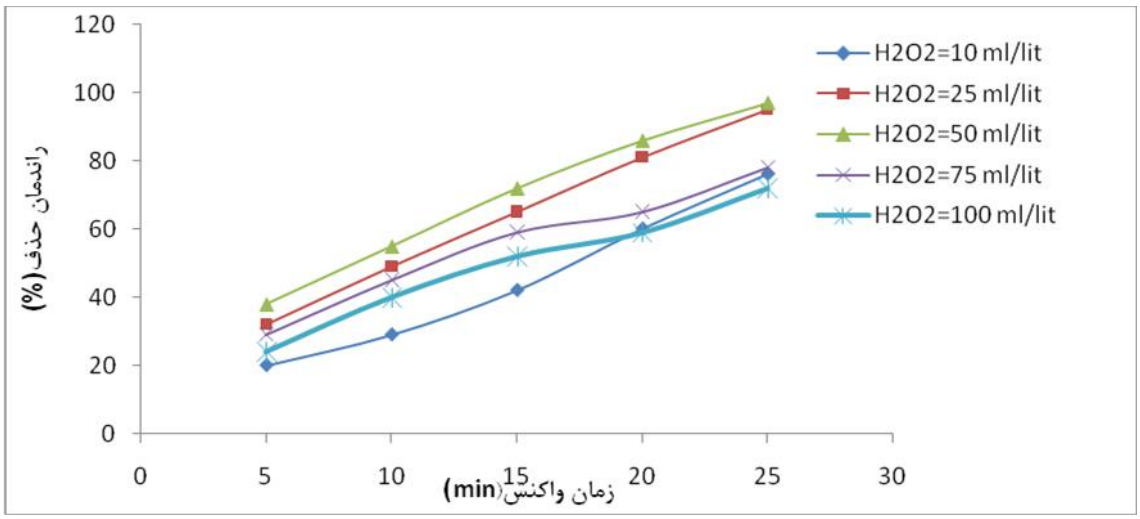



نمودار۱(ب): تاثیر تغییرات pH محیط در حذف کروم در مدت زمان مشخص در فرایند فنتون (غلظت کروم =۱۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت یون آهن۲۵۰میلی گرم درلیترو زمان واکنش ۵۰ دقیقه)

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

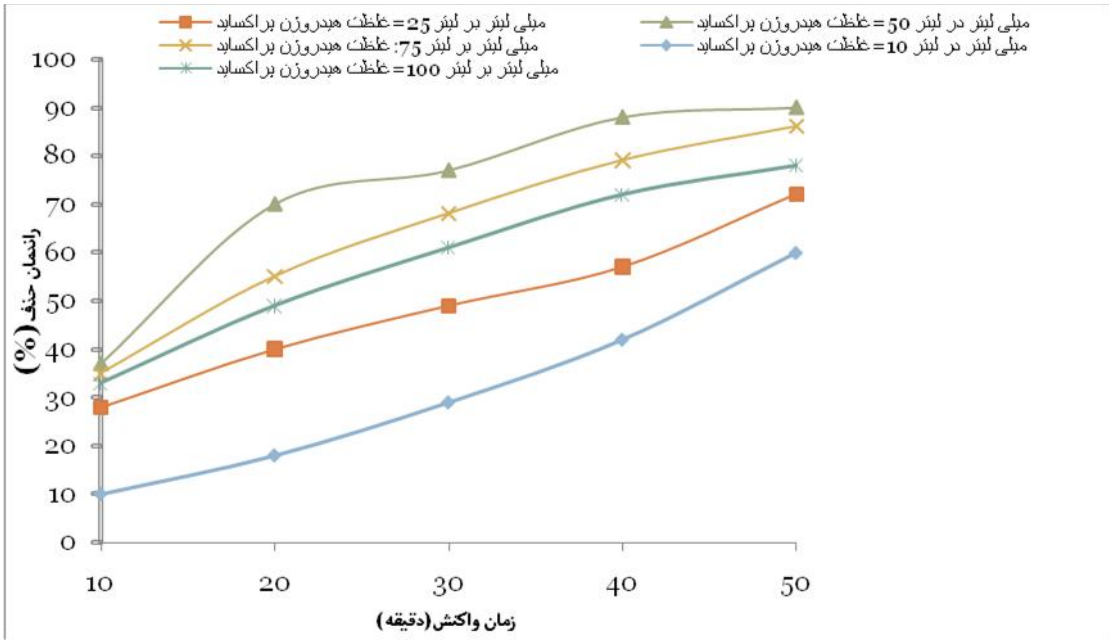



نمودار ۲: تاثیر ولتاژ بر راندمان حذف کروم در فرایند الکتروفنتون(زمان واکنش ۲۰دقیقه، غلظت اولیه کروم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳ و غلظت هیدروژن پراکساید ۲۵ میلی لیتر بر لیتر)

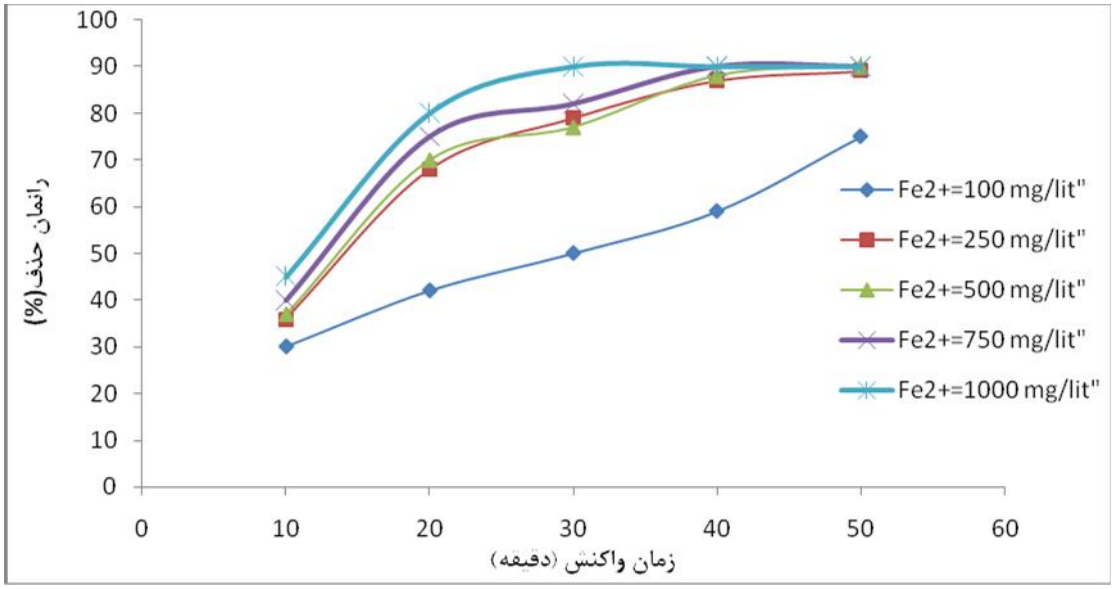



نمودار۳ (الف): تعیین تاثیر غلظت هیدروژن پراکساید بر کارآیی فرآیند الکتروفنتون در حذف کروم شش ظرفیتی (pH برابر ۳، ولتاژ برابر ۳۰ ولت، غلظت اولیه کروم ۱۰۰ mg/L، غلظت الکترولیت ۰/۵ g/L)

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]




نمودار۳ (ب): تاثیر غلظت هیدروژن پراکساید بر راندمان حذف کروم در فرایند فنتون (زمان واکنش ۵۰ دقیقه، غلظت یون آهن ۵۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۳ و غلظت اولیه کروم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر)




نمودار۴: تاثیر تغییرات غلظت یون آهن محیط در حذف کروم در مدت زمان مشخص در فرایند فنتون (غلظت کروم =۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر با ۳ و زمان واکنش ۵۰ دقیقه)

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

بهینه در این مرحله برای هردو آزمایش pH برابر ۳، غلظت اولیه کروم ۱۰۰ میلی گرم در لیتر و غلظت هیدروژن پراکساید ۵۰ میلی لیتر بر لیتر می باشد و برای آزمایش الکتروفنتون ولتاژ بهینه برابر۳۰ولت و در آزمایش فنتون غلظت یون آهن ۵۰۰ میلی گرم در لیتر می باشد. تمامی پارامترها غلظت های مختلف سیانید در دامنه ی صفر تا ۵۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دهنده تاثیر گذار بودن حضور سیانید بر کارآیی فرآیند الکتروفنتون و فنتون در حذف کروم شش ظرفیتی می باشد. در ازمایش الکتروفنتون در حالیکه سیانید در محیط حضور ندارد در بهترین شرایط فرآیند ۹۷ درصد از کروم حذف شد و با حضور سیانید در محیط کارآیی فرآیند تحت تاثیر قرار گرفت و در غلظت ۱۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر سیانید کارآیی فرآیند به ترتیب به ۶۸ و ۴۳ درصد کاهش یافته است. همچنین درآزمایش فنتون در غلظت ۱۰۰ و۵۰۰ میلی گرم در لیتر سیانید کارایی فرآیند به ترتیب ۶۵ و ۴۳ درصد نیز کاهش یافت.

## بحث

پارامتر pH نقش بسیار مهمی در فرآیندهای الکتروشیمیایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته دارد. به طوری که در تمامی مطالعات فرآیندهای مختلف نقش این پارامتر بر کارآیی فرآیند مورد استفاده سنجیده می شود. در این مطالعه نیز تاثیر پارامتر pH مورد سنجش قرار گرفت. به طور کلی در فرآیند فنتون و فرآیند های شکل گرفته از آن، حداکثر کارایی در شرایط اسیدی با pH برابر ۲ تا ۴ است [۲۷،۲۸]. همان گونه که اشاره شده است اساس فرآیند فنتون و الکتروفنتون تولید رادیکال هیدروکسیل است، خاصیت اکسیداسیون این رادیکال در pH اسیدی نسبت به شرایط قلیایی بیشتر است [۲۸]. بطوریکه در pH اسیدی قدرت اکسیداسیون و احیای رادیکال هیدروکسیل ۲/۸ ولت است ولی در pH برابر ۷ به ۱/۹ ولت کاهش پیدا می کند لذا افزایش pH باعث افزایش کارایی فرآیند فنتون و الکتروفنتون خواهد شد [۲۹]. در pH بالای ۷ رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت به مواد حد واسط با پایه ی رادیکال اتم اکسیژن تبدیل خواهد شد که خاصیت اکسید کنندگی و سرعت پایین تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل خواهند داشت [۳۰].

همچنین در pH قلیایی رادیکال هیدروکسیل به دلیل انحلال ترکیبات هیدروکسیل آهنی سبب تولید لخته های آهن می شود[۳۱]. در مطالعات صورت گرفته، در pH خیلی اسیدی ( به طور معمول زیر ۳) یون های هیدروژن بعنوان رباینده الکترون و هیدروژن پراکسید عمل می کند، که این پدیده سبب کاهش کارایی خواهد شد [۳۲]. همچنین در pH کمتر از ۳ به دلیل تولید گونه های $Fe(H_2O_6)^{2+}$ واکنش کند می شود. علاوه بر این $H_2O_2$ در غلظت های بالای یون هیدروژن به گونه های انحلال پذیر و گونه های پایدار اگزنیوم با ترکیب شیمیایی $(H_3O_2)^+$ تبدیل می شود. این یون پراکسیدهای الکتروفیلیک[1] می سازد که باعث افزایش پایداری و کاهش خاصیت واکنش با یون های آهن دو ظرفیتی می شود[۳۲،۳۳]. سایر مطالعات مشابه نیز بیانگر تاثیر pH محیط بر کارآیی فرآیند الکتروفنتون و فنتون است. سمرقندی و همکاران طی مطالعه ای که به حذف سیانید با فرآیند الکروفنتون پرداخته اند. بالاترین کارآیی فرآیند را در pH برابر ۳ گزارش داده اند که در این pH بالای ۹۰ درصد از سیانید را حذف شده است [۳۴]. در مطالعه ای که توسط علی آبادی و همکاران انجام شده و درآن از عملیات اسیدی کراکینگ و فرایند فنتون برای تصفیه پساب روغن زیتون استفاده شده است pH بهینه فرایند برابر ۳ به دست آمده است [۳۵]. و همچنین در مطالعه ای که توسط مینگ ژوا[2] و همکارانش در سال ۲۰۰۷ صورت گرفته است و راندمان حذف متیل رد توسط فرایند الکتروفنتون صورت گرفته است، راندمان حذف این آلاینده در pH=۳ بالاترین مقدار است نزدیک ۸۰ درصد است و پایین ترین مقدار حذف آلاینده در PH=۵ است که حدود ۵۰ درصد است [۳۶]. از دیگر پارامترهای تاثیر گذار بر فرآیندهای الکتروشیمیایی میزان جریان الکتریکی ورودی به راکتور فرآیند است [۳۷]. این پارامتر بر روی سرعت واکنش ها تاثیر گذار است. با افزایش جریان الکتریکی، میزان تجزیه الکتروشیمیایی آلاینده به دلیل افزایش میزان آزاد شدن یون های آهن از سطح الکترودها افزایش پیدا می کند. افزایش هر کدام از پارامترهای جریان

1. Electrophilic

2. Minghua Zou

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

الکتریکی و ولتاژ بر روی همدیگر تاثیر مستقیم دارند و باعث افزایش مصرف انرژی می گردد. بنابراین بهتر است از افزایش بیش از حد ولتاژ یا جریان الکتریکی جهت جلوگیری از ایجاد پیامد هایی همچون ایجاد گرما در راکتور، آزاد شدن بیش از حد یون های فلزی از سطح الکترودها، تولید لجن مازاد و مصرف بالای انرژی اجتناب شود [۳۸]. افزایش بیش از حد ولتاژ و جریان الکتریکی وقوع واکنش های جانبی و مداخله‌گر در راکتور را افزایش می‌دهد، این واکنش‌ها باعث کاهش کارایی فرآیند خواهند شد، انتشار گاز اکسیژن از سطح آند (واکنش ۵) و انتشار گاز هیدروژن از سطح کاتد (واکنش ۶) در ولتاژهای بالا انجام و کارایی را کاهش می‌دهد، همچنین پراکسید هیدروژن در ولتاژهای بالا به آب تجزیه می شود، که به نوبه خود کارایی را کاهش می دهد (واکنش ۷)

$$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$$

رابطه (۵)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

رابطه (۶)

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2$$

رابطه (۷)

اتوران[1] و همکارن طی مطالعه ای کارآیی فرآیند الکتروفنتون در حذف فنل از محیط های آبی را مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه درمحدوده ی ۰-۱۶ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع مورد بررسی قرار گرفت که بالاترین کارآیی فرآیند در آمپراژ ۱۶ میلی آمپر بر سانتی متر مربع گزارش شد [۴۱-۳۹]. یکی از مهمترین پارامتر های تاثیرگذار بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته رادیکال های اکسید کننده است. در فرایند فنتون و الکتروفنتون هیدروژن پراکساید بعنوان منبع تولید رادیکال هیدروکسیل است که طبق رابطه ۱ با انجام واکنش با یون های دو ظرفیتی آهن باعث تولید رادیکال هیدروکسیل می گردد با افزایش غلظت هیدروژن پراکساید تا حد خاصی باعث افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه افزایش کارایی فرایند می شود [۴۴-۴۲]. دلیل این امر را می توان این گونه توصیف نمود که در غلظت های بالا، هیدروژن پراکساید بعنوان رباینده رادیکال هیدروکسیل عمل نموده و بر روی غلظت رادیکال هیدروکسیل تاثیر منفی خواهد گذاشت. همچنین از علل دیگر ایجاد مواد حد واسط همانند $HO_2^{\circ}$ است که هنگام افزایش بیش از حد هیدروژن پراکساید از تجزیه هیدروژن پراکساید تولید می شود. این ماده حد واسط سرعت واکنش و قدرت اکسیداسیون پایین تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد. همچنین از علل کاهش کارایی در غلظت پایین این ماده می توان به عدم تولید بیشتر واکنشگر فنتون نسبت داد [۳۲]. یونهای آهن فرو تأثیر بسزایی در بازدهی فرایند اکسیداسیون فنتون دارند. بدون حضور یونهای آهن، پراکسید هیدروژن قادر نخواهد بود به تنهایی رادیکال هیدروکسیل تولید کند. البته با افزایش بیشتر یونهای آهن افزایش چشم گیری در کارایی فرآیند مشاهده نخواهد شد. افزایش مقدار یونهای آهن، رنگ محلول را قهوه ای کرده و نتیجه ای جز افزایش مقدار لجن نخواهد داشت [۴۵].

طی مطالعه ای که فرخی و همکاران برروی حذف پنتاکلروفنل به وسیله معرف فنتون انجام داده اند نیز مشاهده شده است که افزایش غلظت یون های آهن تا ۰/۰۵ مولار موجب افزایش کارایی فرایند می شود اما در غلظت‌های بالاتر از آن، کارایی فرایند کاهش می یابد [۴۶]. در پساب های صنایع آلاینده های مختلفی حضور دارند. کروم شش ظرفیتی و سیانید در بسیاری از پساب های صنعتی مانند صنعت آبکاری و پردازش فلزات در کنار همدیگر یافت می شوند بنابراین تعیین میزان مداخله ی ایجاد شده توسط سیانید در حذف کروم شش ظرفیتی در این بخش مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که مواد مداخله گر از جمله سیانید تمایل زیادی به شرکت در واکنش های اکسیداسیون و احیا دارند و در نقش رباینده رادیکال هیدروکسید ظاهر می شوند، توانایی مصرف عوامل اکسید کننده مانند رادیکال هیدروکسید و سایر اکسید کننده ها را دارند بنابراین کاهش راندمان حذف کروم شش ظرفیتی در حضور مداخله گر سیانید بدین ترتیب قابل توجیه می باشد [۲۴،۴۷]. نتایج مطالعه ای که سمرقندی و همکاران درحذف سیانید از محیط های آبی درحضور اسید هیومیک بعنوان مداخله گر انجام داده اند بیانگر تاثیر گذار بودن حضور اسید هیومیک بر کارآیی این فرآیندها در حذف سیانید می باشد [۳۴]. در مطالعه ای

1- Outturan

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

که توسط کریستین انجام شد این محقق بررسی عوامل مداخله گر را در فرایند فنتون مورد مطالعه قرار داد [۴۸].

## نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد هر دو فرایند راندمان بالایی در حذف کروم دارند، اما فرایند الکتروفنتون نسبت به فرایند فنتون کارایی بالاتری دارد. که راندمان نهایی حذف کروم در فرایند الکتروفنتون ۹۷ درصد و فرایند فنتون۹۰ درصد می باشد، که بعنوان یک روش ارزان قیمت، در دسترس و با راندمان حذف بالا برای حذف آلاینده کروم بسیار مناسب می باشد. راندمان فرایند الکتروفنتون در حضور مداخله گر الکترفنتون برابر ۶۸ درصد و در فرایند فنتون برابر ۴۳ درصد بدست آمد

## تشکر و قدردانی

مقاله حاضر حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان " مقایسه کارایی فرآیند الکتروفنتون و فرآیند فنتون در حذف کروم شش ظرفیتی از محیط های آبی در حضور سیانید به عنوان مداخله گر" مصوب معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان (شماره طرح ۹۲۱۲۱۳۴۲۷۴) می باشد، لذا نویسندگان مقاله مراتب تشکر و سپاس خود را اعلام می دارند.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

## References


1. Okadera T, Watanabe M, Xu K, Analysis of water demand and water pollutant discharge using a regional input–output table: an application to the City of Chongqing, upstream of the Three Gorges Dam in China, Ecological Economics, 2006;58(2):221-37.
2. Patterson JW, Industrial wastewater treatment technology, 1985.
3. Grady Jr CL, Daigger GT, Love NG, Filipe CD, Leslie Grady C, Biological wastewater treatment: IWA Publishing; 2011.
4. Gupta V, Shrivastava A, Jain N, Biosorption of Chromium (VI) From Aqueous solutions by green algae species, Water Research, 2001;35(17):4079-85.
5. Hamadi NK, Chen XD, Farid MM, Lu MG, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, Chemical Engineering Journal,2011;84(2):15-21.
6. Park S, Jung W-Y, Removal of chromium by activated carbon fibers plated with copper metal, Carbon Sci. 2001;2(1):15-21.
7. Organization WH, Guidelines for drinking-water quality: World Health Organization; 1997.
8. Sun J-M, Shang C ,Huang J-C, Co-removal of hexavalent chromium through copper precipitation in synthetic wastewater, Environmental science & technology, 2003;37(18):4281-7.
9. Hafez A, El-Manharawy M, Khedr M, RO membrane removal of unreacted chromium from spent tanning effluent, A pilot-scale study, Part 2, Desalination, 2002;144(1):237-42.
10. Ribeiro AB, Mateus EP, Ottosen LM, Bech-Nielsen G, Electrodialytic removal of Cu, Cr, and As from chromated copper arsenate-treated timber waste, Environmental science & technology, 2000;34(5):784-8.
11. Moreira E, Ribeiro AB, Mateus E, Mexia J, Ottosen LM, Regressional modeling of electrodialytic removal of Cu, Cr and As from CCA treated timber waste: application to sawdust, Wood Science and Technology, 2005;39(4):291-309.
12. Sikaily El, A., Nem EL, Kaled A, Abdel N.Removal of toxic chromium from wastewater using green alga Ulva lactuca and its activated carbon," Journal of Hazardous Materials, 2007;148(1-2):216-28.
13. Guan Q, Wu D, Lin Y, Chen X, Wang X, Li C, He S, Kong H, Application of zeolitic material synthesized from thermally treated sediment to the removal of trivalent chromium from wastewater, Journal of Hazardous Materials, 2009; 167(1-3); 244-249.
14. Jacinto M, David C, Perez T, Jesus D, Comparative efficiency of algal biofilters in the removal of chromium and copper from wastewater, Ecological Engineering,2009; 35(5): 856-60.
15. Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bonakdarpour B, Mofarrah E, Mehranian M, Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, Journal of Hazardous Materials, 2009;123(1-3):187-95.
16. Dantas T.L.P, Mendonca V.P, Jose H.J, Rodrigues A.E, Moreira M, Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe2O3 carbon, Journal of Chemical Engineering, 2006; 118(1-2):77-82.
17. Badawy M.I, Wahaab R.A, El-Kalliny A.S, Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater, Journal of Hazardous Materials, 2007; 167(1-3), 567-74.
18. Barreto-Rodrigues M, Silva F.T, Paiva T.C.B, Combined zero-valent iron and fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater , Journal of Hazardous Materials, 2009;165(1-3),1224-28.
19. Su C-C, Chen C-M, Anotai J, Lu M-C, Removal of monoethanolamine and phosphate from thin-film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) wastewater by the fluidized-bed Fenton process, Chemical Engineering Journal, 2013;222:128-35.
20. Amat A, Arques A, Lopez F, Miranda M, Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants, Solar Energy, 2005;79(4):393-401.


[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

21.Virkutyte J, Jegatheesan V, Electro-Fenton, hydrogenotrophic and $Fe^{2+}$ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: Different experimental strategies, Bioresource Technology, 2009;100(7):2189-97.
22.Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A, Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, Critical reviews in environmental science and technology, 2006;36(1):1-84.
23.Zazo J, Casas J, Mohedano A, Gilarranz M, Rodriguez J, Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent, Environmental science & technology, 2005;39(23):9295-302.
24.Eslami A, Moradi M, Ghanbari F, Mehdipour F, Decolorization and COD removal from real textile wastewater by chemical and electrochemical Fenton processes: a comparative study, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2013;11(1):31-9[Persian]
25.Jin WJ, Fernández-Argüelles MT, Costa-Fernández JM, Pereiro R, Sanz-Medel A, Photoactivated luminescent CdSe quantum dots as sensitive cyanide probes in aqueous solutions, Chemical Communications, 2005(7):883-5.
26.APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters, 21std. Washington, DC: American Public Health Association (APHA); 2005.
27.Ranjit PJD, Palanivelu K, Lee C-S, Degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method, Korean Journal of Chemical Engineering, 2008;25(1):112-7.
28.Burbano A, Dionysiou DD, Suidan MT, Richardson TL, Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, Water Research, 2005;39(1):107-18.
29.Babuponnusami A, Muthukumar K, Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods, Clean–Soil, Air, Water, 2011;39(2):142-7.
30.Westerhoff P, Mezyk SP, Cooper WJ, Minakata D, Electron pulse radiolysis determination of hydroxyl radical rate constants with Suwannee River fulvic acid and other dissolved organic matter isolates, Environmental science & technology, 2007;41(13):4640-6.
31.Nidheesh PV, Gandhimathi R, Ramesh ST, Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review, Environmental Science and Pollution Research, 2013;20(4):2099-132.
32. Xu X, Li X, Li X, Li H, Degradation of melatonin by UV, UV/$H_2O_2$, $Fe^{2+}$/$H_2O_2$ and UV/$Fe^{2+}$/$H_2O_2$ processes, Separation And Purification Technology, 2009; 68 ( 2): 261-266
33.Hammami S, Oturan MA, Oturan N, Bellakhal N, Dachraoui M, Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron-doped diamond anode, Desalination and Water Treatment, 2012;45(1-3):297-304.
34.Samarghandi M, Shabanloo A, Shamsi K, Mehralipour J, Poureshgh Y, Performance of Electrofenton Process to Remove Cyanide from aquatic Environments in Presenceof Interfering Humic Acids Journal of Health ardabil, 2013;4:293-303[Persian]
35.Aliabadi M, Fazel S, Vahabzadeh F, Application of Acid Cracking and Fenton Processes in Treating Olive Mill Wastewater, Iranian Journal of Water and Wastewater, 2006;57:30-6[Persian]
36.Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G, Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, Separation and Purification Technology, 2007;57(2):380-7.
37.Babuponnusami A, Muthukumar K, Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, Chemical Engineering Journal, 2012;183:1-9.
38.Panizza M, Cerisola G, Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, Applied Catalysis B: Environmental, 2007;75(1):95-101.
39.Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA, Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode, Applied Catalysis B: Environmental, 2008;83(1):140-9.
40. Moussavi G, Mahmoudi M, Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals, Chemical Engineering Journal, 2009;152(1):1-7.
41.Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E, Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products, Bioresource technology, 2011;102(23):10987-95.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

42.Mohammadi AS, Mehralipour J, Shabanlo A, “et al”, Comparing the Electrocoagulation and Electro-Fenton Processes for Removing Nitrate in Aqueous Solution for Fe Electrodes, Mazand Univ Medical Scince. 2013;56-67[Persian]
43.Gomathi Devi L, Girish Kumar S, Mohan Reddy K, Munikrishnappa C, Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, Journal of Hazardous Materials, 2009;164(2):459-67.
44.Vaiopoulou E, Gikas P, Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review, Water Res. 2012;46(3):549-70.
45. Zhang H, Choi HJ, Huang C-P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, Journal of Hazardous Materials, 2005;125(1):166-74.
46. Panizza M, Cerisola G, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent, Water Research, 2001;35(16):387-92.
47. He D, Guan X, Jun M, Influence of humic acids of different origins on oxidation of phenol and chlorophenols by permanganate, Journal of Hazardous Materials, 2010;8:168-82.
48. Winterbourn CC, Toxicity of iron and hydrogen peroxide: the Fenton reaction, Toxicology Letters, 1996;82(83):969-74.

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]

Original Article

# Comparison of performance the electro fenton and Fenton process in the removal of hexavalent chromium in presence of cyanide as an intermediate in aqueous

*Rahmani AR[1], nemati sani O[2], dehghan AA[3], akbari S[4], asadzadehSN[5], Hosseini E[6] **

[1]Professor, Environmental Health ,Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran .
[2] MSc. Department of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.
[3]Sc.PhD Student of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.
[4]M.Sc .Environmental Health, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamad an University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
[5]MSc in Environmental Health, University of Medical Sciences Bojnurd, Bojnurd, Iran
[6]BS.Environmental Health, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
**Corresponding Author:** School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences , Hamadan, Iran
Email: elhamhosenii@yahoo.com

## Abstract

**Background and objectives:** *The chromium compounds could be hazardous to human's health. The aim of this study was to compare the Performance of Electro-Fenton and Fenton process in the removal of chromium in presence of cyanide as an Intermediate in aqueous.*

**Material & Methods:** *In this experimental study, a reactor with 1 liter useful volume was used. Four electrodes made of iron were used in EF. Parameters of study including pH, Voltage, initial concentration of chromium, $H_2O_2$ and cyanide as an intermediate in EF process and pH, concentration of Fe ions, initial concentration of chromium, $H_2O_2$ and cyanide as an intermediate in F process were examined.*

**Results:** *The results showed that efficiency of EF process in pH=3, Voltag = 20V in 100 mg/lit chromium, was 97%. Also in F process in optimum condition with pH=3, Fe ions = 500mg/lit, $H_2O_2$ = 50ml/lit and chromium concentration = 100 mg/L efficiency was 90%. By cyanide addition reactor efficiency was decreased.*

**Conclusion:** *EF process outperformed Fenton process in removal of chromium compounds.*

**Keywords:** *Electro-Fenton process, Fenton process, chromium, Cyanide, aques*

*Journal of North Khorasan University of Medical sciences 2015;7(4): 779-792*

Recivied: 23 Feb 2015
Revised: 7 Jun 2015
Accepted: 23 Jun 2015

[ Downloaded from journal.nkums.ac.ir on 2026-11-14 ]