

## تعیین کارآیی زئولیت ZSM-5 آغشته به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حذف فتوکاتالیستی بخارات استایرن

مجتبی نخعی پور<sup>۱</sup>، حسین شجاعی فرح آبادی<sup>۲</sup>، فرانک نجاریان<sup>۳</sup>، مهوش صفی نژاد<sup>۴</sup>، حسن ایروانی<sup>۴\*</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور، اهواز، ایران

<sup>۲</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

<sup>۳</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

<sup>۴</sup> کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

\* نویسنده مسئول: حسن ایروانی، کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران. ایمیل: irvanih91@gmail.com

DOI: 10.21859/johe-03048

### چکیده

**مقدمه:** مونومر استایرن یک ترکیبات آلی فرار می‌باشد که امروزه کاربردهای زیادی به ویژه در صنایع پلاستیک، لاستیک و رنگ سازی دارد. با توجه به اثرات مخرب انسانی و زیست محیطی این ترکیبات، کاهش و کنترل آنها امری ضروری به نظر می‌رسد، لذا در این مطالعه حذف استایرن با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی ZSM-5 مورد بررسی قرار گرفت.

**روش کار:** پس از تثبیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت ZSM-5، به منظور تعیین ویژگی‌های آن از آنالیزهای SEM، BET، XRD استفاده شد. آزمایشات در مقیاس آزمایشگاهی و در دمای محیط انجام شد. غلظت استایرن گازی تولید شده در آزمایشات ۵۰ و ۳۰۰ ppm می‌باشد. و دبی ورودی ۱/min تنظیم شد.

**یافته‌ها:** تصاویر و طیف‌های بدست آمده از دستگاه XRD و SEM-EDAX نشان داد که عمل تثبیت نانو کاتالیست‌ها به خوبی انجام شده است. با افزایش غلظت ورودی استایرن از ۵۰ به ۳۰۰ پی پی ام کارآیی حذف فتوکاتالیستی کاهش یافت، همچنین ظرفیت جذب برای بستر کاتالیستی تهیه شده در غلظت‌های ۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام به ترتیب برابر با ۱۶/۳ و ۱۹/۴ میلی گرم بر گرم جاذب محاسبه شد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان می‌دهد که استفاده از بسترهای هیبریدی می‌تواند باعث افزایش راندمان حذف آلاینده شود، و با توجه به هزینه‌های پایین استفاده از این سیستم‌ها نسبت به روش‌های مرسوم توصیه می‌شود که مطالعات جامع‌تری در خصوص بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرآیند حذف فتوکاتالیستی صورت پذیرد.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱۱/۱۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۰۳/۰۹

### واژگان کلیدی:

استایرن

کارایی حذف

دی اکسید تیتانیوم

زئولیت ZSM-5

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

### مقدمه

با پیشرفت صنایع و تولید مواد مختلف (مخصوصاً مشتقات نفتی) خطر مواجهه شغلی با ترکیبات آلی فرار (VOCs) به طور فزاینده‌ای افزایش یافته است. روش‌های کنترل موجود برای ترکیبات آلی فرار به دو دسته کلی تقسیم بندی می‌شود: الف) حذف (مانند: بیوفیلتراسیون، اکسیداسیون حرارتی و اکسیداسیون کاتالیزوری) ب) بازیافت (مانند: جذب، چگالش و جداسازی غشایی) [۱]. عموماً روش‌های قدیمی با پیشرفت صنایع و تولید مواد مختلف (مخصوصاً مشتقات نفتی) خطر مواجهه شغلی با ترکیبات آلی فرار (VOCs) به طور فزاینده‌ای افزایش یافته است. روش‌های کنترل موجود برای ترکیبات آلی فرار به دو دسته کلی تقسیم بندی می‌شود: الف) حذف (مانند: بیوفیلتراسیون، اکسیداسیون حرارتی و اکسیداسیون کاتالیزوری) ب) بازیافت (مانند: جذب، چگالش و جداسازی غشایی) [۱]. عموماً روش‌های قدیمی

کنترل دارای معایب و محدودیت‌هایی هستند، به عنوان مثال روش جذب سطحی صرفاً آلاینده را از یک فاز به فاز دیگر منتقل کرده و آن را حذف نمی‌کند. همچنین در این روش قبل از این که جاذب به نقطه شکست برسد و نشست داشته باشد، می‌بایست احیا و بازیابی انجام شود. روش‌های اکسیداسیون حرارتی نیز به دماهای بالا نیاز دارند و ایجاد چنین دمای مستلزم صرف هزینه می‌باشد،

[۸].

استاین از جمله آلاینده‌هایی است که حذف آن با توجه به کاربردهای فراوان و اثرات بهداشتی که بر روی انسان دارد ضروری به نظر می‌رسد. بر طبق آمار موسسه ایمنی محصولات بولتن در سال ۲۰۰۷، ۴۹ درصد تولید جهانی این مونومر در فرآیند تولید پلی استاین مصرف می‌شود. از دیگر اسامی استاین به عنوان یک ترکیب آلی می‌توان به وینیل بنزن و اتیلن فنیل اشاره کرد. این ماده یک مایع روغنی دارای بویی شیرین بوده که به راحتی تبخیر می‌شود. شایع‌ترین اثرات بهداشتی مواجهه با مونومر استاین می‌تواند به اثرات عصبی آن و اثر بر دستگاه تنفسی اشاره کرد که علائمی شامل افسردگی، اختلال در تمرکز، ضعف عضلانی، خستگی، عدم تعادل، و حالت تهوع را به همراه دارد. همچنین مواجهه شدید با استاین، باعث تحریک بینی، گلو و چشم‌ها می‌شود. آژانس بین المللی تحقیقات سرطان استاین را جزء موادی که امکان سرطان‌زایی دارند طبقه بندی کرده است. پس مواجهه با استاین حتی در غلظت‌های پایین (۲۰-۱۰ ppm) اثرات مختلفی بر سلامتی افراد دارد [۹، ۱۰]. از منابع اصلی استاین می‌توان به صنایع پلاستیک، رزین، پوشش دهنده‌ها و رنگ‌ها اشاره کرد، که به عنوان یکی از شایع‌ترین آلاینده محیط‌های داخلی نیز شناخته شده است، همچنین خروجی‌های صنایع پلیمر، زباله سوزها و آگزوز اتومبیل‌ها از دیگر منابع استاین به شمار می‌روند [۱۱]. با توجه به اثرات مخرب انسانی و زیست محیطی ترکیبات آلی فرار، کاهش و کنترل این ترکیبات امری ضروری به نظر می‌رسد، لذا هدف از این پژوهش تعیین کارایی زئولیت ZSM-5 آغشته به نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حذف فتوکاتالیستی بخارات استاین می‌باشد.

## روش کار

### مواد

زئولیت ZSM-5 مورد استفاده دارای سایز ذرات ۰/۵ تا ۱ میلی متر و نسبت (SI/Al = ۴۰)، ساخت کشور چین بوده که از فروشگاه ایران زئولیت خریداری گردید. استاین (درصد خلوص بالای ۹۹/۹۸) از شرکت مرک آلمان به صورت تجاری خریداری شد. همچنین نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بارگذاری شده از شرکت Degussa آلمان تهیه و برای بارگذاری نانو ذرات و تهیه بستر آب دو بار تقطیر مورد استفاده قرار گرفت.

از طرفی روش‌های زیستی نیز به فضای زیادی نیاز دارند، لذا استفاده از این روش‌ها اقتصادی به نظر نمی‌رسد [۲]. اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به کمک اشعه ماوراء بنفش و با استفاده از مواد نیمه هادی به خصوص (TiO<sub>2</sub>) به عنوان یک تکنولوژی جدید و امیدوارکننده برای کنترل ترکیبات آلی فرار در نظر گرفته می‌شود در بین مواد نیمه رسانا، دی اکسید تیتانیوم مؤثرترین فوتوکاتالیست می‌باشد که به دلیل پایداری فیزیکی و شیمیایی، مصرف کم انرژی و راهبری مقرون به صرفه، بی اثر و غیرسمی بودن، راهبری در دمای اتاق و مقاومت در برابر خوردگی در مصارف فوتوکاتالیستی به صورت گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳، ۴]. در صورتی که تمام شرایط این واکنش‌ها به خوبی کنترل شوند، ترکیبات آلی فرار به مواد بی خطر و بی بو مانند بخار آب (H<sub>2</sub>O) و دی اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) تبدیل می‌شوند [۳].

از مهم‌ترین عوامل محدودکننده در بسترهای فتوکاتالیستی، جذب و سطح ویژه پایین است. بنابراین تثبیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی جاذب‌هایی با سطح ویژه بالا، به دلیل جذب مولکول‌های آلی و افزایش غلظت مواد آلی اطراف سایت‌های کاتالیزوری، موجب افزایش کارایی و تخریب نوری می‌شود. امروزه زئولیت‌ها یکی از جاذب‌هایی هستند که به عنوان پایه برای کاتالیست‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است. زئولیت‌ها با سطح ویژه بالا می‌توانند بصورت بالقوه برای مواردی چون جذب سطحی آلاینده‌ها و به دنبال آن، واکنش‌های کاتالیتیک به کار روند. سایت‌های فعال می‌تواند فروپاشی و تخریب مولکول‌های بزرگ را تسریع کند، این جایگاه‌ها توانایی از دست دادن و به دست آوردن آب برگشت پذیر و همچنین توانایی تبادل برخی از عناصر تشکیل دهنده بدون ایجاد تغییرات عمده در ساختارشان دارا می‌باشند [۵، ۶]. زئولیت سنتزی ZSM-5 از خانواده پنتاسیل و دارای چهارچوب ساختاری (MFI: Microfinance Institutions) است و به دلیل میزان سیلیکای بالا (SI/Al > ۵) دارای اهمیت تجاری می‌باشد [۷]. با توجه به ویژگی‌های زئولیت‌ها، می‌توان این جاذب را یکی از بهترین پایه‌های شناخته شده برای نانو ذرات از جمله اکسید روی و تیتانیوم دانست که سازگار با محیط زیست و ساختمان مقاوم به تخریب نوری دارند. پژوهش‌ها نشان داده اگر ذرات نانومتری (نیمه هادی‌ها یا فلزات) بر روی سطح مواد متخلخل تثبیت شوند، ماده جدیدی ایجاد خواهد شد که بدون شک برخی از خواص منحصر به فرد نانو ذرات و ماده متخلخل را دارا خواهد بود

## تثبیت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت ZSM-5

در این پژوهش از نسبت بارگذاری ۵ درصد وزنی نانو ذره به بستر استفاده شد. که برای بارگذاری نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی بستر زئولیت ZSM-5، جرم مشخصی از دی اکسید تیتانیوم را به وسیله ترازو آزمایشگاهی وزن و در داخل ارلن ریخته و جهت ایجاد سوسپانسیون یکنواخت به مدت ۳۰ دقیقه در داخل دستگاه التراسونیک قرار داده شد، در مرحله بعد جرم مشخصی از زئولیت تهیه شده به سوسپانسیون حاوی نانو ذرات اضافه و در دستگاه شیکر تحت دمای  $2 \pm 32$  درجه سانتیگراد به مدت ۱۸ ساعت قرار داده شد تا نانو ذرات بر روی سطح زئولیت تثبیت گردند. پس از گذشت این زمان با استفاده از کاغذ صافی واتمن ۴۲ و قیف بوختر سوسپانسیون بستر و نانو ذرات را صاف کرده و با آب مقطر شستشو داده شد. سپس بستر آماده شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد خشک و به مدت ۴ ساعت با دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد. لازم به ذکر است که در هر آزمایش ۲ گرم بستر مورد استفاده قرار گرفت.

### تعیین مشخصات فتوکاتالیست

برای ثبت الگوی پراش پرتو X از دستگاه STOE-STADV استفاده شد. طول موج تابشی این دستگاه ۱/۵۴ آنگستروم با مولد  $40 \text{ kV}$ ،  $40 \text{ mA}$  می باشد که نمونه زئولیت در  $80-1 = 2\theta$ ، اسکن شد. برای تعیین سطح ویژه بسترها از دستگاه Quantachrome Chem BET استفاده گردید که در این روش با اندازه گیری فشار گاز از تزریق شده به داخل اجسام، میزان سطح جذب ویژه اندازه گیری می شود. برای عکس برداری از خلل و فرج و مورفولوژی سطح بستر و نانو ذرات بارگذاری شده از دستگاه SEM hitachi su ۳۵۰۰ و همچنین تعیین عناصر موجود در بستر از دستگاه edax ametek با ولتاژ شتاب دهنده ۱۵ Kv و در بزرگنمایی های ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ استفاده شد.

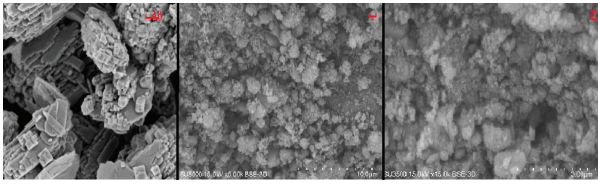
### یافته ها

#### خصوصیات ساختاری بستر

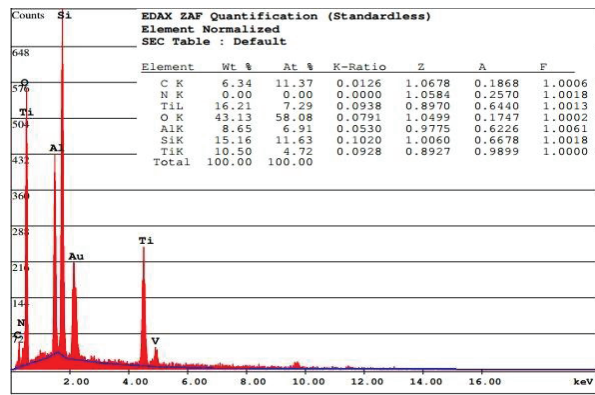
الگوی XRD زئولیت سنتزی ZSM-5 (الگوی الف) و زئولیت سنتزی ZSM-5 آغشته با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (الگوی ب) در محدوده بین ۱ تا ۸۰ درجه در تصویر ۱ آورده شده

به منظور تأمین هوای ورودی از پمپ ۵۱w (ساخت شرکت Hitachi Ltd) استفاده شد و به منظور حذف رطوبت و آلودگی، هوای ورودی از درون بسترهای حاوی کربن فعال و سیلیکاژل عبور داده شده و سپس وارد سیستم های رطوبت زنی و غلظت سازی شد. به این صورت که ابتدا بخار استایرن از طریق دممش جریان هوای تمیز و خشک شده توسط پمپ با دبی ثابت ۱ l/min درون ظرفی حاوی محلول استایرن طی تبخیر سطحی متصاعد و وارد محفظه اختلاط شده و پس از مخلوط شدن با هوای حاوی رطوبت و هوای پاک با غلظت مشخص به سمت راکتور حاوی بستر فرستاده شد.

راکتوری که برای این مطالعه در نظر گرفته شد یک راکتور استوانه ای از جنس شیشه کوارتز (به منظور امکان عبور تابش اشعه UV) به طول ۲۲ سانتی متر، قطر خارجی ۲۲ میلی متر و قطر داخلی ۲۰ میلی متر می باشد این راکتور دارای یک ورودی و خروجی در جهت عکس همدیگر به فاصله ۲ سانتی متر از دو سر استوانه می باشد. به گونه ای که یک لامپ UVA ۸ وات در داخل (مرکز راکتور) و سه لامپ UVA ۶ وات دیگر در قسمت بیرونی راکتور قرار می گیرد. فاصله لامپ داخل راکتور تا سطح داخلی بدنه راکتور ۳ میلی متر و فاصله لامپ های بیرونی تا سطح بیرونی بدنه راکتور ۵ سانتی متر تنظیم شد و بسترهای ZSM-5 و ZSM-5/TiO<sub>2</sub> در داخل راکتور و در اطراف لامپ داخلی بارگذاری کرده و جریان هوای حاوی استایرن در دما، رطوبت، دبی و غلظت معین از آن عبور داده شد. ضمناً اطراف راکتور را با فویل آلومینیومی پوشش داده تا از ورود نور طبیعی محیط جلوگیری شود. با توجه به مطالعات صورت گرفته مشخص شد که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در برابر امواج فرابنفش A (UVA) با طول موج ۳۵۶ نانومتر بیشترین خاصیت فتوکاتالیستی را دارند [۳]. مقادیر غلظت استایرن در خروجی محفظه یکنواخت ساز در فواصل زمانی مشخص (۵ دقیقه) توسط دستگاه قرائت مستقیم فوچک تایگر (مدل، ۵۰۰۰ ساخت کشور انگلستان) که با روش آشکارسازی یون ها (PID: Photo Ionisation Detector) کار می کند، اندازه گیری و ثبت شد. به منظور اطمینان از دقت داده های بدست آمده، هر یک از اندازه گیری ها حداقل سه بار تکرار شد، همچنین به منظور اطمینان از صحت داده های اندازه گیری شده در هر چند نمونه یک بار این غلظت ها توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی (Philips PU۴۴۱۰) مجهز به دتکتور FID اندازه گیری شد.



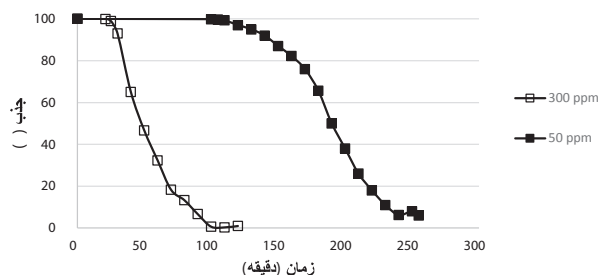
**تصویر ۲:** تصویر گرفته شده از بسترها، زئولیت ZSM-5 خام (الف) آغشته به نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در بزرگنمایی ۵۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ (ب، ج)



**تصویر ۳:** نتایج آنالیز XADE انجام شده بر روی بستر زئولیت ZSM-5 آغشته به نانو ذرات TiO<sub>2</sub>

### جذب

میزان جذب یا کارایی جذب بخارات استاتیرن توسط بستر ZSM-5 در غلظت ۵۰ و ۳۰۰ ppm در دبی ورودی به سیستم ۱ l/min در تصویر ۴ مورد مقایسه قرار گرفتند. در این بخش مقدار ۲ گرم از بستر خام ZSM-5 را در داخل راکتور بارگذاری کرده و در حضور تابش UV کارایی جذب استاتیرن مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که مشاهده می‌شود در غلظت ۵۰ ppm زمان ظهور استاتیرن ۱۰۰ و زمان اشباع آن ۲۴۰ دقیقه بود و در غلظت ۳۰۰ ppm زمان ظهور استاتیرن ۲۰ و زمان اشباع آن ۱۰۰ بدست آمد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت زمان ظهور استاتیرن در خروجی سیستم و زمان نقطه شکست کاهش پیدا کرده است.

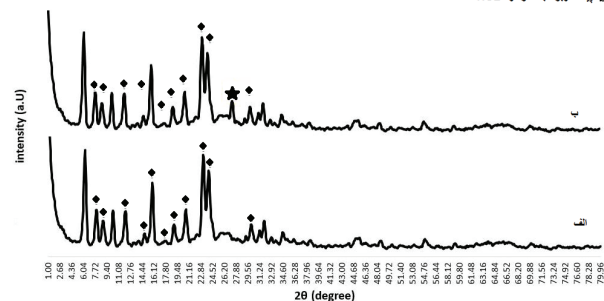


**تصویر ۴:** بررسی میزان جذب ZSM-5 در دو غلظت ۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام (دما: ۳۲ °C، مقدار بستر: ۲g، رطوبت: ۱ ± ۳۵، لامپ UV روشن)

است، روش XRD علاوه بر توانایی ساختمان کریستالی مواد، قادر است هرگونه تغییرات ساختمانی ناشی از تاثیرات فیزیکی و شیمیایی بر روی مواد را نیز مورد بررسی قرار دهد. با توجه به الگوی XRD این دو بستر و مقایسه آن‌ها می‌توان افزوده شدن پیک مربوط به نانو ذره TiO<sub>2</sub> را در محدوده ۲۷ =  $\theta$  درجه مشاهده نمود که این امر خود بیانگر بارگذاری موفقیت آمیز نانو ذرات TiO<sub>2</sub> بر روی بستر ZSM-5 می‌باشد. تصاویر تهیه شده با دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM) در بزرگنمایی‌های مختلف در تصویر ۲ آورده شده است. در بزرگنمایی‌های بالا مشاهده می‌شود که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بصورت کلوخه و توده‌های بر روی سطوح و خلل و فرج بستر زئولیت نشسته‌اند. در این تصاویر به خوبی می‌توان سطوح ناهموار بستر و حفرات را مشاهده کرد که این سطوح ناهموار خود سبب افزایش سطح ویژه و ظرفیت جذب خواهد شد. همچنین برای تعیین نوع و درصد عناصر اصلی موجود در بستر از دستگاه SEM-EDAX استفاده شد که نمودار مربوط به این آنالیز در تصویر ۳ آمده است، همانطور که مشاهده می‌شود این آنالیز میزان درصد عنصری تیتانیوم را ۱۰/۵ درصد نشان می‌دهد. اما باید توجه داشت که دستگاه EDAX بخشی از نمونه را آنالیز می‌کند و متغیر بودن درصد عناصر و نانو ذره بارگذاری شده در نقاط مختلف سطح امری اجتناب ناپذیر است.

نتایج حاصل از آزمون BET برای نمونه زئولیت ZSM-5 نشان داد که زئولیت ZSM-5 مورد استفاده دارای سطح ویژه ۳۶۵/۴ g/m<sup>2</sup> بوده که بعد از تثبیت نانو ذرات بر روی آن و کلسینه کردن بستر به ۳۳۲/۵ g/m<sup>2</sup> کاهش یافت است که این کاهش به دلیل پوشش و مسدود کردن بخشی از منافذ با نانو ذرات و همچنین کلسینه شدن بستر که سبب بسته شدن روزه‌های کوچک می‌شود می‌باشد.

♦ پیک های مربوط به ZSM-5  
★ پیک مربوط به نانو ذره TiO<sub>2</sub>



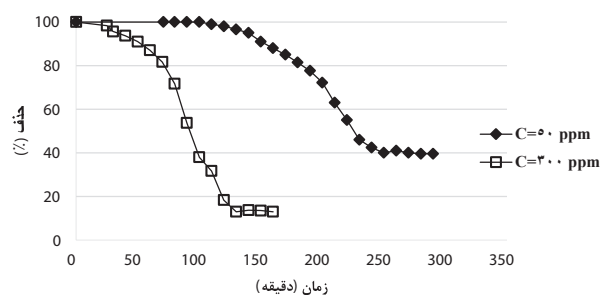
**تصویر ۱:** الگوی پراش پرتو X، پراش الف مربوط به ZSM-5 و پراش ب مربوط به ZSM-5/TiO<sub>2</sub> می‌باشد

## حذف فوتوکاتالیستی

با پیک‌های استاندارد کتابخانه نرم افزار مشخص شد که ترکیب بستر ۸۲٪ با الگوی پراش Sodium Aluminum Silicate یا ZSM-5 (Ref cod ۰۰-۰۴۳-۰۲۲۲) همخوانی دارد. با مقایسه دو الگوی پراش ZSM-5 و ZSM-5/TiO<sub>2</sub> پیک مربوط به نانو ذره TiO<sub>2</sub> قابل تشخیص است که این بیانگر بارگذاری صحیح و موفقیت آمیز نانو ذرات بر روی بستر می‌باشد. همچنین نتایج حاصل از SEM و EDS باگذاری درست نانو ذره و حضور نانو ذره را بر روی بستر تأیید می‌کند. اما با توجه به اینکه دستگاه EDS فقط بخشی از نمونه را از نظر کمی آنالیز می‌کند وجود درصد‌های مختلف نانو ذره در نقاط مختلف بستر امری معمول می‌باشد. در این پژوهش نانو ذره دی اکسید تیتانیوم در نسبت ۵ درصد وزنی بر روی ZSM-5 بارگذاری شده بود که این مقدار بارگذاری نانو ذره با توجه به سایر مطالعات میزان قابل قبولی بود و با آن‌ها همخوانی داشت، چن و همکاران مقدار ۵ درصد را میزان بهینه فلز فعال در کاتالیست جهت حذف تری کلرواتیلن از جریان هوا توسط کاتالیست بیان کردند [۱۲]. همچنین در مطالعه‌ای مشابه نیز مقدار بهینه نانوذرات اکسید مس بر روی زئولیت، برای حذف ترکیبات BTX از جریان هوا، ۴/۶۲ درصد وزنی بیان شد [۱۳]. در مطالعه‌ای مشابه که بررسی حذف فوتوکاتالیستی با استفاده از تابش Visible و UV پرداخته شد، نتایج حاصل از آن نشان داد که تابش UV کارایی بالاتری از تابش‌های Visible در حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها دارد که این امر به دلیل بالاتر بودن انرژی تابش‌های فرابنفش نسبت به نور مرئی می‌باشد [۱۴].

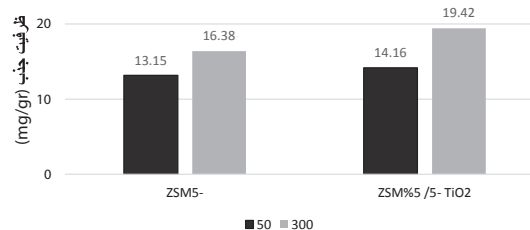
یافته‌های مربوط به جذب و حذف استایرن نشان داد که با اضافه کردن نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به بستر زئولیت و استفاده از تابش UV کارایی حذف افزایش پیدا کرده است که این به دلیل اضافه شدن فرایند حذف فوتوکاتالیستی به فرایند جذب بستر می‌باشد، به وسیله ZSM-5، حذف استایرن فقط به وسیله فرایند جذب صورت می‌گیرد زیرا ZSM-5 فعالیت نوری ندارد. در کاتالیست ZSM-5/TiO<sub>2</sub> هر دو فعالیت جذب توسط ZSM-5 و تخریب استایرن توسط فوتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> به طور همزمان رخ می‌دهد. در مطالعه مشابه نیز که به مقایسه جذب و حذف ۴-نیتروفنول از محیط آبی با استفاده از بستر HZSM-5/ZnO (۷٪wt) پرداخته شد، نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که هر کدام از فرآیندهای جذب و حذف به تنهایی قادر به حذف کامل آلاینده نیستند و در صورت همکاری این دو فرآیند حذف ۴-نیتروفنول از محیط آبی به صورت کامل انجام می‌گیرد. آن‌ها همچنین گزارش کردند که نسبت بارگذاری ۷٪ بهترین فعالیت کاتالیستی را به

برای تعیین فعالیت فوتوکاتالیستی بستر ZSM-5 آغشته به نانو ذرات TiO<sub>2</sub> مقدار ۲ گرم از بستر 5% TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 در راکتور مجهز به تابش UV قرار داده و هوای آلوده به استایرن در غلظت‌های ۵۰ و ۳۰۰ پی پی ام از روی بستر عبور داده شد، که نتایج حاصل از آن در تصویر ۵ آمده است، از مشاهده نمودار مشخص می‌شود که با افزایش غلظت از ۵۰ به ۳۰۰ پی پی ام راندمان حذف از ۴۰ به ۱۳ درصد کاهش پیدا کرده است.



تصویر ۵: حذف فوتوکاتالیستی استایرن (دبی: ۱ lit/min، دما: ۳۳°C، مقدار بستر: ۲g، رطوبت: ۱ ± ۳۵)

در تصویر ۶ به مقایسه ظرفیت جذب دو بستر خام و آغشته به نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در دو غلظت ۵۰ و ۳۰۰ ppm پرداخته شده است، با مشاهده نمودار مشخص می‌شود که ظرفیت جذب بستر ZSM-5 از بستر ZSM-5 آغشته به نانو ذرات TiO<sub>2</sub> کمتر می‌باشد. همچنین این نمودار نشان می‌دهد با افزایش غلظت ظرفیت جذب در هر دو بستر نیز افزایش پیدا کرده است.



تصویر ۶: مقایسه ظرفیت جذب ۲ بستر ZSM-5 خام و آغشته به نانو ذره TiO<sub>2</sub>

## بحث و نتیجه گیری

برای تشخیص فاز الگوی پراش XRD از نرم افزار Xpert v:۰/۱d استفاده شد و با مقایسه پیک‌های پراش موجود

همراه داشته و افزایش درصد بارگذاری ZnO (بیشتر از ۷%) بر روی HZSM-5 میزان جذب و حذف کاهش می‌یابد که این کاهش به دلیل مسدود شدن منافذ و حفرات بستر با نانو ذرات ZNO و کاهش سطح در دسترس بستر می‌باشد [۱۵]. در مطالعه ما نتایج مربوط به حذف در غلظت‌های متفاوت استاین نشان داد که با افزایش غلظت از راندمان حذف کاسته می‌شود. غلظت مواد آلی در زمان، به کارایی فوتونی در طول اکسیداسیون فتوکاتالیستی بستگی دارد [۱۶]. در غلظت بالا مواد آلی سطح فتوکاتالیست اشباع از آلاینده شده و در نتیجه منجر به غیر فعال شدن کاتالیزور می‌گردد. به عبارتی دیگر در هنگامی که غلظت آلاینده بالا می‌رود به سرعت بر روی بستر و سایت‌های کاتالیزوری نشست کرده و مانع از رسیدن نور به نانو کاتالیست‌ها می‌شود و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری و به دنبال آن حذف فتوکاتالیستی کمتر می‌شود [۱۷]. Pham و همکاران در مطالعه‌ای مشابه کارایی حذف فتوکاتالیستی ۸۰ درصد برای تولوئن بدست آوردند که این میزان بالاتر از کارایی پژوهش حاضر می‌باشد و به نظر می‌رسد دلیل بالا بودن کارایی آنها در پایین بودن دبی ورودی به راکتور (۰/۲ lit/min) باشد. مطالعه رنگ کوی و همکاران نیز نشان داد که در حذف فرمالدهید توسط نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر بستر خاکستر استخوان افزایش غلظت ورودی به راکتور بر کارایی حذف فتوکاتالیستی تأثیر

داشته و سبب کاهش این فرایند می‌شود [۱۸].

نتایج مربوط به ظرفیت جذب در بسترها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، ظرفیت جذب افزایش داشته است که دلیل این رابطه مستقیم را می‌توان استفاده بسترها از حداکثر ظرفیت جذب خود در غلظت‌های بالا تفسیر کرد، همچنین با افزایش غلظت نسبت تعداد مولکول‌های آلاینده به تعداد جایگاه‌های فعال بر روی بستر افزایش یافته و آلاینده به سرعت از فاز گازی به جامد انتقال می‌یابد. مطالعه موسوی و همکاران (۲۰۱۳) در جذب بنزن از جریان هوای آلوده با استفاده از بستر ترکیبی کربن فعال و اکسید منگنز نشان داده شد که افزایش غلظت موجب کاهش زمان نقطه شکست و در مقابل آن افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۱۹]. به طور کلی با توجه به این مطالعه و سایر مطالعات مشابه می‌توان دریافت که استفاده از بسترهای با سطح ویژه بالا می‌تواند نتایج بهتر و رضایت بخش تری در حذف آلاینده‌ها به همراه داشته باشد، همچنین بسترهای آغشته با نانو ذرات کاتالیزوری از توانایی بالاتری در حذف ترکیبات آلی فرار دارند. از طرفی این نوع بسترهای هیبریدی به راحتی با بارگذاری نانو ذره فتوکاتالیست بر روی بستر با سطح ویژه مناسب قابل دسترس می‌باشد و می‌تواند با هزینه‌های راهبری پایین‌تر نسبت به روش کاتالیستی و یا سایر روش‌ها (زیستی، جذب و...) مورد استفاده قرار گیرند.

## REFERENCES

1. Yu W, Deng L, Yuan P, Liu D, Yuan W, Liu P, et al. Surface silylation of natural mesoporous/macroporous diatomite for adsorption of benzene. *J Colloid Interface Sci.* 2015;448:545-52. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.02.067 PMID: 25792477
2. Lim M, Zhou Y, Wood B, Guo Y, Wang L, Rudolph V, et al. Fluorine and carbon codoped macroporous titania microspheres: highly effective photocatalyst for the destruction of airborne styrene under visible light. *J Phys Chem C.* 2008;112(49):19655-61.
3. Thiruvankatachari R, Vigneswaran S, Moon IS. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean J Chem Eng.* 2008;25(1):64-72.
4. Rismanchian M, Akbari J, Keshavarzi R. Removal of gaseous toluene by using of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> coated on foam nickel metal. *Int J Environ Health Eng.* 2014;10(480):10-26.
5. Mumpton F, editor Using zeolites in agriculture in innovative biological technologies for lesser developed countries. Workshop Proceedings; 1985; Washington DC.
6. Kazemian H. [Introduction to Zeolites, Mysterious Minerals]. Tehran: Zali Press; 2006. 124-8 p.
7. Xiaozhou Y. Sulfur impregnation of activated carbon through hydrogen sulfide oxidation Pittsburgh: University of Pittsburgh; 2002.
8. Sharifi Z, Aghabeigi S. Preparation and characterization of nano tin dioxide and Photo-catalytic properties of Congo red dye degradation. NCWNN1394; Tehran: Nano-technology Committee of Iran; 2015. p. 1-5.
9. Adamson A. Gast.; AP Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley; 1997.
10. Säämänen A. Methods to control styrene exposure in the reinforced plastics industry. Finland: Technical Research Centre of Finland; 1998.
11. Organization WH. Drinking Water Standards Technical Factsheet on: Styrene Water. World Health Organization; 1993. p. 1-4.
12. Chen JC, Tang CT. Preparation and application of granular ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene. *J Hazard Mater.* 2007;142(1-2):88-96. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.061 PMID: 16949739
13. Rostami R, Jonidi Jafari A, Rezaee Kalantari R, Gholami M. Survey of modified clinoptilolite zeolite and cooper oxide nanoparticles-containing modified clinoptilolite efficiency for polluted air BTX removal. *Iranian J Health Environ.* 2012;5(1):1-8.
14. Dezhi S, Sheng C, Chung JS, Xiaodong D, Zhibin Z. Photocatalytic Degradation of Toluene Using a Novel Flow Reactor with Fe-doped TiO<sub>2</sub> Catalyst on Porous Nickel Sheets. *Photochem Photobiol.* 2005;81(2):352-7.
15. Khatamian M, Alaji Z. Efficient adsorption-photodegradation of 4-nitrophenol in aqueous solution by using ZnO/HZSM-5 nanocomposites. *Desalin.* 2012;286:248-53. DOI: 10.1016/j.desal.2011.11.031
16. Friesen DA, Morello L, Headley JV, Langford CH. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by Cs 3PW 12 O 40 and TiO 2 colloidal photocatalysts. *J Photochem Photobiol A.* 2000;133(3):213-20. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00237-9
17. Takeuchi M, Hidaka M, Anpo M. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO<sub>2</sub>/Y-zeolite hybrid photocatalyst. *J Hazard Mater.* 2012;237-238:133-9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.011 PMID: 22947182
18. Rangkooy H-A, Rezaee A, Khavanin A, Jonidi Jafari A, Khoopaie A-R. [A Study on Photocatalytic Removal of Formaldehyde from Air Using ZnO Nanoparticles Immobilized on Bone Char]. *Qom Univ Med Sci J.* 2011;7(2).
19. Moussavi G, Rashidi R, Khavanin A. The efficacy of GAC/MgO composite for destructive adsorption of benzene from waste air stream. *Chem Eng J.* 2013;228:741-7. DOI: 10.1016/j.cej.2013.05.032

# Determining the Efficiency of ZSM5- Zeolite Impregnated With Nanoparticles of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Removal of Styrene Vapors

Mojtaba Nakhaei Pour<sup>1</sup>, Hosein Shojaee Farah Abady<sup>2</sup>, Faranak Najarian<sup>3</sup>, Mahvash Safinezhad<sup>4</sup>, Hasan Irvani<sup>4,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Occupational Health, Health Faculty, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.

<sup>2</sup> Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

\* Corresponding author: Hasan Irvani, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran. E-mail: irvanih91@gmail.com

DOI: 10.21859/johe-03048

Received: 03.02.2017

Accepted: 30.05.2017

## Keywords:

Styrene  
Removal Efficiency  
Titanium Dioxide  
Zeolite ZSM-5

## How to Cite this Article:

Nakhaei Pour M, Shojaee Farah Abady H, Najarian F, Safinezhad M, Irvani H. Determining the Efficiency of ZSM-5 Zeolite Impregnated With Nanoparticles of Titanium Dioxide in the Photocatalytic Removal of Styrene Vapors. *J Occup Hyg.* 2016;3(4):61-67. DOI: 10.21859/johe-03048

© 2016 Hamedan University of Medical Sciences.

## Abstract

**Introduction:** Styrene monomer is a volatile organic compound that has many applications particularly in plastic, rubber and paint industries. According to the harmful effects of these compounds on human and environment, reducing and controlling of them seem necessary. Therefore, in this study removal of styrene was investigated using the photocatalytic process of titanium dioxide nanoparticles stabilized on ZSM-5.

**Methods:** After stabilization of titanium dioxide nanoparticles on ZSM-5 zeolite, Brunauer-Emmett-Teller (BET), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD) analyses were used to determine the characteristics of nanoparticles. Experiments were conducted at ambient temperature in a laboratory scale. Concentrations of the produced styrene in the experiments were 50 and 300 ppm, and the input flow rate was 1 l/min.

**Results:** The images and spectra obtained through XRD and SEM-EDAX showed that nano-catalysts are well-stabilized. The results showed that by increasing the input concentration of styrene from 50 to 300 ppm, the photocatalytic removal efficiency was reduced. Also, adsorption capacities of the catalyst bed in concentrations of 50 and 300 ppm were calculated 16.3 and 19.4 mg/g of adsorbent, respectively.

**Conclusions:** The results show that the use of hybrid bed can increase the removal efficiency of contaminants. Also, due to low cost of application of these systems compared to conventional methods, it is recommended that more comprehensive studies be conducted regarding the optimization of the parameters affecting the process of photocatalytic removal.