

Investigation of the Efficiency of Rosa Damascena Wastes Ash and Powder As natural adsorbents In Removal Of Reactive Blue 29 From aqueous

Kermani, Majid

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Rezaei, Roshanak

Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Salehi Barzki, Hossein

M.sc, Department of Environment, Islamic Azad University of Tehran West Branch, Tehran, Iran.

Fallah jokandan, Seveda

M.sc, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received: 7 October 2017

Accepted: 18 December 2017

ABSTRACT

Background & objective: One of the most important environmental pollutants is color Compounds that are generally used in the textile, paper, cosmetics, food and leather industries, and their discharge into wastewater has harmful effects on the environment. The aim of this study is determination of the efficiency of ash and powder of Rosa Damascena Wastes in removal of Reactive Blue from aqueous solutions.

Methods and Materials: In this experimental study, after the preparation of the powder and ash adsorbents of Rosa Damascena Wastes, the effects of various operation parameters such as pH (3-10), the initial concentration of dye (25, 50, 100 and 300 mg/L), contact time (5-180 minutes) and adsorbent dose (0.5- 6 g/L) were studied. Finally the results were analyzed by kinetics and isotherm modeling.

Results In this study, equilibrium time of powder and ash of Rosa Damascena Wastes Obtained 60 and 45 minutes respectively. The Maximum efficiencies of the powder and ash adsorbents were obtained 74 and 91 percent, respectively, at pH of 3, contact time of equilibrium and adsorbent dosage of 4 g/L. isotherm studies matched with Freundlich isotherm models for both adsorbents. Kinetic equations better followed the pseudo-second of the model: .

Conclusion: The results showed that Powder and ash of Rosa Damascena Wastes can be used as the effective, available and affordable adsorbents for removal of color pollutants from aqueous solutions.

Document Type: Research article

Keywords: adsorption, Rosa Damascena Waste, Reactive Blue 29, kinetics, isotherms.

► **Citation:** Kermani M, Rezaei Kalantari R, Salehi Barzaki H, Falah Jokandan S. Investigation of Efficiency of Ash and Powder Rosa Damascena Wastes As a natural adsorbent in Removal of Reactive Blue 29 from aqueous solutions. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Autumn 2017;3 (3) :235-245 .

بررسی کارایی پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری به عنوان جاذب طبیعی در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ از محیط‌های آبی

چکیده

زمینه و هدف: یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های زیست محیطی، ترکیبات رنگی هستند که به‌طور کلی در صنایع نساجی، کاغذسازی، لوازم آرایشی، غذا و چرم به‌کار می‌روند و تخلیه آنها به فاضلاب، اثرات زیان‌باری را به محیط زیست وارد می‌کند. مطالعه حاضر با هدف تعیین کارایی خاکستر و پودر پسماندهای گلاب‌گیری در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ از محلول‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، بعد از تهیه جاذب پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری، اثر پارامترهای مختلف بهره‌برداری از قبیل pH (۱۰-۳)، غلظت اولیه رنگ (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ mg/L)، زمان تماس (۱۸۰-۵ دقیقه) و دوز جاذب (۶-۰/۵ g/L) مورد مطالعه قرار گرفت. در نهایت نتایج توسط مدل‌های سینتیک و ایزوترم تحلیل گردید.

یافته‌ها: در این پژوهش زمان تعادل پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری به ترتیب ۶۰ و ۴۵ min به‌دست آمد. حداکثر کارایی جاذب پودر و خاکستر به ترتیب معادل ۷۴ و ۹۱ درصد، در pH معادل ۳، زمان تماس تعادلی و دوز جاذب ۴ g/L حاصل شد. مطالعات ایزوترم برای هر دو جاذب با مدل فروندلیخ مطابق بودند. معادلات سینتیکی نیز از مدل شبه درجه دوم بهتر پیروی می‌کردند.

نتیجه‌گیری: پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری می‌توانند به عنوان یک جاذب مؤثر، در دسترس و ارزان قیمت در حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلیدواژه‌ها: ایزوترم، پسماند گلاب‌گیری، جذب سطحی، رنگ راکتیو آبی ۲۹، سینتیک

مجید کرمانی

دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
majidkermani@yahoo.com

روشنگ رضایی کلانتری

استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.
rezaei.r@iums.ac.ir

حسین صالحی برزکی

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران.
hossein.salehi200@gmail.com

سودا فلاح جوکندان

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۷/۱۵

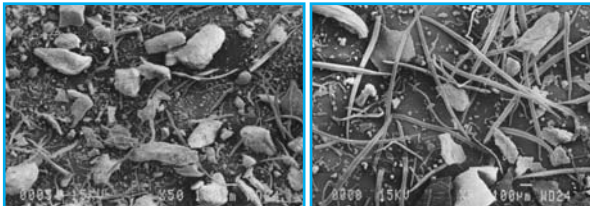
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۹/۲۷

◀ **استناد:** کرمانی م، رضایی کلانتری ر، صالحی برزکی ح، فلاح جوکندان س. بررسی کارایی پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری به عنوان جاذب طبیعی در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ از محیط‌های آبی. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. پاییز ۱۳۹۶؛ ۳(۳): ۲۳۵-۲۴۵.

توسعه صنایع در سال‌های اخیر باعث ایجاد مشکلات زیادی مخصوصاً آلودگی محیط زیست شده است. این آلاینده‌ها شامل رنگ‌ها، فلزات سنگین، آلاینده‌های آلی و غیره می‌باشند (۱). یکی از آلاینده‌های مهم زیست محیطی، رنگ‌ها هستند که به‌طور کلی در صنایع نساجی، کاغذسازی، لوازم آرایشی، غذا و چرم به کار می‌روند (۲-۴). صنایع نساجی و رنگرزی، یکی از صنایع مهم کشور می‌باشند که مقادیر زیادی از آب را مصرف می‌کنند و طیف وسیعی از آلاینده‌های رنگی را به محیط زیست وارد می‌کنند (۵، ۶). آلاینده‌های رنگی به دلیل ساختار پیچیده مولکولی، قابلیت تجزیه بیولوژیکی پایین و سرطان‌زایی مشکلات متعددی ایجاد می‌کنند. تخلیه این ترکیبات، میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) آب را افزایش می‌دهد. رنگ‌ها موجب ممانعت از انتقال کامل نور به داخل آب شده و سبب کاهش فتوسنتز و کاهش اکسیژن محلول می‌شوند. پساب‌های رنگی، بار جامدات بالایی دارند و موجب نوسان زیاد میزان pH می‌شوند (۷-۹). همچنین رنگ‌ها باعث ایجاد آلرژی، تحریک پوستی و جهش‌های ژنتیکی می‌شوند (۱۰-۱۳). بنابراین حذف رنگ‌های مصنوعی از فاضلاب و آب برای حفاظت از بهداشت و محیط زیست ضروری است. روش‌های مورد استفاده برای حذف رنگ‌ها از فاضلاب شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشند مانند انعقاد، لخته‌سازی، ترسیب، جذب، فیلتراسیون غشایی، تکنیک‌های الکتروشیمیایی، ازناسیون و غیره که هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند (۱۴، ۱۵). انتخاب روش مناسب با کارایی بالا جهت جداسازی رنگ ضروری می‌باشد. به علت زیست تجزیه‌پذیری پایین رنگ، فرآیندهای تصفیه متداول بیولوژیکی فاضلاب در تصفیه فاضلاب‌های رنگی مؤثر نیستند. بنابراین فاضلاب رنگی معمولاً توسط روش‌های فیزیکی و یا شیمیایی تصفیه می‌شود که مشکلاتی نظیر هزینه بالا، راندمان پایین و تولید محصولات جانبی سمی، کاربرد این روش‌ها را محدود می‌کند (۶، ۱۶). فرآیند جذب، پتانسیل قابل

توجهی برای حذف رنگ از پساب‌های صنعتی دارد و به دلیل هزینه اولیه پایین، سهولت در بهره‌برداری و قابلیت انعطاف و سادگی طراحی برای تصفیه پساب‌ها، از جمله روش‌های مؤثر در تصفیه پیشرفته و حذف بقایای مواد رنگی و غیرقابل تجزیه از سیال می‌باشند (۱۷). به منظور کاهش هزینه تصفیه، تلاش‌هایی برای یافتن جاذب‌های ارزان انجام شده است. اخیراً مطالعات زیادی بر روی جاذب‌هایی که هم مؤثر و هم ارزان قیمت باشند، انجام شده است (۲۰-۱۸). گیاه‌پالایی یکی از روش‌های طبیعی است که امروزه به منظور رفع آلودگی از محیط‌های آلوده استفاده می‌شود. گیاهان ظرفیت پذیرش غلظت‌های بالایی از مواد آلی را دارند، بدون آنکه علائم مسمومیت را از خود بروز دهند. عامل اصلی جذب آلاینده‌ها در گیاهان، گروه‌های کربوکسیل در پکتین دیواره سلولی است که تبدیل گروه‌های متوکسیل به کربوکسیل در اثر هیدرولیز و افزایش گروه‌های پل‌ساز در میزان جذب مؤثرند (۶، ۲۱). Kyzas و همکاران (۲۰۱۲) از زائادات صنعتی قهوه به عنوان جاذب بالقوه و ارزان قیمت برای حذف رنگ‌های راکتیو و بازی استفاده کردند. بعد از آزمایشات، جذب pH بهینه برای رنگ راکتیو ۲ و برای رنگ‌های پایه ۱۰ به دست آمد. همچنین از ضایعات قهوه تجاری برای جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است. حداکثر ظرفیت جذب باقی‌مانده‌های قهوه می‌تواند به ۷۰ mg/g برای حذف Cu (II) و ۴۵ mg/g برای Cr (VI) برسد. تعادل در ۱۲۰ min به دست آمد (۲۲، ۲۳). Osma و همکاران (۲۰۰۷)، پتانسیل دو جاذب ارزان قیمت مانند پوسته‌های دانه گل آفتاب‌گردان و ماندارین سیب را در حذف رنگ آنیونی سنتتیک راکتیو سیاه ۵ (RB5) از محلول‌های آبی بررسی کردند. نتایج این مطالعه نشان داد که پوسته‌های دانه گل آفتاب‌گردان برای حذف رنگ‌های آنیونی از پساب‌های رنگی مناسب‌تر از ماندارین سیب است (۵). یکی از جاذب‌هایی که کارایی آن مورد بررسی قرار نگرفته است، پودر پسماندهای گلاب‌گیری می‌باشد. گل محمدی یا گل‌گلاب با نام علمی Rosadamasena خاصیت دارویی دارد. مطالعه حاضر

Levafix brilliant blue	نام تجاری
$C_{31}H_{19}O_9N_5S_2Cl_2Na$	فرمول شیمیایی
۷۸۱	وزن مولکولی (mol/g)
۵۹۷	طول موج حداکثر (nm)



(الف) (ب)

شکل ۱. تصویر سطح پودر (الف) و خاکستر (ب) پسماند گلاب گیری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تغییرات جذب رنگ راکتیو آبی در زمان‌های تماس مختلف (۵، ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ min)، pH (۳، ۷ و ۱۰) و غلظت‌های مختلف (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ mg/L) با انجام آزمایشات سینتیکی مورد بررسی قرار گرفت و زمان تعادلی جذب بر روی جذب پودر پسماند گلاب گیری، همچنین ظرفیت جذب و مدل سینتیکی جذب به دست آمد. مرحله دوم کار، انجام آزمایشات تعادل (ایزوترم) با مقادیر مختلف جذب مورد استفاده (۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۶ g) بود و مقادیر بهینه به دست آمده برای فاکتورهای زمان، pH و غلظت انجام شد. سپس مدل‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ و همچنین معادلات سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، مدل سینتیک الویچ در مورد نحوه جذب رنگ راکتیو آبی بر روی جذب مذکور مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. در نهایت کارایی دو جذب در جذب رنگ راکتیو آبی ۲۹ با هم مقایسه شدند. سنجش غلظت باقی مانده رنگ در نمونه‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر UV/visible و در طول موج ۵۹۷ nm استفاده برای رنگ راکتیو آبی ۲۹ انجام شد. تمام روش‌های مورد استفاده بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب انجام گرفت (۲۴).

یافته‌ها

تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹: با هدف

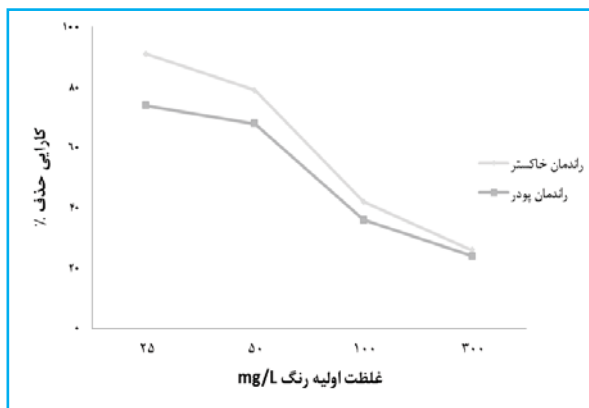
با هدف بررسی اثر پودر و خاکستر پسماندهای گلاب گیری در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ از محلول‌های آبی به عنوان یک جاذب طبیعی جدید، آرزان و در دسترس و با پتانسیل بالا انجام شد. همچنین اثر پارامترهایی مانند اثر pH، غلظت اولیه رنگ، زمان تماس و دوز جاذب نیز بررسی شد.

روش کار

در این مطالعه تجربی، کارایی جاذب پودر و خاکستر پسماندهای گلاب گیری در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه جاذب، مقدار مشخصی از پسماندهای گلاب گیری از کارگاه‌های گلاب گیری اطراف کاشان تهیه شد و پس از پاک‌سازی و جدا کردن اجسام خارجی محتمل، در بوته چینی ریخته و به طور کامل به صورت پودر درآمد. در این مرحله پودر خرد شده توسط الک‌های استاندارد ASTM در محدوده ۲۵۰-۳۰۰ mm (۰/۲۵-۰/۳ mm)، مش ۷۰-۵۰ الک شد. برای تهیه خاکستر، پسماندهای گلاب گیری را بعد از پاک‌سازی، در کوره در درجه حرارت‌های ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ °C به مدت ۲ h قرار داده و پس از استخراج از کوره توسط الک‌های استاندارد ASTM در محدوده ۲۵۰-۳۰۰ mm (۰/۲۵-۰/۳ mm)، مش ۷۰-۵۰ الک شد. آزمایشات برای هر جاذب به صورت جداگانه انجام شد. محلول استوک رنگ راکتیو آبی ۲۹، ۱۰۰۰ mg/L تهیه شد. از این محلول، محلول‌های استاندارد با غلظت مختلف (۱۰-۱۰۰ mg/lit) تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. مشخصات و فرمول شیمیایی رنگ راکتیو آبی در جدول ۱ و مورفولوژی سطح پودر پسماند گلاب گیری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین و در شکل ۱ نشان داده شده است.

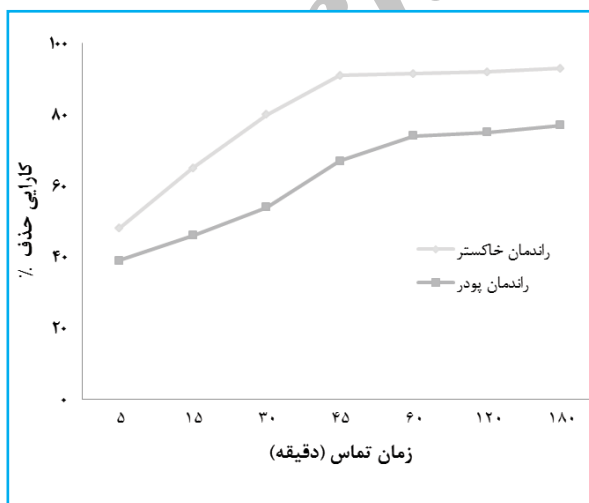
جدول ۱. مشخصات رنگ مورد مطالعه

نام رنگ	Reactive Blue 29
ساختار مولکولی	



نمودار ۲. تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ راکتیو آبی ۲۹ بر روی میزان کارایی حذف (pH=۳، زمان تماس برای پودر ۶۰ min و برای خاکستر ۴۵ min)

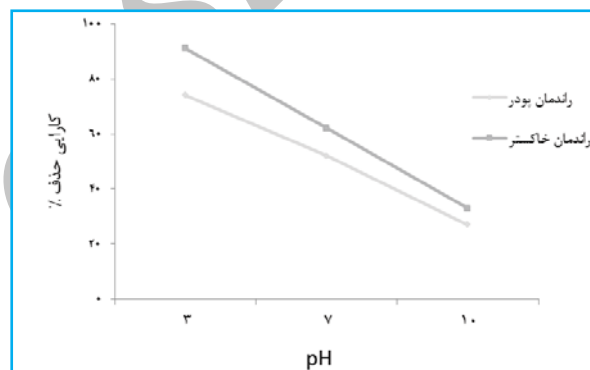
تأثیر زمان بر روی کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹: سرعت جذب، یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی است که در طراحی آزمایشات جذب در محیط آزمایشگاهی مورد توجه قرار می‌گیرد و به زمان انجام واکنش مرتبط است. نمودار ۳، تأثیر زمان تماس بر جذب رنگ راکتیو آبی ۲۹ روی پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری را نشان می‌دهد. وقتی زمان تماس از ۵ min به ۱۸۰ min افزایش می‌یابد، راندمان حذف، با شیب زیادی افزایش یافته و با گذشت زمان، سرعت جذب کاهش می‌یابد.



نمودار ۳. تأثیر زمان تماس بر روی میزان کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ (pH=۳، دوز جذب ۴ g/L، غلظت رنگ ۲۵ mg/L)

بیشترین میزان جذب رنگ بر روی پودر پسماندهای

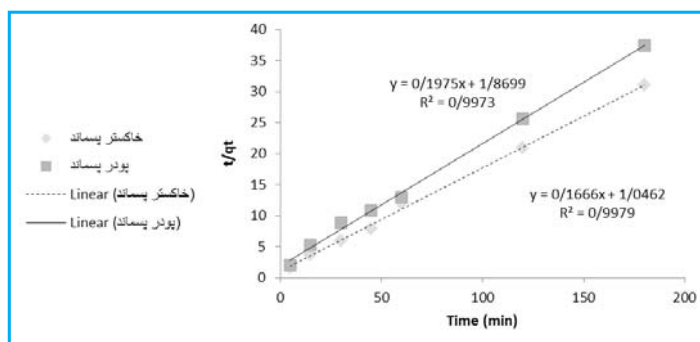
ارزیابی تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی حذف رنگ توسط پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری، محلول‌های مورد نظر با pHهای اولیه (۳، ۷ و ۱۰) در غلظت ثابت ۲۵ mg/L آلاینده و مقدار ثابتی از ماده جاذب (۴ g) در زمان تعادل ۶۰ و ۴۵ min مورد بررسی قرار گرفت. در نمودار ۱، نتایج حاصل از تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش pH، کارایی حذف بر روی هر دو جاذب کاهش می‌یابد. شایان ذکر است که pH بهینه در سیستم مورد مطالعه برای هر دو جاذب برابر با ۳ تعیین گردید. در ادامه آزمایشات، تأثیر متغیرهای دیگر در pH بهینه بررسی گردید.



نمودار ۱. تأثیر تغییرات pH بر روی میزان کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ (زمان تماس برای پودر ۶۰ min و برای خاکستر ۴۵ min، دوز جاذب ۴ g/L، غلظت رنگ ۲۵ mg/L)

تأثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف آن: تأثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی حذف، با تغییر در غلظت رنگ (۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ mg/L) در pH=۳ و مقدار ماده جاذب ۴ g در زمان تعادل ۶۰ و ۴۵ min، بررسی شد. نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف در نمودار ۲ نشان داده شده است. کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه رنگ کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده این است که جذب به شدت، تابعی از غلظت اولیه محلول است؛ به گونه‌ای که با افزایش غلظت رنگ راکتیو آبی ۲۹ از ۲۵ mg/L به ۳۰۰ mg/L بر روی پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری، حذف رنگ به ترتیب از ۷۴ درصد به ۲۴ درصد و از ۹۱ درصد به ۲۶ درصد کاهش یافت.

درجه دوم کاذب تطابق بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشته و ضریب همبستگی آن با داده‌های آزمایشگاهی بالا بود (برای پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری به ترتیب برابر با $R^2=0/9973$ و $R^2=0/9979$)، بنابراین سینتیک جذب رنگ راکتیو آبی ۲۹ توسط پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری از معادله درجه دوم کاذب پیروی می‌کند. مدل سینتیکی درجه دوم کاذب در نمودار ۵ ارائه شده است.

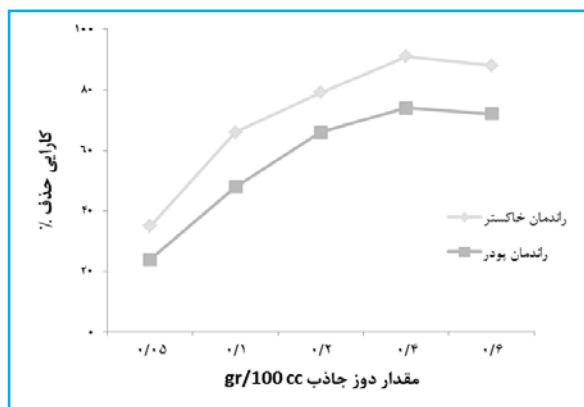


نمودار ۵. نمودار سینتیک جذب شبه درجه دوم رنگ راکتیو آبی ۲۹ توسط پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری ($\text{pH} = 3$)، دوز جاذب 4 g/L ، غلظت رنگ 25 mg/L

مطالعه ایزوترم: برای بررسی ایزوترم جذب رنگ با استفاده از پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری از مدل‌های جذب لانگمیر و فروندلیچ استفاده شد. ایزوترم جذب رنگ راکتیو آبی ۲۹ به وسیله پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری به ترتیب با ضریب همبستگی $0/9999$ و $0/9996$ از مدل فروندلیچ تبعیت می‌نمود که بیانگر تناسب بهتر مدل جذب فروندلیچ، جهت توصیف تعادل جذب رنگ می‌باشد. در نمودار ۵ مدل سینتیکی درجه دوم کاذب ارائه شده است. نمودار ایزوترم جذب فروندلیچ برای جذب سطحی رنگ راکتیو آبی ۲۹ توسط پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری در نمودار ۶ نشان داده شده است. پارامترهای دو مدل جذب لانگمویر و فروندلیچ در مورد رنگ مورد مطالعه برای پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری در جدول ۲ ارائه شده است.

گلاب‌گیری، مربوط به 60 min اول فرآیند است و پس از آن تقریباً ثابت می‌باشد. در مورد خاکستر در زمان‌های مورد بررسی، بیشترین میزان حذف/جذب رنگ در 45 min می‌باشد، بنابراین زمان تعادل در سیستم مورد مطالعه در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ با استفاده از پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری به ترتیب 60 min و 45 min تعیین گردید.

تأثیر مقدار ماده جاذب بر روی کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹: تأثیر دوز جاذب بر کارایی حذف در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در مقدار ماده جاذب ($0/5$ ، 1 ، 2 ، 4 و 6 g/L) در $\text{pH} = 3$ و غلظت اولیه و ثابت رنگ 25 mg/L با استفاده از پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری به ترتیب در زمان تعادل 60 min و 45 min بررسی شد. نمودار ۴، نتایج حاصل از تأثیر مقدار ماده جاذب بر روی کارایی حذف را نشان می‌دهد. مشاهده شد که کارایی حذف با افزایش مقدار ماده جاذب افزایش می‌یابد؛ به طوری که با افزایش دوز جاذب از $0/5 \text{ g/L}$ به 6 g/L ، حذف رنگ بر روی پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری به ترتیب از 24 درصد به 72 درصد و از 35 درصد به 88 درصد افزایش می‌یابد.

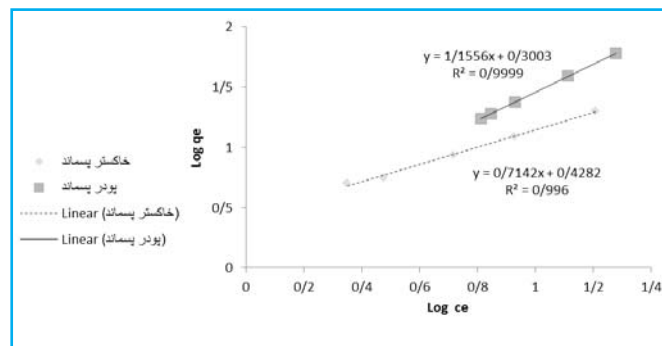


نمودار ۴. تأثیر تغییرات ماده جاذب بر روی میزان کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ ($\text{pH} = 3$)، غلظت رنگ 25 mg/L ، زمان تماس برای پودر 60 min و برای خاکستر 45 min

مطالعه سینتیکی: جهت بررسی سینتیک جذب، از مدل‌های سینتیکی درجه اول کاذب و درجه دوم کاذب استفاده شد. معادله

شیمی محلول را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد (۲۵). در مطالعه حاضر حداکثر جذب در pH اسیدی (pH=۳) صورت گرفت و با افزایش pH، کارایی حذف کاهش یافت. دلیل افزایش کارایی در محیط اسیدی را می‌توان به افزایش میزان یون‌های H^+ در محیط و کاهش یون‌های OH^- و همچنین افزایش میزان یون‌های مثبت بر روی سطح جاذب نسبت داد. همچنین در مقادیر pH پایین‌تر، افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین بارهای منفی و بارهای مثبت سایت‌های جذب و برهم‌کنش الکترواستاتیک قوی بین آنیون‌های رنگ و سورفکتانت کاتیونی باعث افزایش ظرفیت جذب می‌شود (۲۶). در مقادیر pH بالاتر، سطح پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری بیشتر دارای بار منفی بوده و گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) در سطح جاذب، باعث دفع مولکول‌های آنیونی رنگ می‌شوند. در مطالعه Bazrafshan و همکاران (۲۰۱۳) در خصوص حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ با استفاده از جاذب خاکستر زائدات ساقه گیاه، حداکثر راندمان حذف در pH اسیدی معادل ۲ گزارش شد (۲۷). همچنین در مطالعه Arica و Bayramoğlu (۲۰۰۷) و Celekli و همکاران (۲۰۰۹) در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ توسط بیومس قارچی (بومی و اصلاح شده) و جلبک *Spirogyra majuscula*. حداکثر حذف و جذب در pH برابر ۳ اتفاق افتاد (۲۸، ۲۹).

تأثیر غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی حذف آن: با افزایش غلظت رنگ، ظرفیت جذب بالا می‌رود که این امر در نتیجه افزایش نیروی انتقال جرم و در نتیجه افزایش ظرفیت جذب است (۳۰). در مطالعه حاضر افزایش غلظت اولیه آلاینده، باعث کاهش کارایی فرآیند شد. علت کاهش راندمان با افزایش غلظت اولیه رنگ این است که در یک جرم ثابت با افزایش غلظت اولیه رنگ، میزان سطح فعال در دسترس برای جذب ثابت مانده، اما تعداد مول‌های آلاینده موجود در محیط واکنش افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت رنگ‌زا، بین مولکول‌های رنگ‌زا دافعه ایجاد شده و از جذب شدن آنها توسط جاذب جلوگیری می‌شود. ثانیاً سطح جاذب قابل دسترس ثابت می‌باشد، لذا در فرآیند جذب



نمودار ۶. نمودار ایزوترم جذب فروندلیخ برای جذب سطحی رنگ راکتیو آبی ۲۹ توسط پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری (۳) = pH، دوز جاذب ۴ g/L، زمان تماس برای پودر ۶۰ min و برای خاکستر ۴۵ min

جدول ۲. پارامترهای دو مدل لانگمویر و فروندلیخ در مورد رنگ مورد مطالعه برای پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری

جاذب	مدل لانگمویر			مدل فروندلیخ		
	R^2	K_L L/mg	q_m mg/g	R^2	$1/n$	K_F (mg/g)(L/mg)
پودر	۰/۹۷۶	۰/۰۵	۲۵	۰/۹۹۹	۰/۸۶۹	۱/۹۹۵
خاکستر	۰/۹۸۹	۰/۰۵	۴۱/۶	۰/۹۹۶	۰/۷۱۴	۲/۶۷۹

بحث

بررسی تصاویر SEM نمونه‌های پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری؛ سطح پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری SEM پسماندهای گلاب‌گیری کریستال‌های میله‌ای موجود در ساختار آن را نشان می‌دهد. در تصاویر SEM خاکستر، کریستال‌های میله‌ای با وضوح کمتری مشاهده می‌شوند که علت آن، یکنواخت شدن ساختار آن پس از حرارت دادن می‌باشد.

تأثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹: مقدار pH محلول، از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر واکنش‌های شیمیایی و بیولوژیکی فاضلاب محسوب می‌شود که از طریق تأثیر بر ساختار رنگ و بار سطحی، می‌تواند در فرآیند جذب مؤثر باشد. pH محلول رنگ‌زا نقش مهمی در کل فرآیند و ظرفیت جذب دارد و نه تنها بار سطحی جاذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بلکه درجه یونیزاسیون مواد موجود در محلول و تفکیک گروه‌های عاملی روی مکان‌های جذب را نیز تحت تأثیر قرار داده، ضمن آنکه

ابتدا سطح جاذب با غلظت مشخصی از رنگ‌زا اشغال شده و پس از آن امکان جذب بیشتر آلاینده وجود نخواهد داشت. به عبارتی دیگر، جاذب‌ها دارای یک تعداد سایت فعال محدود می‌باشند که در غلظت‌های بالا اشباع می‌شوند. نتایج مطالعه Ghanizadeh و Asgari (۲۰۰۹)، در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سینتیک با استفاده از خاکستر استخوان این امر را تأیید کرد (۳۱). نتایج مطالعه Amin (۲۰۰۸) در استفاده از باگاس نیشکر جهت جذب رنگ راکتیو نارنجی نیز نشان داد که افزایش غلظت اولیه رنگ، باعث کاهش راندمان حذف می‌شود (۳۲).

تأثیر زمان بر روی کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹: زمان تماس بین جاذب و جذب‌شونده، یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار برای فرآیند جذب است. بر اساس نتایج مطالعه حاضر، با افزایش زمان تماس، میزان جذب رنگ نیز افزایش می‌یابد. در مطالعه حاضر در بررسی تأثیر زمان تماس بر روی جذب رنگ راکتیو آبی ۲۹ توسط پودر پسماندهای گلاب‌گیری، زمان رسیدن به تعادل ۶۰ min و با حداکثر کارایی ۷۷ درصد بود و در مطالعه بر روی خاکستر پودر پسماندهای گلاب‌گیری زمان رسیدن به تعادل ۴۵ min و با حداکثر کارایی ۹۳ درصد گزارش شد. با افزایش زمان تماس، در مراحل اولیه از زمان، جذب سریع‌تر بوده و سپس آهسته می‌شود که این امر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت رنگ محلول و کاهش نقاط فعال در سطح جاذب باشد. در ابتدا و در مراحل اولیه جذب، شمار زیادی از سایت‌های سطحی خالی برای انجام جذب در دسترس بوده، اما با گذشت زمان، سایت‌های سطحی خالی باقی‌مانده در جذب آلاینده‌ها با مشکل مواجه می‌شوند که این امر می‌تواند به دلیل نیروهای بازدارنده بین مولکول‌های جذب شونده بر سطح جاذب جامد و توده مایع باشد (۳۳). در مطالعه Khaled و همکاران (۲۰۰۹) که حذف رنگ راکتیو آبی را به وسیله پوست پرتقال بررسی کردند، حداکثر جذب پس از گذشت زمان تماس ۶۰ min دقیقه گزارش شد و علت آن را وجود سایت‌های جذب در دسترس بیشتر در مراحل اولیه از زمان بیان کردند (۳۴). Ghaneian و همکاران (۲۰۱۱) نتایج

کاملاً مشابهی ارائه داده و بیان نمودند تغییرات در میزان جذب در زمان‌های مختلف احتمالاً بدین دلیل است که در زمان‌های تماس اولیه، اغلب نقاط موجود در سطح جاذب خالی است و غلظت آلاینده در فاز مایع بیشتر است، ولی با گذشت زمان، غلظت آلاینده کاهش یافته که منجر به کاهش سرعت جذب می‌گردد (۳۵) که مشابه نتایج آنها، توسط Gulnaz و همکاران (۲۰۱۱) در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ نیز گزارش شد (۳۶).

تأثیر مقدار ماده جاذب بر روی کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹: غلظت ماده جاذب، از جمله پارامترهای مهم و تأثیرگذار در فرآیند جذب بوده و از این رو تعیین کننده ظرفیت جاذب برای یک غلظت اولیه معین از رنگ راکتیو آبی ۲۹ می‌باشد. با افزایش میزان جاذب، کارایی حذف رنگ افزایش می‌یابد و بیشترین میزان حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ در پودر پسماند گلاب‌گیری (۷۴ درصد) و در خاکستر پودر پسماندهای گلاب‌گیری (۹۱ درصد) با استفاده از دوز ۴g جذب به‌دست آمد که این می‌تواند به دلیل در دسترس بودن سایت‌های جذب بیشتر برای جذب رنگ باشد و در دوز بیشتر، تغییر قابل توجهی در حذف رنگ مشاهده نشد. در واقع افزایش مقدار ماده جاذب باعث بیشتر شدن مکان‌های جذب شده و ظرفیت کل نقاط فعال موجود در سطح جاذب به طور کامل مورد استفاده قرار نمی‌گیرد (۳۳، ۳۵). در مطالعه Bazrafshan و همکاران (۲۰۱۳) در بررسی کارایی نانولوله‌های کربنی چند جداره در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محیط‌های آبی، با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی چند جداره در شرایط ثابت، راندمان حذف افزایش یافت و مناسب‌ترین دوز جاذب ۴g انتخاب شد، زیرا تا این مقدار، درصد حذف رنگ افزایش پیدا کرد، اما بعد از آن درصد حذف رنگ افزایش چشم‌گیری نداشت. باید متذکر شد افزایش جاذب تا اندازه‌ای می‌تواند مفید باشد، اما بیشتر از آن افزایش هزینه‌ها را به‌دنبال خواهد داشت (۳۷). مطالعه Ghaneian و همکاران (۲۰۱۳) که به بررسی کارایی پودر گل گیاه تلخه در حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ پرداختند، نشان داد که افزایش دوز جاذب از طرفی باعث افزایش کارایی حذف و

حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند جذب، بیانگر تطابق بهتر داده‌های جذب با ایزوترم جذب لانگمویر بود که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی نداشت (۳۶).

نتیجه‌گیری

خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری در حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ می‌تواند بر کارایی حذف و میزان جذب آلاینده مؤثر باشد. نتایج بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر کارایی حذف و ظرفیت جذب راکتیو آبی ۲۹ توسط پودر و خاکستر پسماند گلاب‌گیری، نشان داد که کارایی فرآیند با افزایش زمان تماس و دوز جاذب افزایش یافته، اما با افزایش pH و غلظت اولیه آلاینده، کاهش می‌یابد. از سوی دیگر نتایج حاکی از آن بود که ظرفیت جذب این جاذب با غلظت اولیه آلاینده و با کاهش دوز جاذب، افزایش می‌یابد. داده‌های مطالعه حاضر از مدل ایزوترمی فروندلیچ تبعیت می‌کند و این امر نشان‌دهنده چند لایه‌ای بودن جذب رنگ راکتیو آبی ۲۹ بر سطح جاذب می‌باشد. معادلات سینتیکی نیز از مدل شبه درجه دوم بهتر پیروی می‌کنند. فرآیند حذف رنگ راکتیو آبی ۲۹ روی خاکستر پسماند گلاب‌گیری کارایی بالاتری دارد. بنابراین با توجه به منابع عظیم تفاله‌های گلاب‌گیری در ایران، می‌توان این منابع ارزان و در دسترس را در حذف آلاینده‌های رنگی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار داد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از پایان‌نامه با عنوان بررسی کارایی پودر و خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری در حذف رنگ‌های راکتیو آبی ۲۹ و قرمز ۱۹۸ از محلول‌های آبی مصوب دانشگاه دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب در سال ۱۳۹۳ می‌باشد. بدین وسیله از تمام افرادی که ما را در انجام این مطالعه یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

از سویی باعث کاهش ظرفیت جذب این رنگ‌ها می‌شود (۳۸). همچنین این نتایج توسط Gok و همکاران (۲۰۱۰) که گزارش کردند افزایش دوز جاذب بنتونیت باعث افزایش راندمان حذف رنگ‌های راکتیو آبی ۱۹ می‌گردد، تأیید شده است (۳).

مطالعه سینتیکی و ایزوترم: معادله درجه دوم کاذب تطابق بسیار خوبی با داده‌های آزمایشگاهی داشته و ضریب همبستگی آن با داده‌های آزمایشگاهی بالا بود. Celekli و همکاران (۲۰۰۹) جلبک *Spirogyra majuscula* را برای حذف راکتیو قرمز ۱۲۰ از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار دادند و مشاهده کردند که معادله درجه دوم کاذب در مقایسه با سایر مدل‌های سینتیک، تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارد (۲۹). آنالیز سینتیک جذب راکتیو آبی ۱۹ به‌وسیله پودر گیاه تلخه نیز نشان داد که سینتیک جذب از معادله درجه دوم کاذب پیروی می‌کند (۳۸). همچنین در مطالعه Gholizadeh و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی کارایی خاکستر سبوس برنج در حذف ترکیبات فنلی نشان داد که داده‌های حاصل با مدل سینتیکی درجه دوم کاذب تطابق بیشتری دارد (۱۹). در مطالعه حاضر ایزوترم جذب رنگ راکتیو آبی ۲۹ به‌وسیله پودر پسماندهای گلاب‌گیری با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹ و به‌وسیله خاکستر پسماندهای گلاب‌گیری با ضریب همبستگی ۰/۹۹۶ از مدل فروندلیچ تبعیت می‌نمایند که بیانگر تناسب بهتر مدل جذب فروندلیچ، جهت توصیف تعادل جذب رنگ می‌باشد. نتایج مطالعه ایزوترم جذب رنگ متیلن بلو توسط خاکستر ساقه پرسیکا نشان داد که داده‌های حاصل از ایزوترم فروندلیچ تبعیت می‌کنند (۳۹). Gholizadeh و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه بررسی کارایی خاکستر سبوس برنج در حذف ترکیبات فنلی، نتایج مشابه با مطالعه حاضر را ارائه نمودند (۴۰). در عین حال مطالعه Gulnaz و همکاران (۲۰۱۱) در خصوص

References:

- Cengiz S, Tanrikulu F, Aksu S. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.). *Chemical Engineering Journal*. 2012;189:32-40.
- Santhi T, Manonmani S, Vasantha V, Chang Y. A new alternative adsorbent for the removal of cationic dyes from aqueous solution. *Arabian journal of chemistry*. 2016;9:S466-S474.
- Gök Ö, Özcan AS, Özcan A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions

- onto modified bentonite. *Applied Surface Science*. 2010;256(17):5439-43.
4. Barka N, Assabbane A, Nounah A, Laanab L, Ichou YA. Removal of textile dyes from aqueous solutions by natural phosphate as a new adsorbent. *Desalination*. 2009;235(1):264-75.
 5. Osma JF, Saravia V, Toca-Herrera JL, Couto SR. Sunflower seed shells: A novel and effective low-cost adsorbent for the removal of the diazo dye Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;147(3):900-5.
 6. Shirzad-Siboni M, Fallah S, Tajasosi S. Removal of Acid Red 18 and Reactive Black 5 Dyes from Aquatic Solution by Using of Adsorption on Azollafiliculoides: a Kinetic Study. *Journal of Guilan University of Medical Sciences*. 2014;22(88):42-50.
 7. Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;157(1):111-6.
 8. Golka K, Kopps S, Myslak ZW. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology letters*. 2004;151(1):203-10.
 9. Mozia S, Tomaszewska M, Morawski AW. Removal of azo-dye Acid Red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. *Desalination*. 2006;198(1-3):183-90.
 10. Hoda N, Bayram E, Ayranci E. Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *Journal of hazardous materials*. 2006;137(1):344-51.
 11. Lima EC, Royer B, Vaghetti JC, Simon NM, da Cunha BM, Pavan FA, et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*. 2008;155(3):536-50.
 12. Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1):694-9.
 13. Rahmani Z, Kermani M, Gholami M, Jafari AJ, Mahmoodi NM. Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions. *Iranian journal of environmental health science & engineering*. 2012;9(1):14.
 14. Hosseini S, Khan MA, Malekbala MR, Cheah W, Choong TS. Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: Adsorption and desorption studies. *Chemical engineering journal*. 2011;171(3):1124-31.
 15. El Nemr A, Abdelwahab O, El-Sikaily A, Khaled A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of hazardous materials*. 2009;161(1):102-10.
 16. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M, Yaghmaeian K. Removal efficiency, adsorption kinetics and isotherms of phenolic compounds from aqueous solution using rice bran ash. *Asian Journal of Chemistry*. 2013;25(7):3871.
 17. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(2):806-12.
 18. Anbia M, Hariri SA. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. *Desalination*. 2010;261(1):61-6.
 19. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Comparative Investigation of 2-Chlorophenol and 4-Chlorophenol Removal using granulated activated carbon and rice husk ash. 2012.
 20. Kermani M, Gholami M, Gholizade A, Farzadkia M, Esrafilii A. Effectiveness of rice husk ash in removal of phenolic compounds from aqueous solutions, equilibrium and kinetics studies. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(1):107-20.
 21. Bina B, Kermani M, Movahedian H, Khazaei Z. Biosorption and Recovery of Copper and Zinc from Aqueous Solutions by Nonliving Biomass of Marine Brown Algae of *Sargassum* sp. 2006.
 22. Kyzas GZ, Lazaridis NK, Mitropoulos AC. Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chemical engineering journal*. 2012;189:148-59.
 23. Kyzas GZ. Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *Materials*. 2012;5(10):1826-40.
 24. Jenkins S. Standardized methods of water examination. Examination of water for pollution control, a reference handbook: edited by MJ Suess. Vol. 1 Sampling, data analysis and laboratory equipment, 360 pp. Vol. 2 Physical, chemical and radiological examination, 555 pp. Vol. 3 Biological, bacteriological and virological examination, 531 pp. published on behalf of the World Health Organization by Pergamon Press, Oxford, 1982. £ 175.00 or \$350.00. Pergamon; 1983.
 25. Gholizadeh A, Rastegar A. Kinetic and equilibrium models for biosorption of Phenolic compounds on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2013;4(4):683-93.
 26. Safa Y, Bhatti HN. Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of

- factorial design analysis. *Chemical Engineering Journal*. 2011;167(1):35-41.
27. Bazrafshan E, Ahmadabadi M, Mahvi AH. Reactive Red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes. *Fresenius Environ Bull*. 2013;22(2a):584-90.
 28. Arica MY, Bayramoğlu G. Biosorption of Reactive Red-120 dye from aqueous solution by native and modified fungus biomass preparations of *Lentinus sajor-caju*. *Journal of hazardous materials*. 2007;149(2):499-507.
 29. Celekli A, Yavuzatmaca M, Bozkurt H. Kinetic and equilibrium studies on the adsorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):139-45.
 30. Gulnaz O, Kaya A, Dincer S. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;134(1):190-6.
 31. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;2(2):104-13.
 32. Amin NK. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination*. 2008;223(1):152-61.
 33. Bayramoglu G, Gursel I, Tunali Y, Arica MY. Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funaliatrogii* pellets. *Bioresource technology*. 2009;100(10):2685-91.
 34. Khaled A, El Nemr A, El-Sikaily A, Abdelwahab O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;165(1):100-10.
 35. Ghaneian M, Ehrampoush M, Rahimi S, Ghanizadeh G, Askarshahi M. Adsorption of Reactive Red 198 Dye on TiO₂ Nano-particle from Synthetic Wastewater. 2011.
 36. Gulnaz O, Sahmurova A, Kama S. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by *Potamogeton crispus*. *Chemical Engineering Journal*. 2011;174(2):579-85.
 37. Bazrafshan E, KM, F, Rezaie M. Survey Efficiency of Multi-Walled Carbon Nano Tubes For Removal of Reactive Red 198 From Aqueous Environments. *Tolooebehdasht*. 2014;12(4):215-30.
 38. Ghaneian M, Dehvari M, Jourabi Yazdi N, Mootab M, Jamshidi B. Evaluation of efficiency of Russian Knapweed flower powder in removal of Reactive Blue 19 from synthetic textile wastewater. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2013;12(10):831-42.
 39. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F. Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of *Persica*. *J of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2012;4:523-32.
 40. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2013;11(1):1.

Archive