Removal of Styrene from Airflow by Photocatalytic Method Using Zinc Oxide Nanoparticles Stabilized on Diatomite

Hossinali Rangkooy[1,2] , Hasan Irvani[3] , Hosein Shojaee -Farah Abady[4], Mojtaba Nakhaei pour[5] , Marziyeh Shahryari[6]

1. Assistant Professor, Department of Occupational Health Engineering, Health Faculty, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran. ORCID ID: 0000-0003-2568-4202.
2. Assistant Professor, Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran. ORCID ID: 0000-0003-2568-4202.
3. Instructor, Department of Occupational Health, Health Faculty, Semnan University of Medical Sciences, Semnan, Iran. ORCID ID: 0000-0003-2057-5234.
4. Instructor, Department of Occupational Health Engineering, Health Faculty, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran. ORCID ID: 0000-0002-7903-2624.
5. Master of Occupational Health Engineering, Social Development and Health Promotion Research Center, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran. Corresponding author: Email: nakhaeimojtaba13@gmail.com, Tel: 051-57229025. ORCID ID: 0000-0001-7781-0931.
6. Instructor, Department of Safety Engineerin, Abdanan University of Applied. Ilam, Iran. ORCID ID: 0000-0003-0095-9644.

ABSTRACT

Background and Aim: Styrene monomer is a volatile organic compound that is used extensively in the manufacture of plastics, rubber, and resins. Many health effects caused by continuous exposure to styrene have been reported by different organizations of health and safety. This study was carried out to determine the efficiency of photocatalytic removal of styrene by using zinc oxide nanoparticles immobilized on diatomite.

Materials and Methods: This study was done on a laboratory scale, in which zinc oxide nanoparticles with the size of 20 to 40 nm and 5% concentration were stabilized on the natural diatomite and then irradiated with UV light as a photocatalytic agent in order to degrade styrene vapors.

Results: In this study, the concentrations of 20, 100, and 300 ppm styrene were passed through a reactor containing diatomite substrate covered with nano-ZnO (MDi/ZnO 5%). The results showed that thr bed of MDi/ZnO 5% could remove 35 percent of styrene vapors at concentrations of 20 ppm and a flow rate of 1 lit /min.

Conclusion: Due to the removal efficiency of 35% styrene vapors by MDi/ZnO 5% substrate and properties such as low cost and availability of diatomite and zinc oxide, it can be used from the bed to remove volatile organic compounds, but in comparison to similar studies with other beds such as natural and synthetic zeolites and activated carbon, it could not achieve the desired results in a photocatalytic activity for its application in industry. However, because of its abundance in the world and Iran, low cost of preparation, and also its unique characteristics, further studies are recommended about its modification and application in photocatalytic processes.

Keywords: Diatomite, Photocatalytic removal, Styrene, Nanoparticle

Received: July 2, 2019 **Accepted:** Feb 12, 2020

How to cite the article: Hossinali Rangkooy , Hasan Irvani , Hosein Shojaee -Farah Abady, Mojtaba Nakhaei pour , Marziyeh Shahryari . Removal of Styrene from Airflow by Photocatalytic Method Using Zinc Oxide Nanoparticles Stabilized on Diatomite. SJKU. 2021;26(1):98-110.

Copyright © 2018 the Author (s). Published by Kurdistan University of Medical Sciences. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial License 4.0 (CCBYNC), where it is permissible to download, share, remix, transform, and buildup the work provided it is properly cited. The work cannot be used commercially without permission from the journal

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان / دوره بیست و شش / فروردین و اردیبهشت ۱۴۰۰/۱۱۰-۹۸

حذف استایرن از جریان هوا به روش فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی دیاتومیت

حسینعلی رنگکوی[۱و۲]، حسن ایروانی[۳]، حسین شجاعی فرح آبادی[۴]، مجتبی نخعی پور[۵*]، مرضیه شهریاری[۶]

۱. استادیار ، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز ، اهواز، ایران. کد ارکید: ۴۲۰۲-۲۵۶۸-۰۰۰۳-۰۰۰۰

۲. استادیار، مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی ، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز ، اهواز ، ایران. کد ارکید: ۴۲۰۲-۲۵۶۸-۰۰۰۳-۰۰۰۰

۳. مربی، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سمنان، سمنان، ایران . کد ارکید: ۵۲۳۴-۲۰۵۷-۰۰۰۳-۰۰۰۳

۴. مربی، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران . کد ارکید: ۲۶۲۴-۷۹۰۳-۰۰۰۲-۰۰۰۰

۵. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت حرفه ای، مرکز تحقیقات توسعه اجتماعی و ارتقای سلامت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران. نویسنده مسئول: پست الکترونیک: nakhaeimojtaba13@gmail.com، تلفن: ۰۵۱-۵۷۲۲۹۰۲۵، کد ارکید: ۰۹۳۱-۷۷۸۱-۰۰۰۱-۰۰۰۰

۶. مربی،گروه مهندسی ایمنی، دانشگاه علمی کاربردی آبدانان، ایلام، ایران. کد ارکید: ۹۶۴۴-۰۰۹۵-۰۰۰۳-۰۰۰۰

چکیده

زمینه و هدف: مونومر استایرن یکی از ترکیبات آلی فرار است که در صنایع لاستیک، پلاستیک و رزین کاربردهای زیادی دارد. اثرات بهداشتی زیادی از مواجه مداوم با بخارات استایرن توسط سازمان‌های مختلف ایمنی و بهداشت گزارش شده است. مطالعه حاضر با هدف تعیین راندمان حذف فوتوکاتالیستی استایرن، با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی دیاتومیت انجام گردید.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت، ابتدا نانوذرات اکسید روی با اندازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر و غلظت ۵ درصد بر روی دیاتومیت طبیعی تثبیت شد و سپس جهت حذف فوتوکاتالیستی استایرن، تحت تابش نور UV قرار گرفت.

یافته‌ها: در این تحقیق غلظت‌های ppm ۲۰، ppm ۱۰۰ و ppm ۳۰۰ بخارات استایرن از راکتور حاوی بستر دیاتومیت آغشته شده با نانو ذرات ZnO (MDi/ZnO 5%) عبور داده شد. نتایج نشان داد که بستر MDi/ZnO 5% قادر به حذف بخارات استایرن در غلظت ppm ۲۰ و دبی lit/min۱ تا میزان ۳۵ درصد می‌باشد.

نتیجه‌گیری: با توجه به راندمان حذف ۳۵ درصدی بخارات استایرن توسط بستر MDi/ZnO 5% و خصوصیاتی مانند ارزان و در دسترس بودن دیاتومیت و اکسید روی، می توان از این بستر در حذف ترکیبات آلی فرار استفاده کرد. اما در مقایسه با مطالعات مشابه با سایر بسترها مانند زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی و کربن فعال نمی تواند نتایج مطلوبی را در یک فعالیت فوتوکاتالیستی برای کاربرد آن در صنعت بدست آورد. با این وجود، به دلیل فراوانی آن در جهان و ایران و هزینه پایین تهیه و نیز ویژگی های منحصر به فرد ، توصیه می شود مطالعات بیشتری در مورد اصلاح و کاربرد آن در فرآیندهای فوتوکاتالیستی انجام شود.

واژه های کلیدی: دیاتومیت، حذف فوتوکاتالیستی، استایرن، نانوذره

وصول مقاله:۹۸/۴/۱۱ اصلاحیه نهایی:۹۸/۱۰/۷ پذیرش:۹۸/۱۱/۲۳

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

مقدمه

ترکیبات آلی فرّار (Volatile Organic Compounds, VOCs) از فراوانترین آلاینده‌های هوا هستند که در نتیجه فعالیت‌های صنعتی در صنایع تولید مواد شیمیایی، پتروشیمی و صنایع وابسته تولید می‌گردد. این ترکیبات گروه بزرگی از مواد را تشکیل داده که موجب آلوده شدن هوای محیط کار، محیط زیست و فضاهای بسته مسکونی می‌گردد. علاوه بر اثرات باالقوه این ترکیبات بر سلامت کارگران در محیط-های صنعتی، ترکیبات آلی فرّار از منابع اصلی واکنش‌های فوتوشیمیایی در جو به شمار رفته که در نتیجه خطرات زیست محیطی متعددی از جمله تخریب لایه ازن، ایجاد باران‌های اسیدی و تغییرات آب و هوا را موجب می‌شوند (۱). دانش محیط زیست و آگاهی روزافزون در مورد نقش و اهمیت حفاظت از محیط زیست موجب تدوین مقرّارتی برای کنترل انتشار ترکیبات آلی فرّار شده است. در چنین شرایطی لازم است در صنایع و فرایندهایی که ترکیبات آلی فرّار تولید و یا استفاده می شوند، اقدامات کنترلی مناسب و موثر برای حذف و تجزیه این ترکیبات به کار گرفته شود. انتشار ترکیبات آلی فرّار در محیط کار و محیط زیست، چالش مهم کنترل آلودگی هوا در حال حاضر است (۱, ۲).

یکی از ترکیبات آلی فرار مونومر استایرن می‌باشد. استایرن یک ترکیب آلی فرار روغنی بی‌رنگ و بویی شیرین نزدیک به زایلن دارد که معمولا از واکنش دهیدروژناسیون کاتالیستی اتیل بنزن تولید می‌شود (۳) و از جمله مهمترین موادی است که در صنایع پلاستیک و لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. بر اساس گزارش سازمان حفاظت از محیط زیست ایالات متحده آمریکا (United States Environmental Protection Agency, EPA) مواجهه حاد با مونومر استایرن می‌تواند اثرات عصبی از جمله افسردگی، از دست دادن تمرکز، ضعف و خستگی و حالت تهوع ایجاد نماید. مواجهه مزمن با استایرن نیز می‌تواند بر روی سیستم اعصاب مرکزی تاثیر گذار باشد. همچنین تحریک و آسیب‌های عصبی در مواجهه‌های حاد استایرن در غلظت های بالاتر از ppm ۱۰۰ مشاهده شده است (۴). بر اساس شاخص PEL استاندارد اداره بهداشت و ایمنی شغلی آمریکا (Occupational Safety & health Administration, OSHA) ، متوسط غلظت مجاز مواجهه ماده شیمیایی در ۸ ساعت کار روزانه و ۴۰ ساعت کار هفتگی (Time Weighted Average, TWA) برابر ppm ۱۰۰ بوده و حد تماسی شغلی کوتاه مدت (STEL) ماده ppm ۲۰۰ اعلام شده است. همچنین بر اساس استاندارد مجمع دولتی متخصصین بهداشت صنعتی آمریکا (American Conference of Governmental Industrial Hygienists, ACGIH) TWA=۲۰ ppm و TLV-STEL=۴۰ ppm می باشد. همچنین کمیته فنی بهداشت حرفه ای ایران حد مجاز یک شیفت کاری را ppm ۲۰ و حد تماس شغلی کوتاه مدت را ppm ۴۰ اعلام نموده است (۵, ۶).

از آنجایی که حذف این آلاینده از هوای تنفسی و حذف آن از هوای خروجی مولدهای استایرن مساله بسیار مهمی می‌باشد، لازم است تا با روش‌هایی بتوان از انتشار این آلاینده به هوای محیط جلوگیری به عمل آورد. از فرایندهای کنترلی مرسوم که برای کاهش یا حذف ترکیبات آلی فرار استفاده می‌گردد، می‌توان به روش جذب، اکسیداسیون حرارتی، اسکرابینگ مرطوب، اکسیداسیون شیمیایی و متراکم سازی اشاره کرد (۱, ۷, ۸). در میان روش‌های مختلف حذف و کاهش این ترکیبات، روش جذب سطحی به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. فرایند جذب برای حذف آلاینده‌های گازی موثر می‌باشد، به طوری که در غلظت کم راندمان حذف می تواند تا ۹۸٪ افزایش یابد (۹). یکی از جاذب‌هایی که اخیرا مورد توجه قرار گرفته، دیاتومیت است. دیاتومیت یا خاک دیاتومه یک سنگ رسوبی سبک وزن می باشد که

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

با مرگ جلبک‌های دیاتومه تولید می‌گردد. دی اکسید سیلیس از اجزای اصلی دیاتومیت بوده و ناخالصی‌هایی نظیر آهن، آلومینا و اکسیدهای فلزی به نسبت کمتر در ساختار دیاتومیت یافت می شود. دیاتومیت ماده‌ای است با دوام، سبک وزن و با تخلخل زیاد که مساحت سطح ویژه‌ای در حدود ۵۰-۲۰۰ m^2/g دارد. این جاذب دارای گروه‌های هیدروکسیل باند شده با هیدروژن در سطح خود است (۱۰). این ماده به طور گسترده در عایق صوت و حرارت به عنوان فیلتر، مواد ساینده و در تولید مواد منفجره استفاده می‌شود (۱۱). مطالعات اخیر که با هدف جذب و اکسیداسیون کاتالتیکی ترکیباتی از جمله مونوکسید کربن (۱۲)، فنول (۱۱) و فلوراید (۱۳) بر روی دیاتومیت انجام شد کارایی مناسب این جاذب را گزارش کرده‌اند.

با تمام مزایای که برای جاذب‌ها ذکر گردید این بسترها دارای معایبی می‌باشند که می‌توان به اشباع شدن آن‌ها و نیاز مجدد آن ها به احیا و تعویض اشاره کرد. همچنین این روش‌ها تنها قادر به تبدیل شکل گازی آلاینده‌های آلی به شکل جذب شده آن می‌باشند در حالی که سمیت مطلق آن آلاینده هنوز باقی مانده است (۱۴). در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Process, AOP) به عنوان روشی برای تصفیه آلاینده‌های آلی مطرح بوده اند. این روش‌ها مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند که قادر است گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کند. در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فوتوکاتالیست‌های ناهمگن به عنوان یک روش موفق برای تجزیه انواع آلاینده‌های آلی بکار برده می‌شوند (۱۷-۱۵). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بطور کلی به فرآیندهایی گفته می‌شود که در آن یک ماده اکسیدکننده قوی مانند آب اکسیژنه، ازن و یک کاتالیست مانند اکسید روی، آهن و منگنز در حضور یا عدم حضور منبع تابش اشعه فرابنفش مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیندها بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که سبب تبدیل آلاینده‌های شیمیایی آلی به مواد معدنی می‌شود که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارند. هنگامی که انرژی یک فوتون برابر یا بیشتر از شکاف انرژی (Eg) نیمه رسانا باشد نتیجه آن برانگیختن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت است که به علت برانگیختن الکترون باعث تولید حفره در باند ظرفیت می‌شود. الکترون‌های تحریک شده و حفره‌ها می‌توانند بطور مستقیم یا غیر مستقیم تولید رادیکال هیدروکسیل کنند که رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند (۱۸, ۱۹).

نانوذره ZnO یک نیم رسانا با شکاف باند مستقیم است که در دمای اتاق دارای انرژی شکاف باند ۳/۳۷ ev می‌باشد. خواص فلورسنت آن باعث شده تا کاربرد بالقوه‌ای در دستگاه‌های انتشار فرابنفش داشته باشد. این نانوذره با توجه به ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی و مکانیزم نوری مشابه تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) به عنوان جایگزین بسیار مناسب برای TiO_2 در نظر گرفته می‌شود (۲۰). مطالعات مختلف کارایی متفاوتی از نانوذرات ZnO و TiO_2 گزارش کرده‌اند. در مطالعه‌ی Liao Yichuan و همکاران حذف فوتوکاتالیستی بخارات فرمالدئید توسط TiO_2 و ZnO مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج مطالعه آن ها نشان داد کارایی حذف فرمالدهید توسط نانوذرات TiO_2 بیشتر از نانوذرات ZnO است (۲۱). برخی از مطالعات نیز نمایش بهتری از ZnO نسبت به TiO_2 در تخریب فتوکاتالیستی موادی مثل ۲-فنیل فنول، رودامین ۶، اسید قرمز و ... را گزارش کرده اند (۲۲ و۲۳). نانوذرات ZnO دارای حساسیت نوری بالا، ماهیت غیرسمی، پایداری زیاد، شکاف انرژی گسترده و راندمان بالا در تولید الکترون‌ها می‌باشد. خاصیت شکاف انرژی سبب جذب بخش اعظمی از طیف

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

UV توسط این نانوذره می‌گردد (۲۴). پژوهش‌های حاضر نشان می‌دهدکه تثبیت سازی فوتوکاتالیست بر روی ماده جاذب، کارآیی حذف آلاینده را به میزان زیادی ارتقاء می‌دهد (۲۷-۲۵). Ichiura در تحقیق خود برای بالا بردن میزان بازدهی سیستم فوتوکاتالیست پیشنهاد کرده است که اگر از یک جاذب اولیه مانند زغال فعال به عنوان بستر فوتوکاتالیست استفاده شود کارائی سیستم به مراتب بهتر خواهد بود (۲۸). لذا در این تحقیق سعی شد با تثبیت نانوذرات اکسید روی بر روی جاذب دیاتومیت راندمان حذف استایرن مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. در این مطالعه از دانه‌های دیاتومیت طبیعی معدن دیاتومیت اسفزار بیرجند استفاده شد. نانوذرات اکسید روی با اندازه ۲۰ تا ۴۰ نانومتر ساخت آمریکا از کمپانی پیشگامان نانو مواد ایرانیان تهیه شد. استایرن (درصد خلوص > ۹۹/۹۸) و دیگر مواد مورد نیاز از جمله اسید کلریدریک از شرکت مرک آلمان به صورت تجاری خریداری شد.

در ابتدا، برای آماده‌سازی دیاتومیت‌ها به این صورت عمل شد که دیاتومیت طبیعی از معدن دیاتومه بیرجند، تهیه و با استفاده از الک‌های ۴۰-۲۰ مش بندی گردید. مواد پس از شستشو با آب مقطر، در هوا خشک شدند (نمایش با Di-H_2O). سپس توسط اسیدکلرید ۲ مولار شستشو داده شد و به فرم اسیدی (H) آماده گردید، به این صورت که مقداری دیاتومیت طبیعی را به ظرف حاوی اسیدکلریک ۲ مولار منتقل و سپس به مدت یک ساعت روی گرم‌کن برقی (هیتر) مجهز به شیکر در دمای ۷۵ درجه سلسیوس قرار داده شد، سپس به وسیله کاغذ صافی واتمن صاف گردید، نمونه دیاتومیت سپس با مقدار لازم آب مقطر داغ و پس از آن آب مقطر سرد تا رسیدن به pH=۷ شستشو داده و برای خشک شدن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در آون (فور) به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. (نمایش با MDi).

در این آزمایش نانوذرات اکسید روی در نسبت ۵ درصد به صورت یک سوسپانسیون آبی تهیه و سپس بستر دیاتومیت به سوسپانسیون مذکور افزوده گردید. جهت نفوذ و تثبیت نانوذرات اکسید روی به داخل خلل و فرج و سطح دیاتومیت به مدت ۸ تا ۱۲ ساعت در شیکر قرار داده شد. در نهایت بعد از صاف و خشک کردن نمونه همچون مرحله قبل، جهت کلسیناسیون و فعال سازی نانوذرات، نمونه در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت در کوره قرار داده شد. (نمایش با MDi/ZnO 5%). برای تعیین ویژگی-های فیزیکی و مرفولوژیکی، بررسی تغییرات سطح ویژه بستر و تعیین گروه‌های عامل بستر از تصاویر دستگاه اسکن میکروسکوپ الکترونی (Scanning Electron Microscope, SEM)، تست تخلخل سنجی (Brunauer–Emmett–Teller, BET)، الگوهای پراش سنجی پرتوی ایکس (X-Ray Diffraction,XRD) و تست طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (X-Ray Fluorescence, XRF) استفاده شد.

شکل ۱ سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد. جهت انجام آزمایشات، لوله‌ای استوانه‌ای از جنس شیشه کوارتز به قطر ۲ سانتی متر و ارتفاع ۲۴ سانتی متر به عنوان راکتور واکنش استفاده شد که دارای یک ورودی از قسمت پایین و یک خروجی در جهت عکس از قسمت بالای آن می‌باشد، به گونه‌ای که یک لامپ فرابنفش ۸ وات (قطر ۱,۵ و طول ۳۰ سانتی متر) در داخل (مرکز راکتور) و سه لامپ فرابنفش ۶ وات (قطر ۱,۵ و طول ۲۰ سانتی متر) دیگر در قسمت بیرونی راکتور قرار داده شد. بستر MDi/ZnO 5% در داخل راکتور و در اطراف لامپ داخلی قرار داده شد و جریان هوای حاوی استایرن به صورت دینامیک در دما، رطوبت، دبی و غلظت معین از

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

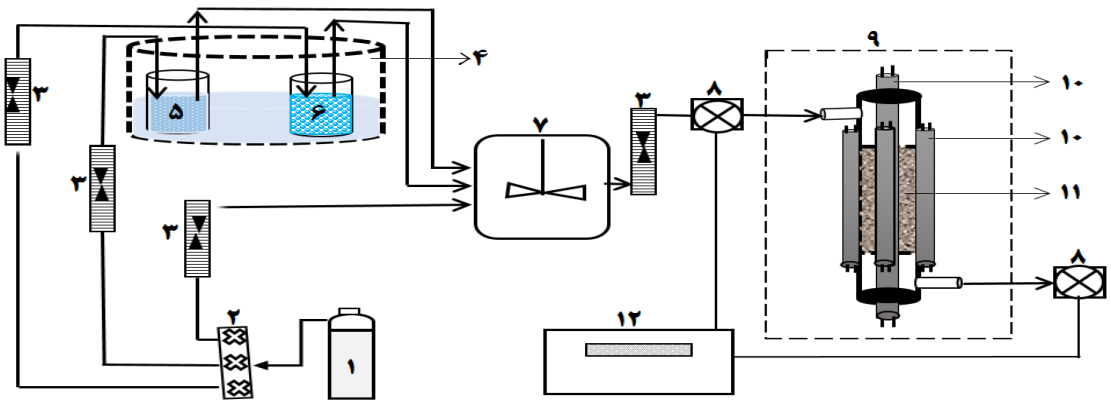
[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

روی بستر عبور داده شد. جهت تولید دینامیک غلظت های مشخص استایرن از روش تبخیر که یکی از ساده ترین روش های غلظت سازی است استفاده گردید. جریان هوای آلوده به استایرن به طور مصنوعی و با عبور دادن هوای خالص از روی محلول استایرن به وجود آمد. دبی عبوری از راکتور نیز برابر ۱ لیتر در دقیقه تنظیم و کلیه آزمایشات در دمای هوای ۲ ±۳۰ درجه سانتی گراد انجام شد.

هر چند در مطالعات قبلی عبور نور UV را از کوارتز تایید کرده بودند ولی در این تحقیق بوسیله دستگاه UV سنج نوع MR کلاس ۲,۵ در چهار موقعیت مختلف: ۱- چسبیده به لامپ، ۲- در فاصله ۲mm از لامپ، ۳- بر روی راکتور خالی حاوی لامپ مرکزی، ۴- بر روی راکتور حاوی بستر و لامپ مرکزی میزان UV اندازه گیری شد و با هم مقایسه شد نتایج نشان داد که بیش از ۹۰٪ UV از شیشه عبور کرده است. لازم به ذکر است در اندازه گیری UV بر روی راکتور حاوی بستر به علت وجود دیاتومیت در داخل راکتور اجازه خروج UV از راکتور را نمی‌دهد.

در این مطالعه نیز از ۳ غلظت متفاوت استایرن ورودی (C0) به راکتور (۲۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ ppm) برای تعیین میزان کارایی حذف نیز استفاده شد. مقادیر غلظت استایرن در خروجی (C) محفظه یکنواخت ساز در فواصل زمانی ۵ دقیقه توسط دستگاه قرائت مستقیم (Phochek مدل ۵۰۰۰، ساخت کشور انگلستان) اندازه گیری و ثبت شد. دستگاه tiger Phochek دستگاهی سریع و تا حدی دقیق جهت تشخیص ترکیبات آلی فرار (VOCs) می باشد. تشخیص با فوتویونیزاسیون مواد شیمیایی انجام می گیرد. فوچک مورد استفاده تنها در ۲ ثانیه قابلیت پردازش و نشان دادن میزان آلاینده را دارا می‌باشد (۲۹). با توجه به این قابلیت، غلظت بخارات استایرن بصورت آنلاین توسط دستگاه فوچک با سه بار تکرار ارزیابی شد. لازم به ذکر است نتایج اعلام شده با دستگاه فوچک، توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی کالیبره گردید.

شکل ۱: شماتیک کلی از سیستم آزمایشگاهی ۱) هوای خالص، ۲) جعبه تقسیم، ۳) روتامتر، ٤) محفظه کنترل دما، ٥) ظرف حاوی آب ، ٦) ظرف حاوی محلول استایرن ، ۷) محفظه اختلاط، ۸) پورت اندازه گیری غلظت استایرن، ۹) راکتور فوتوکاتالیتیک، ۱۰) لامپ UV ، ۱۱) بستر فوتوکاتالیست ، ۱۲) دستگاه اندازه گیری غلظت استایرن.



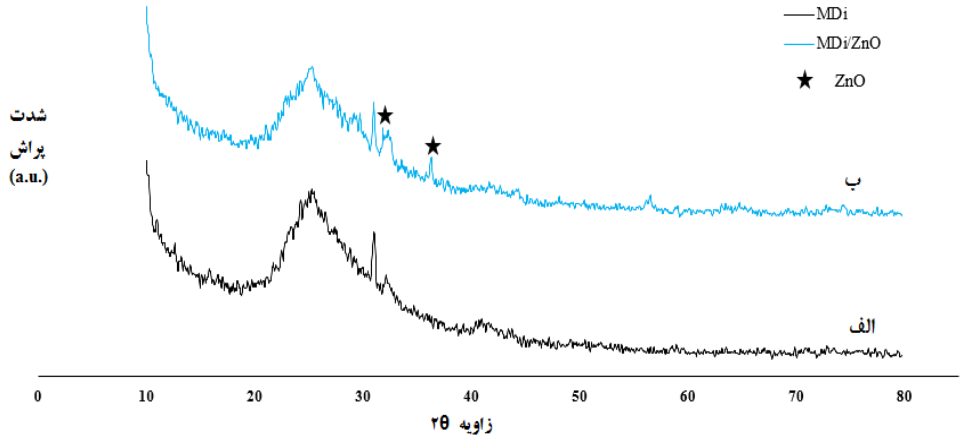
[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

یافته‌ها

آنالیز پراش اشعه ایکس

شکل ۲ الگوهای پراش سنجی پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌های MDi و MDi/ZnO 5% را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ها مشخص است ساختار دیاتومیت معدن منطقه اسفراز بیرجند بیشتر آمورف بوده و دارای درصدهایی از کوارتز، فلدسپار (از نوع آلبیت با فرمول شیمیایی ($NaAlSi_3O_8$) و کریستوبالیت در دامنه $22<2\Theta<35$ دارای سه پیک بوده که با توجه به نوع ترکیب مشخص شده است. موقعیت پیک مشخصه فاز ZnO در ۳۶/۲ و $\theta 2 = 31/8$ قرار دارد. این پیک مشخصه تولید موفقیت آمیز فوتوکاتالیست MDi/ZnO 5% است.



شکل ۲: الگوی XRD الف) MDi ب) MDi/ZnO

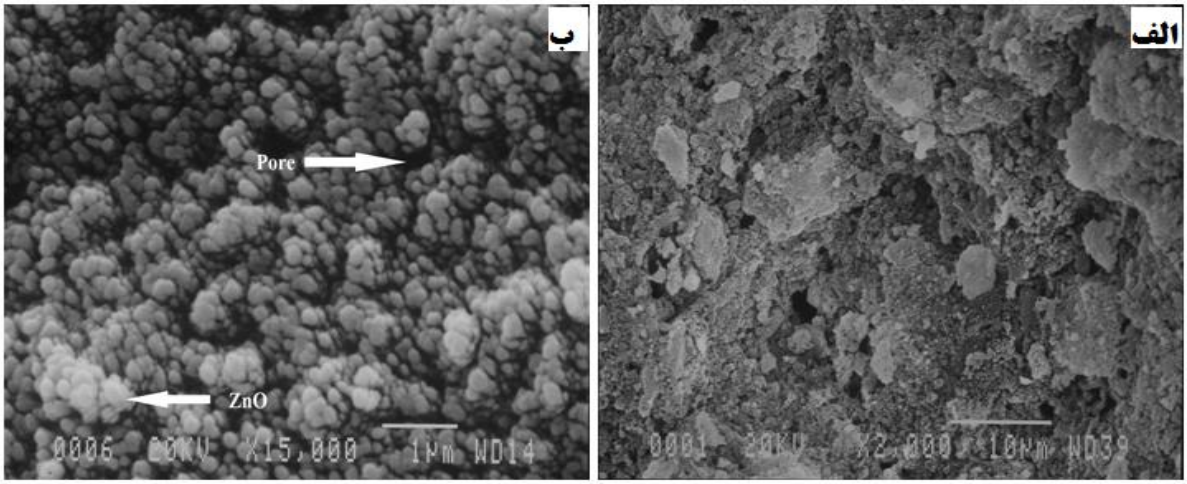
مورفولوژی سطح فوتوکاتالیست با تصاویر میکرسکوپ الکترونی:

به منظور اطمینان از تثبیت ذرات ZnO بر روی جاذب دیاتومیت از تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM استفاده شد. همانطور که در شکل ۳ (ب) با بزرگنمایی یک میکرون مشاهده می شود ذرات ZnO در خلل و فرج و سطح دیاتومیت تثبیت شده اند که این خود شاهدی بر بارگذاری موفق می باشد.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

شکل۳: تصاویر SEM (الف) بستر دیاتومیت و (ب) دیاتومیت آغشته به نانو ذرات ZnO (MDi/ZnO 5%)



آنالیز XRF:

همانطور که در جدول ۱ مشاهده می شود آنالیز عنصری بستر دیاتومیت پوشش داده شده با اکسید روی نشان می‌دهد که ترکیب اصلی این بستر سیلیس با میزان ۸۵/۴ درصد می-باشد که نشان از کریستاله بودن دیاتومیت می باشد. همچنین میزان ZnO نشسته بر روی بستر ۴/۵ درصد بود که نشان دهنده بارگذاری مناسب بر روی بستر می‌باشد.

جدول۱: آنالیز عنصری دیاتومیت پوشش داده شده با اکسید روی (MDi/ZnO 5%) توسط XRF

ترکیب	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Cl	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	CuO	ZnO(Zn)
مقدار (درصد)	۰/۲۵	۲/۶	۸۵/۴	۱/۳	۰/۰۵	۰/۳	۰/۷	۰/۶۵	۰/۸	۱/۸	۰/۱	۴/۴۵

آنالیز BET:

تعداد سایت‌های کاتالیزوری مهم‌ترین عامل موثر بر فعالیت بستر کاتالیستی است که تعداد این سایت ها نیز تابعی از سطح ویژه بستر می‌باشد. نتایج حاصل از BET در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود مساحت سطح ویژه دیاتومیت بعد از هر یک از فرایند های صورت گرفته بر روی آن تغییر چشم گیری داشته به طوری که بعد از اصلاح اسیدی میزان سطح ویژه آن نزدیک به ۲ برابر افزایش داشته و از m^2/g ۳۷/۹ در نمونه Di اصلاح نشده به m^2/g ۷۳/۲۴ در نمونه اصلاح شده دیاتومیت رسید، که نشان دهنده افزایش تخلخل، باز شدن منافذ و حذف ناخالصی‌ها و برخی مواد آلی در آن است. بعد از بارگذاری ZnO بر روی بستر، سطح ویژه آن به m^2/g ۶۸/۵ کاهش یافت که نشان از پوشیده شدن و تثبیت نانوذرات اکسید روی بر روی سطح دیاتومیت می باشد.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

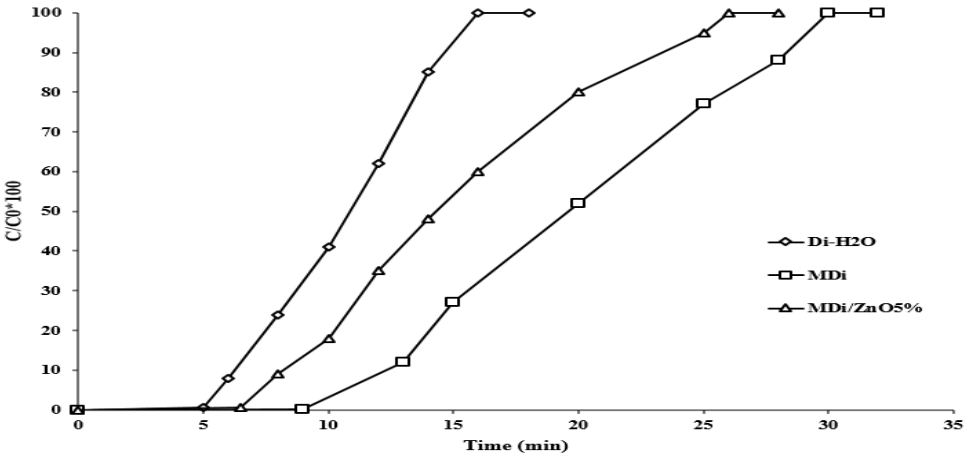
[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

جدول ۲: نتایج بدست آمده از آنالیز BET

نمونه	سطح ویژه $(m^2\ g^{-1})$
$Di\text{-}H_2O$	۳۷/۹
MDi	۷۳/۲۴
MDi/ZnO 5%	۶۸/۵

یافته‌های مربوط به جذب و حذف استایرن:

آزمایش تاثیر غلظت استایرن در سه غلظت ۲۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ ppm بر کارایی جذب استایرن در بسترهای دیاتومیت مورد ارزیابی قرار گرفت. شرایط آزمایش انتخابی در این مرحله عبارت بود از: دما ۲ ±۳۰ درجه ، میزان جریان هوای ورودی به رآکتور ۱ لیتر بر دقیقه، میزان بستر های دیاتومیت ۵ گرم و اندازه مش ۰/۵-۱ میلی متر. یافته های این مرحله از آزمایش در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با توجه به نمودار ها بالاترین میزان جذب را نمونه دیاتومیت اصلاح شده (MDi) داشته بگونه ای که در مدت ۹ دقیقه اول جذب ۱۰۰٪ داشته و بعد از ان به سرعت راندمان جذب افت کرده و بعد از ۳۰ دقیقه اشباع شد که نسبت به دو نمونه $Di\text{-}H_2O$ و MDi/ZnO 5% از زمان اشباع بیشتری برخوردار بود که نتایج حاصل از BET نیز گویای آن است.



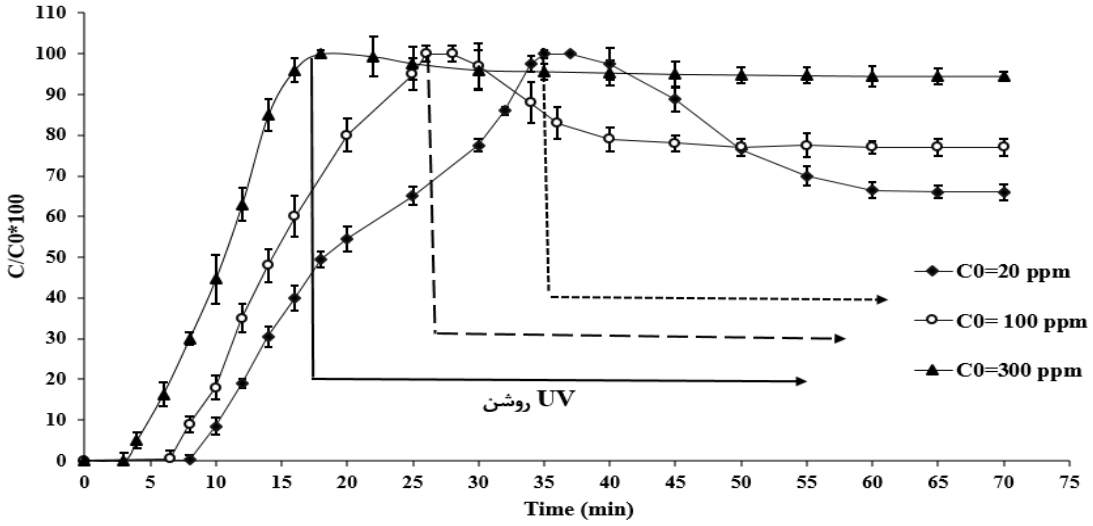
شکل ٤: مقایسه جذب استایرن توسط سه بستر در غلظت ۱۰۰ppm (C/C0 نشان دهنده غلظت ورودی به غلظت خروجی استایرن از راکتور می باشد.)

جهت تعیین میزان کارایی بستر در حذف فوتوکاتالیستی، بستر MDi/ZnO 5% مورد ارزیابی قرار داده شد. در ابتدا بستر در مسیر جریان قرار گرفته و بعد از اشباع کامل با روشن کردن UV_A میزان کارایی آن‌ها در حذف فوتوکاتالیستی بخارات استایرن اندازه گیری شد. با توجه به شکل ۵ می توان تاثیر غلظت ورودی بر راندمان حذف را بررسی کرد. که از ۳۵٪ برای غلظت ورودی (C_0) ۲۰ ppm به ۲۳٪ در غلظت ورودی (C_0) ۱۰۰ ppm و ۵/۵٪ در

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

غلظت ورودی (C_0) ppm ۳۰۰ کاهش یافت. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت زمان ظهور استایرن در خروجی سیستم کاهش پیدا کرده است و زمان نقطه اشباع با افزایش غلظت از ۲۰ به ppm ۳۰۰ از ۳۰ به ۱۶ دقیقه کاهش پیدا کرده است.



شکل ۵: نمودار های جذب و حذف بستر MDi/ZnO 5% در سه غلظت تعریف شده (C/C0 نشان دهنده غلظت ورودی به غلظت خروجی استایرن از راکتور می باشد.)

همچنین نتایج نشان داد که با افزایش غلظت استایرن در قسمت ورودی رآکتور، میزان فعالیت کاتالیتیک یا همان درصد حذف استایرن در بستر کاتالیستی کاهش می یابد. البته این کاهش زمانیکه غلظت استایرن از ۲۰ بـه ppm ۱۰۰ افزایش یـافـت خیلی جزئی بود ولی بـا افزایش غلظت به ppm ۳۰۰ این کاهش بیشـتر خود را نشـان داد. مقایسـه دیاتومیت طبیعی با دیاتومیت بارگذاری شده با اکسید روی نشان داد که اکسید روی در ساختمان دیاتومیت می‌تواند نقش خوبی برای اکسیداسیون ترکیبات آلی فرار ایفا کند، به طوری که این کاتالیست توانسـت بخارات استایرن را تا میزان ۳۵ درصد حذف کند.

بحث

پژوهش حاضر مشخص کرد که انجام پالایش اسیدی بر روی دیاتومیت طبیعی و کلسینه کردن در دمای ۴۵۰°C باعث افزایش فعالیت نانوکاتالیست‌ها شده است که از دلایل آن می توان به حذف ناخالصی‌های معدنی و برخی مواد آلی نام برد و درصد سیلیس باقی مانده افزایش یافته است. همچنین نتایج BET نشان داد که اصلاح اسیدی دیاتومیت باعث افزایش مساحت سطحی دیاتومیت شده است. مشـخص است که فعالیت کاتالیتیکی اغلب به دلیل سـطح فعـال غیـر اشـباع بیشـتری اسـت کـه منجـر بـه افـزایش جایگاه‌های فعـالی مـی‌گـردد کـه در معـرض گازهـای واکنش دهنده قرار می‌گیرند. نتایج مربوط به افزایش سطح دیاتومیت اصلاح شده در این مطالعه با نتایج مطالعه عظیمی پیر سرائی و همکاران که دیاتومیت را با

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

استفاده از محلول ۳ مولار سولفوریک اسید اصلاح کرده بودند هم خوانی دارد. در مطالعه عظیمی پیرسرائی مساحت سطح ویژه از حدود $m^2.g^{-1}$ ۲۰ برای نمونه خام دیاتومیت به حدود $m^2.g^{-1}$ ۳۳ برای نمونه اصلاح شده رسید (۳۰). اما نتایج مطالعه ایوالیوتی و همکاران نشان داد پالایش شیمیایی و سپس اصلاح حرارتی بر روی دیاتومیت سبب کاهش در مساحت سطح ویژه و حجم کلی منافذ آن شده است (۳۱).

در این مطالعه نانوذرات اکسید روی در نسبت ۵ درصد بر روی جاذب دیاتومیت تثبیت گردید. در مطالعه قبلی ما از نسبت های مختلف نانوذره اکسید روی بر روی جاذب زئولیت استفاده شد که نتایج نشان داد بهترین نسبت نانوذره بر روی جاذب نسبت ۵٪ است (۲۷). همان طور که در نمودار ۱ مشخص است تثبیت نانوذرات ZnO بر روی دیاتومیت باعث کاهش ظرفیت جذب می‌شود. یکی از دلایل این کاهش سطح جذب را می توان به توانایی نانو ذرات در مسدود ساختن مجراهای دیاتومیت نسبت داد (۳۲). همچنین نتایج حاکی از آن است که با افزایش غلظت ورودی به راکتور زمان رسیدن به نقطه شکست بستر و همچنین درصد حذف فوتوکاتالیستی استایرن کاهش یافته است (نمودار۲). بطوری که در نمونه MDi/ZnO 5% بیشترین راندمان حذف را در غلظت ورودی ppm ۲۰ به میزان ۳۵ درصد داشته و با افزایش غلظت ورودی به ppm۳۰۰ به ۵/۵ درصد تقلیل می‌یابد. در این مطالعه با افزایش غلظت راندمان حذف کاهش یافت. علت کاهش راندمان با افزایش غلظت، افزایش مولکول های استایرن در واحد زمان بوده بطوری که در دبی ثابت Lit/min ۱ تعداد مولکول‌های بیشتری از استایرن از واحد سطح عبور کرده و زمان کافی برای واکنش برای همه آن‌ها نمی‌باشد چرا که بر خلاف افزایش غلظت سایر پارامتر ها نظیر دبی، حجم بستر و کاتالیست ثابت بوده و موجب کاهش زمان ماند و اشباع شدن سطوح فعال فوتوکاتالیستی از ماده آلاینده شده و موجب کاهش راندمان حذف می‌شود. نتایج مطالعه ایروانی و همکاران که حذف تولوئن را با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم-زئولیت طبیعی مورد سنجش قرار داد این موضوع را ثابت می کند (۳۳).

این مطالعه نشان داد استفاده همزمان جاذب و فوتوکاتالیست باعث افزایش نرخ واکنش می‌شود که در این رابطه می‌توان به مطالعه یوناگاما و همکاران اشاره کرد. در مطالعه آن ها از جاذب های مختلف از جمله زئولیت، کربن فعال، آلومینا به عنوان پایه استفاده شده است که این مطالعه نشان داد استفاده همزمان جاذب و فوتوکاتالیست باعث افزایش کارایی حذف شده است (۳۴).

نتیجه گیری

با توجه به یافته‌های این مطالعه می‌توان گفت که استفاده از اکسید روی جهت اصلاح دیاتومیت طبیعی روش مناسبی است که بتوان از این طریق جهت حذف ترکیبات مضری مثل ترکیبات آلی فرار (VOCs) استفاده شود. این موضوع از چند جهت حائز اهمیت است: اول اینکه در ایران نیز ذخایر خوبی از دیاتومیت وجود دارد و ماده‌ای ارزان می‌باشد، دوم اینکه کاتالیست اکسید روی هم ارزان و غیر سمی می‌باشد و کارآیی اکسیداسیون کاتالیتیک را تاحد مناسبی افزایش می‌دهد. کاتالیست ارزان قیمت تهیه شده می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های گران قیمت تهیه شده با فلزات نجیب باشد. از آنجا که هیچ تحقیقی عاری از محدودیت نبوده و محدودیت تحقیق بخشی از فرآیند تحقیق به حساب می‌آید، در این بخش به برخی از این موارد اشاره شده است: با توجه به اینکه ابزاراندازه‌گیری در تعیین مقادیر مورد استفاده در این مطالعه از نوع قرائت مستقیم و پرتابل بوده و میزان دقت آن کمی پائین بوده و همچنین نیازمند حضور فرد در هنگام قرائت بوده، لذا توصیه می شود برای انجام این گونه

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

مطالعات از دستگاه‌های اندازه‌گیری با دقت بیشتر و قابل برنامه‌ریزی زمانی مثل گاز کروماتوگرافی استفاده شود. همچنین اگرچه سطح ویژه دیاتومیت اصلاح شده نزدیک به ۲/۲ برابر اولیه افزایش و به $m^2.g^{-1}$ ۶۱/۲۴ رسید اما به دلیل کم بودن سطح بستر آن نسبت به بسترهای دیگر نظیر زئولیت طبیعی و مصنوعی گزینه مناسبی برای به کارگیری آن در جذب آلاینده نبوده مگر آنکه مقدار بستر را جهت افزایش زمان اشباع افزایش داد یا اینکه جذب و حذف به صورت توام باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرحی با شماره طرح ETRC-9637، در مرکز تحقیقات فناوری های زیست محیطی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز بوده و هیچکدام از نویسندگان این مطالعه، افراد و دستگاه‌ها تعارض منافعی برای انتشار این مقاله ندارند، لذا نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از این مرکز و همچنین از گروه مهندسی بهداشت حرفه ای این دانشگاه که با حمایت های مالی و معنوی خود ما را در انجام این تحقیق کمک کردند تشکر نمایند.

منابع

1. Berenjian A, Chan N, Malmiri HJ. Volatile Organic Compounds removal methods: a review. Am J Biochem Biotechnol. 2012;8(4):220-9.
2. Heck RM, Farrauto RJ, Gulati ST. Catalytic air pollution control: commercial technology: John Wiley & Sons; 2009.
3. Taffarel SR, Lansarin MA, Moro CC. Styrene photocatalytic degradation reaction kinetics. J Braz Chem Soc. 2011;22(10):1872-9.
4. EPA. Drinking Water Standards Technical Factsheet on: Styrene. Water. 1993. p. 1-4.
5. Worldwide A. Threshold limit value for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. ACGIH, Cincnnati, OH. 2012:112-4.
6. OSHA, NIOSH. Available from: https://wwwoshagov/dts/chemicalsampling/data/CH_272200html AND http://wwwcdcgov/niosh/idlh/108883html.
7. Słomińska M, Król S, Namieśnik J. Removal of BTEX compounds from waste gases; destruction and recovery techniques. Crit Rev Environ Sci Technol. 2013;43(14):1417-45.
8. Oliva G, Zarra T, Naddeo V, Munoz R, Lebrero R, Angeles R, et al. Comparative Analysis of AOPs and Biological Processes for the Control of VOCs Industrial Emissions. Chem Eng Trans. 2018;68:451-6.
9. Serrano DP, Calleja G, Botas JA, Gutierrez FJ. Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal. Ind Eng Chem Res. 2004;43(22):7010-8.
10. Aivalioti M, Papoulias P, Kousaiti A, Gidarakos E. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. J Hazard Mater. 2012;207:117-27.
11. Jia Y, Han W, Xiong G, Yang W. Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with H2O2. Sci Technol Adv Mater. 2007;8(1):106-9.
12. Dehestani A, Asilian H, Jonidi J, Moussavi G. Catalytic oxidation of carbon monoxide using copper oxide nanoparticles supported on diatomite. Iran Occup. Health, 2013; 10 (1):51-59.
13. Dehestaniathar S, Amini S, Maleki A, Shahmoradi B, Reshadmanesh N, Teymouri P. Adsorption of Fluoride using Diatomite-Supported Ferric Oxide Nanoparticles: Determination of Optimum Condition, Kinetics, and Adsorption Isotherms. Iranian Journal of Health and Environment. 2016;9(2):185-96.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]

14. Reddy KR, Hassan M, Gomes VG. Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis. appl catal a-gen. 2015;489:1-16.
15. Yuan R, Ramjaun SN, Wang Z, Liu J. Photocatalytic degradation and chlorination of azo dye in saline wastewater: kinetics and AOX formation. Chem Eng J. 2012;192:171-8.
16. De Lasa HI, Serrano B, Salaices M. Photocatalytic reaction engineering: Springer; 2005.
17. Al-Nour GYM. Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in the Presence of Graphite-Supported and Unsupported ZnO Modified with CdS Particles [dissertation]. Nablus, Palestine. Faculty of Graduate Studies, An-Najah National University. 2009.
18. Shayegan Z, Lee C-S, Haghighat F. TiO2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase–a review. Chem Eng J. 2018;334:2408-39.
19. Ren C, Yang B, Wu M, Xu J, Fu Z, Guo T, et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance. J Hazard Mater. 2010;182(1):123-9.
20. Barreca D, Gasparotto A, Maccato C, Tondello E, Štangar UL, Patil SR. Photoinduced superhydrophilicity and photocatalytic properties of ZnO nanoplatelets. Surf Coat Technol. 2009;203(14):2041-5.
21. Liao Y, Xie C, Liu Y, Chen H, Li H, Wu J. Comparison on photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO2, ZnO and their composite. Ceram Int. 2012;38(6):4437-44.
22. Kansal S, Singh M, Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. J Hazard Mater. 2007;141(3):581-90.
23. Sobana N, Swaminathan M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. Sep Purif Technol. 2007;56(1):101-7.
24. Mekasuwandumrong O, Pawinrat P, Praserthdam P, Panpranot J. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. Chem Eng J. 2010;164(1):77-84.
25. Padmanabhan SK, Pal S, Haq EU, Licciulli A. Nanocrystalline TiO2–diatomite composite catalysts: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B. appl catal a-gen. 2014;485:157-62.
26. Shayegan Z, Lee C-S, Haghighat F. TiO2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase–a review. Chem Eng J. 2018;334:2408-39.
27. Rangkooy HA, Nakhaei Pour M, Dehaghi BF. Efficiency evaluation of the photocatalytic degradation of zinc oxide nanoparticles immobilized on modified zeolites in the removal of styrene vapor from air. Korean J Chem Eng. 2017;34(12):3142-9.
28. Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO 2–zeolite sheet prepared using a papermaking technique. Chemosphere. 2003;50(1):79-83.
29. Tiger VOC detector. available http://www.ionscience.com/products/tiger-handheld-voc-gasdetector.accessed.2015.
30. Azimi Pirsaraei S R, Asilian Mahabadi H, Jonidi Jafari A, Farahmand kia Z, Taran J. Modified Acid and heat effect on the characteristics of Iranian natural diatomite. J Appl Chem. 2015(33):21-34.
31. Aivalioti M, Papoulias P, Kousaiti A, Gidarakos E. Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. J Hazard Mater. 2012;207:117-27.
32. Theodore L. Air pollution control equipment calculations. New Jersey. John Wiley & Sons; 2008.
33. Irvani H, Pour MN, Vahidi A, Arezoomandan S, Abady HS-F. Removal of toluene vapors from the polluted air with modified natural zeolite and titanium dioxide nanoparticles. Med gas res. 2018;8(3):91
34. Mo J, Zhang Y, Xu Q, Yang R. Effect of TiO2/adsorbent hybrid photocatalysts for toluene decomposition in gas phase. J Hazard Mater. 2009;168(1):276-81.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-12]

[DOI: 10.52547/sjku.26.1.98]