

The Effect of Silver Nanoparticles on the Absorption Capacity of Ultra-stable Y Zeolite in the Process of Absorption of Toluene Vapors from the Airflow

Elham Yahyaei¹, Hasan Asilian Mahabadi^{2,*}, Ali Khavanin²

¹ MSc Student in Occupational Health, Department of Occupational Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

² Associate Professor, Department of Occupational Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** Hasan Asilian Mahabadi, Department of Occupational Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran. Email: asilian_h@modares.ac.ir

Abstract

Received: 27/06/2017

Accepted: 21/01/2018

How to Cite this Article:

Yahyaei E, Asilian Mahabadi H, Khavanin A. The Effect of Silver Nanoparticles on the Absorption Capacity of Ultra-stable Y Zeolite in the Process of Absorption of Toluene Vapors from the Airflow. *J Occup Hyg Eng.* 2018; 4(4): 20-30. DOI: ---

Background and Objective: Toluene is one of the most important pollutants in various industries such as petrochemicals. Absorption of solvents on the substrate is an effective control method for volatile organic compounds. The purpose of this study was to determine the effect of silver nanoparticles on the absorption capacity of (ultra-stable Y) USY zeolite in the process of toluene vapor absorption from the airflow.

Materials and Methods: The Ag/USY catalyst composition was prepared using an impregnation method, and 1 g of each adsorbent was placed in a quartz glass cylinder with a length of 25 cm and an inner diameter of 10 mm. In order to maintain a dynamic flow of toluene vapor in the reactor, the impregnation method was used. Input and output toluene concentrations were measured using a direct reading instrument. Effectiveness of the adsorbents was determined based on breaking point and adsorption capacity.

Results: Dynamic toluene vapor with a concentration of 40 ppm and airflow rate of 0.5 L/min was fully absorbed by 1 g of USY and Ag/USY containing silver nanoparticles (3.9%) in 465 and 873 minutes. Afterwards, the breaking point occurred and absorption gradually decreased, such that the breaking point was saturated at 153 and 162 minutes, respectively, and the concentration of toluene vapor in the reactor outlet was equal to the baseline value.

Conclusion: Our results showed that Ag/USY adsorbent containing 3.9% of silver nanoparticles only had a higher breaking time and absorption rate relative to zeolite.

Keywords: Air Purification; Silver Nanoparticles; Toluene; USY Zeolite

بررسی اثر نانوذره نقره نشانده‌شده بر ظرفیت جذب زئولیت USY در فرایند جذب بخارات تولوئن از جریان هوا

الهام یحیائی^۱، حسن اصیلیان^{۲*}، علی خوانین^۲

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

^۲ دانشیار، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: حسن اصیلیان، گروه بهداشت حرفه‌ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
ایمیل: asilian_h@modares.ac.ir

چکیده

سابقه و هدف: تولوئن به‌عنوان یکی از مهم‌ترین آلاینده‌ها در صنایع مختلف مانند پتروشیمی مطرح می‌باشد. جذب حلال‌ها بر روی بستر مناسب یک روش کنترل مؤثر برای ترکیبات آلی فرار می‌باشد. هدف از این مطالعه، تعیین اثر نانوذره نقره نشانده‌شده بر ظرفیت جذب زئولیت USY (Ultra-stable Y Zeolite) در فرایند جذب بخارات تولوئن از جریان هوا است.

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۴/۰۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۶/۱۱/۰۱

تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی همدان محفوظ است.

مواد و روش‌ها: ترکیب کاتالیست Ag/USY با استفاده از روش اشباع تهیه گردید و از هر کدام از جاذب‌ها به مقدار ۱ گرم در داخل راکتور استوانه‌ای از جنس شیشه کوارتز که به طول ۲۵ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱۰ میلی‌متر می‌باشد، قرار داده شد و برای اینکه جریانی از بخارات تولوئن به شکل دینامیک درون راکتور وجود داشته باشد از روش اشباع‌سازی استفاده گردید. اندازه‌گیری غلظت تولوئن در ورودی و خروجی نیز با استفاده از دستگاه قرائت مستقیم انجام شد و کارایی جاذب‌ها براساس نقطه شکست و ظرفیت جذب تعیین گشت.

یافته‌ها: بخارات دینامیک تولوئن با غلظت ۴۰ ppm و دبی هوا ۰/۵ لیتر بر دقیقه توسط ۱ گرم جاذب USY و Ag/USY که ۳/۹ درصد نانوذرات نقره نشانده‌شده بود به ترتیب در مدت ۴۶۵ و ۸۷۳ دقیقه به‌طور کامل جذب گردید. پس از آن نقطه شکست رخ داد و به تدریج میزان جذب کاهش یافت؛ به طوری که به ترتیب در مدت زمان ۱۵۳ و ۱۶۲ دقیقه اشباع گردید و غلظت بخارات تولوئن در خروجی راکتور با مقدار اولیه برابر شد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که جاذب Ag/USY که شامل ۳/۹ درصد نانوذرات نقره می‌باشد در مقایسه با زئولیت تنها دارای زمان شکست و میزان جذب بالاتری بود.

واژگان کلیدی: تصفیه هوا؛ تولوئن؛ زئولیت USY؛ نانوذره نقره

مقدمه

انتشار آن در محیط داخلی ساختمان حتی در غلظت‌های کم منجر به سوزش چشم‌ها و دستگاه تنفس، سردرد، تهوع، خستگی و کسالت می‌گردد [۴].

با توجه به اینکه ترکیبات آلی فرار حتی در غلظت‌های کم به‌شدت برای سلامتی انسان و محیط زیست مضر هستند، کنترل این ترکیبات در قوانین بسیاری از کشورها خواسته شده است [۵،۶]. روش اصلی مورد استفاده برای از بین بردن تولوئن شامل: جذب، سوزاندن حرارتی و اکسیداسیون کاتالیزوری می‌باشد [۷،۸]. در میان این روش‌ها، فرایند جذب سطحی با توجه به کارآمدتر و کم‌هزینه‌تر بودن به‌طور گسترده‌ای حتی

مقادیر زیادی از ترکیبات آلی فرار به وسیله فرایندهای صنعتی، حمل و نقل و فعالیت‌های روزانه تولید می‌شوند [۱]. تولوئن رایج‌ترین آلاینده در میان ترکیبات آلی فرار می‌باشد [۲]. تولوئن (C_7H_8) یک حلال آلی است که به‌طور گسترده در صنایع مختلفی از جمله تولید پلاستیک، مواد شیمیایی و بنزین مورد استفاده قرار می‌گیرد. هنگامی که تولوئن به‌صورت خالص و یا از محصولات تجاری متعدد از قبیل حلال‌ها، بنزین، رنگ و لاک استشاق شود منجر به اثرات روان‌گردان می‌گردد [۳]. تولوئن یک آلاینده معمول در محیط‌های داخلی است و

اشتعال ناپذیری به عنوان یک جاذب برتر نسبت به کربن فعال مطرح می‌باشد. بدین ترتیب، امروزه استفاده از زئولیت با سیلیس بالا برای جذب VOC (Volatile Organic Compound) مطرح شده است [۱۶]. زئولیت‌ها با توجه به سطح بزرگ خود ظرفیت جذب بالایی برای ترکیبات آلی فرار دارند [۱۷]. زئولیت Y با اندازه ذرات میکرونی به واسطه ویژگی‌های خاص خود از قبیل قابلیت داشتن فعالیت کاتالیزوری زیاد، سطح ویژه بالا و ساختار کریستالی نانوحفره‌ای از اهمیت قابل توجهی برخوردار می‌باشد [۱۸]. پژوهشگران توانسته‌اند زئولیت Y با نسبت Si/Al بالاتری را تولید کنند که عنوان زئولیت Y فوق پایدار (USY) به آن نسبت داده شده است [۱۹]. در مطالعه صمدی و همکاران نشان داده شد که نانوزئولیت Y اصلاح شده در مقایسه با نانوزئولیت Y، دارای راندمان بهتری در حذف فسفر می‌باشد [۲۰]. زئولیت آب‌گریز نیز جاذب‌های بالقوه‌ای در حذف VOC در غلظت‌های پایین و رطوبت بالا دارد [۲۱].

در این زمینه، در مطالعه Fan و همکاران (۲۰۰۸) حذف سیکلوهگزان با نشان دادن فلزات آهن و مس روی زئولیت Y مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اثر سینرژیستی در حذف سیکلوهگزان توسط نانوذرات آهن و مس وجود دارد [۲۲].

همچنین در پژوهشی که توسط Baek و همکاران صورت گرفت، فلزات واسطه مختلف (Ag, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn) برای اکسیداسیون کاتالیزوری تولوئن مورد آزمایش قرار گرفتند و نقره به عنوان یک گزینه مناسب انتخاب شد [۲۳].

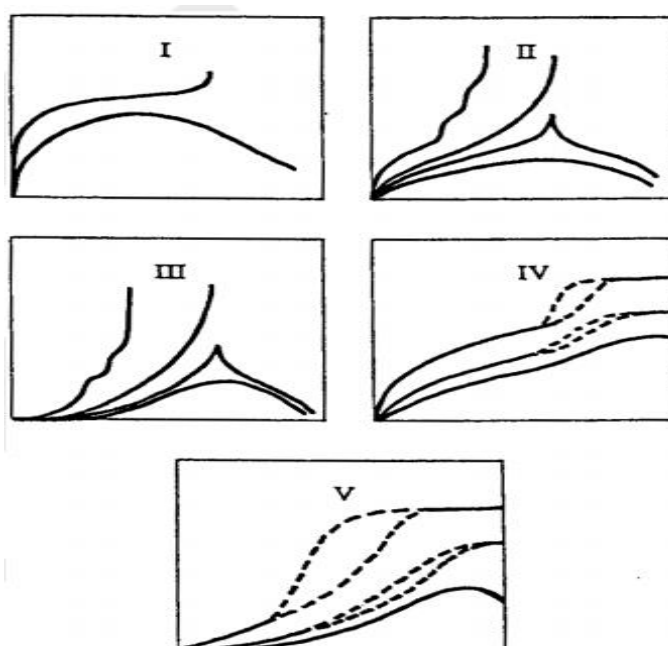
با توجه به اینکه صنایع شیمیایی وابسته به نفت و محصولات آن در ایران در حال توسعه می‌باشند، کاربرد ترکیبات آلی فرار در

برای غلظت‌های کم (ppm یا کمتر از آن) پذیرفته شده است [۹،۱۰].

فرایند جذب سطحی شامل جداسازی یک ماده از یک فاز و جمع کردن آن بر روی فاز جامد است. نیروهایی که موجب جذب سطحی می‌شوند دربرگیرنده نیروهای فیزیکی و شیمیایی می‌باشند. جذب فیزیکی به‌طور عمده ناشی از نیروهای واندروالس بین مولکول‌های گاز جذب‌شونده و اتم‌های سطح ماده جاذب است و بر خلاف جذب شیمیایی که اغلب منجر به پوشش تک‌لایه‌ای روی سطح جاذب می‌شود، جذب فیزیکی ممکن است به‌صورت تک‌مولکولی، تک‌لایه‌ای، چندلایه‌ای و تراکم روی منافذ اتفاق بیافتد [۱۱]. برای انتخاب جاذب از ایزوترم جذب استفاده می‌شود [۱۲]. در حقیقت، ایزوترم جذب سطحی مقدار ترکیب آلی جذب‌شده بر سطح جاذب با توجه به فشار می‌باشد [۱۳].

مطابق با طبقه‌بندی ایزوترم‌های جذب برونر (Brunauer Isotherms Classification) پنج ایزوترم جذب مهم تعریف شده است (شکل ۱). چنانچه شکل ایزوترم از نوع ۱، ۲ و ۴ باشد، جذب سطحی را می‌توان برای جداسازی ماده جذب‌شونده از گاز حامل به کار برد؛ در غیر این صورت، جذب سطحی مقرون به صرفه نخواهد بود [۱۲].

جاذب‌های مختلفی مانند رزین‌های تبادل یونی، کربن فعال، جاذب‌های پلیمری و زئولیت‌ها برای حذف حلال‌ها استفاده می‌شوند [۱۴]. کربن فعال به دلیل ظرفیت جذب بالا و به‌صرفه بودن از نظر اقتصادی در بسیاری از فرایندهای جذب مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ اما احیای کربن فعال به دلیل بی‌ثباتی حرارتی و شیمیایی آن بسیار دشوار است [۱۵]. علاوه بر این، زئولیت آب‌گریز به دلیل مقاومت آن در برابر رطوبت و



شکل ۱: انواع ایزوترم‌های جذب براساس طبقه‌بندی Brunauer

آماده‌سازی و تعیین مشخصات جاذب

تهیه و ساخت جاذب در این مطالعه به روش اشباع (تلقیح) انجام شد و از زئولیت USY به‌عنوان بستر نگهدارنده استفاده گردید. بارگذاری اکسید نقره بر روی بستر طی فرایند اشباع به قرار زیر بود:

ابتدا پایه زئولیتی USY به مدت ۵ تا ۶ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در خشک‌کن قرار گرفت تا آب از درون حفره‌های آن خارج شود و بدین ترتیب، نفوذ محلول فلزی به درون حفره‌ها راحت‌تر صورت گیرد. پس از قراردادن در داخل کوره تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت بعد از کلسینه‌شدن، خشک کردن در دسیکاتور انجام شد. در مرحله بعد مقدار نیترات نقره مورد نیاز محاسبه گردید و با آب مقطر یونیزه حل شد. سپس، مقدار مشخصی از پایه (زئولیت USY) توزین گردید و در تماس با محلول نقره نیترات قرار گرفت. در ادامه، مخلوط داخل میکسر قرار داده شد و به آهستگی (شش ساعت) عمل تلقیح (قرارگرفتن و تثبیت محلول فلزی روی سطح و درون حفره‌های پایه) کامل گردید.

پس از اتمام عمل تلقیح، نمونه برای خشک‌شدن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد داخل آن قرار گرفت. باید توجه داشت که مرحله خشک‌کردن پس از عمل تلقیح از مراحل بسیار مهم تهیه کاتالیزور می‌باشد. خشک کردن نمونه با شیب گرمایی آهسته موجب می‌شود تا عامل فلزی باقی‌مانده از محلول تبخیر شده به صورت یکنواخت بر روی پایه رسوب کند و از کلوخه شدن و توزیع نامناسب عامل فلزی جلوگیری گردد. پس از خشک کردن نمونه، عمل کلسینه کردن آن به آرامی به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره انجام شد. ذکر این نکته ضرورت دارد که کلسینه کردن به آهستگی انجام شد تا از خروج ناگهانی آب و صدمه دیدن ساختار جلوگیری شود.

در ادامه به منظور تعیین ویژگی‌های کمی و کیفی کاتالیست، آزمون‌های مورد نیاز از جمله BET (Brunauer-Scanning Electron) SEM، (Emmett-Teller)، (Microscopy) XRD (X-Ray Diffraction) و EDS (Energy Dispersive Spectrometry) به عمل آمد.

در نهایت عملکرد جاذب‌ها براساس ظرفیت جذب تولوئن و زمان نقطه شکست سنجیده شد. زمان نقطه شکست، زمانی در نظر گرفته شد که غلظت تولوئن در خروجی با غلظت ورودی برابر گشت.

باید خاطر نشان ساخت که آزمایشات سه بار تکرار گشتند و از نتایج به دست آمده میانگین گرفته شد. همچنین جهت تعیین پارامترهایی مانند ظرفیت جذب (جرمی تولوئن ورودی به بستر تا نقطه شکست به جرم جاذب) (BC)، میزان جاذب استفاده شده (UR) و ظرفیت ویژه [۲۴] از معادلات زیر استفاده گردید

این صنایع می‌تواند باعث مواجهه شاغلین با این ترکیبات شود و در نهایت منجر به بروز عوارض متعددی گردد. در این راستا به‌منظور صیانت از نیروی کار و منابع مادی کشور و با توجه به قوانین و دستورالعمل‌های ارائه شده از سوی سازمان‌های معتبر کشوری و بین‌المللی همچون EPA (Environmental Protection Agency)، ACGIH (Association Advancing Occupational and Environmental Health)، OSHA (Occupational Safety and Health Administration)، NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) و OEL (Occupational Exposure Limit) ارائه تدابیر کنترلی در جهت کاهش مواجهه شاغلین در این صنایع با مواد شیمیایی (به‌ویژه ترکیبات آلی فرار) امری ضروری به نظر می‌رسد. در این راستا هدف از پژوهش حاضر تعیین اثر نانوذر نقره نشانده شده بر ظرفیت جذب زئولیت USY در فرایند جذب بخارات تولوئن از جریان هوا می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر با هدف جذب تولوئن از هوا با استفاده از جاذب‌های USY و Ag/USY با ۳/۹ درصد وزنی انجام شد. برای انجام آزمایشات جذب، راکتوری از جنس شیشه کوارتز با طول ۲۵ سانتی‌متر، قطر داخلی ۱۰ میلی‌متر و قطر خارجی ۱۱ میلی‌متر استفاده گردید. شماتیک کلی از سیستم آزمایشی در شکل ۲ ارائه شده است. شیوه کار سیستم مورد استفاده به این صورت بود که هوای محیط که به‌عنوان گاز حامل و همچنین گاز رقیق کننده بود، به کمک پمپ نمونه برداری با دبی ۰/۵ لیتر بر دقیقه جهت حذف رطوبت و ترکیبات آلی فرار موجود در هوا به ترتیب از مواد سیلیکاژل و زغال فعال عبور داده شد. سپس، مقداری از هوا به صورت مستقیم به تانک ذخیره و مقدار دیگر به داخل ایمپینجر دمش گردید؛ زیرا در این مطالعه نیاز بود که جریانی از بخارات تولوئن به صورت دینامیک درون راکتور تولید شود؛ بنابراین از روش اشباع‌سازی بخارات تولوئن استفاده گردید؛ به طوری که مقداری تولوئن در یک ایمپینجر ریخته شد و باقی مانده هوا به داخل ایمپینجر دمش گردید. سپس، بخارات تولید شده با هوا مخلوط گشت و به سمت تانک ذخیره هدایت شد.

شایان ذکر می‌باشد که دبی جریان هوا و جریان هوای حاوی تولوئن توسط دو فلومتر که در مسیر بودند، اندازه‌گیری گردید. در ادامه، یک گرم از کاتالیست‌های USY و Ag/USY درون راکتور قرار داده شد و راکتور در مسیر عبور گاز قرار گرفت و جریان گاز حاوی غلظت ۴۰ ppm تولوئن از سیستم عبور کرد. باید عنوان نمود که کنترل غلظت تولوئن با استفاده از دستگاه فوچک مدل Tiger انجام شد.

در ادامه، جاذب USY به‌منظور کلسینه‌شدن به مدت سه ساعت در دمای ۵۰۰ درجه در کوره قرار داده شد.

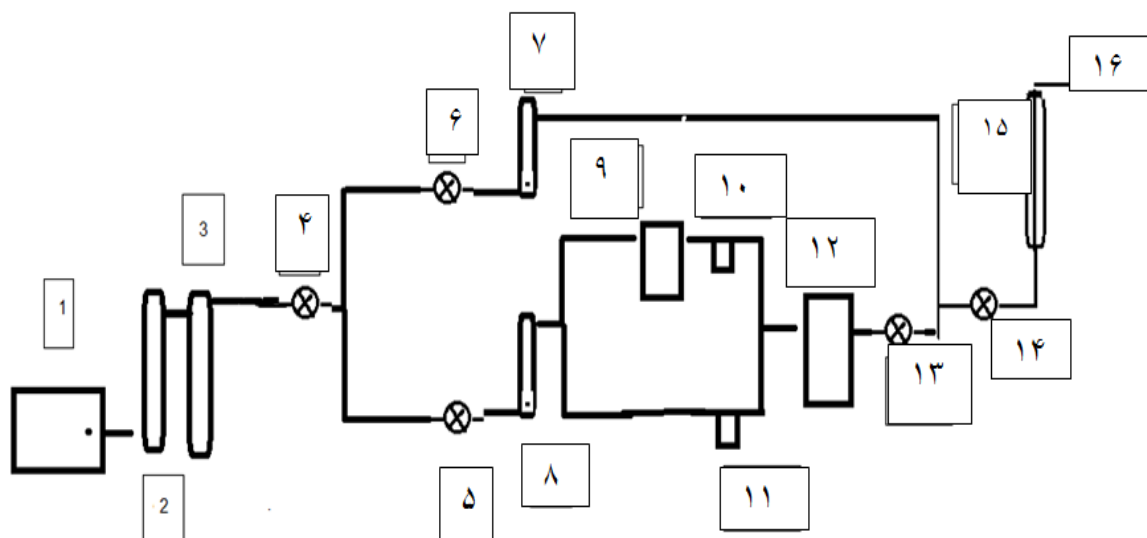
UR: نرخ مصرف جاذب (گرم بر میلی گرم)

 T_{bk} : زمان نقطه شکست (ساعت)

$$ST = \frac{t_{bk} \cdot Q}{M_{adsorbent}} \quad (3)$$

ST: ظرفیت ویژه (حجم هوای قابل تصفیه تا نقطه شکست بر واحد جرم جاذب) (متر مکعب بر گرم)

اجزای شماره گذاری شده در شکل ۲ شامل این موارد هستند:
 ۱. پمپ، ۲. سلیکازل، ۳. زغال فعال، ۴، ۵، ۶. شیرهای کنترل کننده، ۷، ۸. کنترل کننده های جریان، ۹. ایمپینجر حاوی تولوئن، ۱۰. رطوبت سنج، ۱۱. دماسنج، ۱۲. محفظه اختلاط، ۱۳. شیر کنترل کننده، ۱۴. شیر دو طرف، ۱۵. راکتور، ۱۶. خروجی راکتور



شکل ۲: طرح شماتیک سیستم آزمایش

Ag/USY نسبت به USY کاهش یافت که این کاهش به دلیل پوشش و مسدود شدن بخشی از منافذ با نانوذره نقره و همچنین کلسینه شدن بستر که سبب بسته شدن روزنه های کوچک می شود، می باشد.

همان طور که در نمودار ۱ و ۳ نشان داده شده است، منحنی ایزوترم جذب سطحی USY و Ag/USY بیانگر آن می باشد که رفتار جذب از الگوی ایزوترم نوع اول Brunauer تبعیت می کند. ایزوترم نوع ۱ به جذب یک تک لایه از ماده جذب شونده در سطح جاذب سطحی محدود می شود. این نوع رفتار جذب به شکل ایزوترم لانگمویر معروف است و هنگامی حاصل می شود که جذب محدود به یک تک لایه گردد. در نمودار ۲ و ۴ منحنی ایزوترم لانگمویر جاذبها نشان داده شده است.

$$BC = \frac{C_{in} \times t_{bk} \times Q}{M_{adsorbent}} \quad (1)$$

BC: نسبت جرمی تولوئن ورودی (به بستر تا نقطه شکست) به جرم جاذب (میلی گرم بر گرم)

C: غلظت اولیه (میلی گرم بر متر مکعب)

Q: میزان جریان هوای ورودی به ستون جذب (متر مکعب بر ساعت)

 T_{bk} : زمان نقطه شکست (ساعت) $M_{adsorbent}$: جرم ماده جاذب (گرم)

$$UR = \frac{M_{adsorbent}}{t_{bk} \cdot Q \cdot C} \quad (2)$$

یافته ها

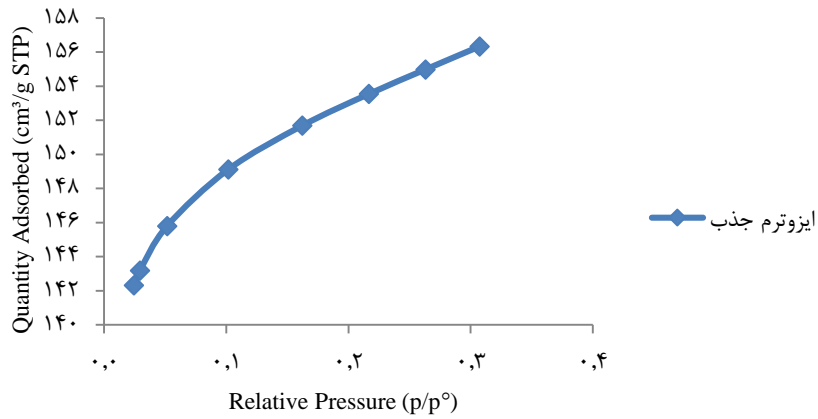
ویژگی های جاذب USY

آزمون BET

به دست آوردن سطح فعال برای جذب بسیار حائز اهمیت است. در این پژوهش برای اندازه گیری سطح ویژه جاذبها و رسم نمودار ایزوترم جذب از دستگاه BET موجود در گروه زمین شناسی دانشگاه تربیت مدرس استفاده گردید.

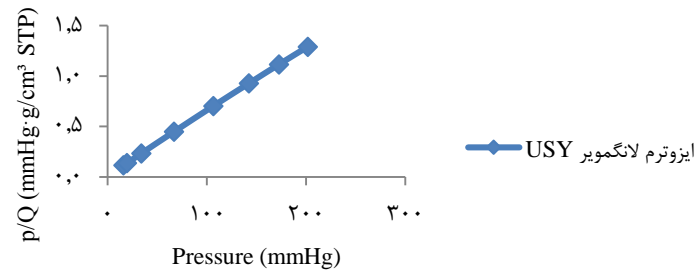
بر اساس نتایج مساحت سطحی، حجم تخلخل کل منافذ و حجم میکروپور برای جاذب USY به ترتیب ۴۷۹/۱۲۵۵ متر مربع بر گرم و ۰/۳۳۹۶ و ۰/۲۰۰۲۹۰ متر مکعب بر گرم و برای جاذب Ag/USY ۳/۹ درصد به ترتیب معادل ۴۴۸/۰۸۹ متر مربع بر گرم و ۰/۳۲۱۵۲ و ۰/۱۸۷۶۶۰ متر مکعب بر گرم به دست آمد. پس از تثبیت نانوذره و کلسینه کردن، مساحت سطحی

ايزوترم جذب USY



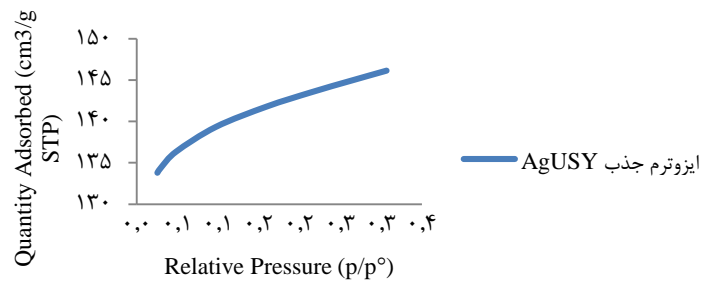
نمودار ۱: منحنى ايزوترم جذب سطحى USY

ايزوترم لانگموير USY



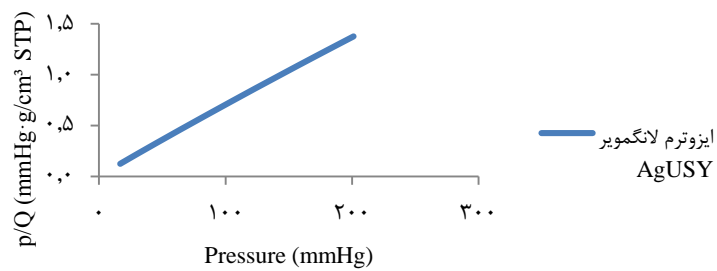
نمودار ۲: منحنى ايزوترم لانگموير USY

ايزوترم جذب AgUSY



نمودار ۳: منحنى ايزوترم جذب سطحى Ag/USY

ايزوترم لانگموير AgUSY

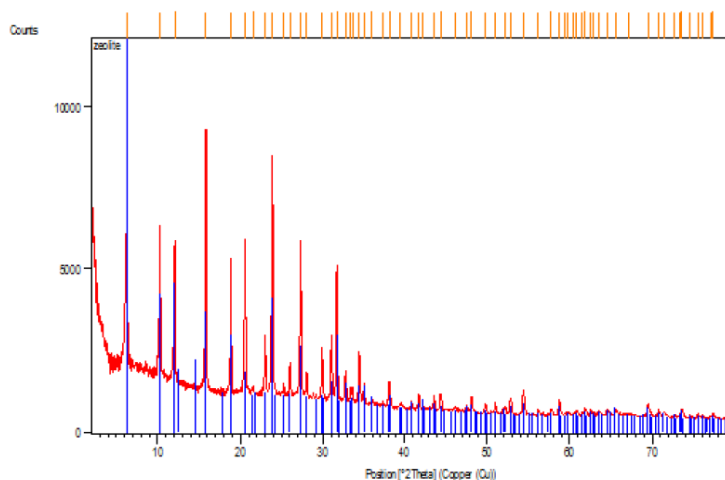


نمودار ۴: منحنى ايزوترم لانگموير Ag/USY

آزمون XRD

بر روی نمونه زئولیت در شکل ۳ ارائه شده است. همان طور که در شکل مشخص می‌باشد در $2\theta=23/7$, $2\theta=15$, $2\theta=6$ بزرگ‌ترین پیک‌ها می‌باشد که با منحنی استاندارد زئولیت USY همخوانی دارد.

به منظور بررسی ساختار کریستالی زئولیت USY از دستگاه XRD موجود در دانشگاه صنعتی شریف تهران استفاده گردید. نتیجه حاصل از الگوی پراش سنجی پرتوی ایکس (XRD)

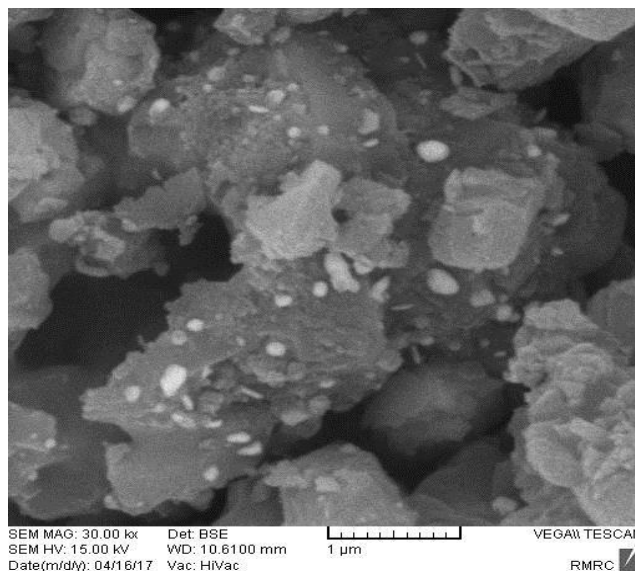


شکل ۳: الگوی پراش سنجی پرتوی ایکس (XRD) بر روی نمونه زئولیت USY

مشاهده می‌شود که نانوذرات نقره به صورت توده بر روی سطوح و خلل و فرج بستر زئولیت نشست‌اند. 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 خواهند شد.

آزمون SEM

نتایج حاصل از بررسی مورفولوژی بستر بر اساس تصاویر الکترونی (SEM) در شکل ۴ ارائه گردیده است. با توجه به این شکل می‌توان تثبیت نانوذرات نقره بر سطح زئولیت USY را تأیید کرد. در تصویر



شکل ۴: تصویر SEM از بستر Ag/USY با درصد وزنی نقره ۳/۹ درصد

داده شده است. بخارات دینامیک تولوئن با غلظت ۴۰ ppm و دبی هوای ۰/۵ لیتر بر دقیقه توسط یک گرم ترکیب USY طی مدت ۴۶۵ دقیقه به طور کامل جذب گردید. پس از آن نقطه شکست رخ داد و به تدریج میزان جذب کاهش یافت؛ به طوری که در مدت زمان ۱۵۳ دقیقه اشباع گردید (زمان کل فرایند ۶۱۸ دقیقه) و غلظت بخارات تولوئن در خروجی راکتور با مقدار اولیه

آزمون EDS

آنالیز EDX ترکیب کاتالیست Ag/USY با درصد وزنی ۳/۹ درصد در نمودار ۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، این آنالیز حضور Ag در آنالیز عنصری Ag/USY را نشان می‌دهد. نتایج مربوط به نقطه شکست و نقطه اشباع در نمودار ۶ نشان

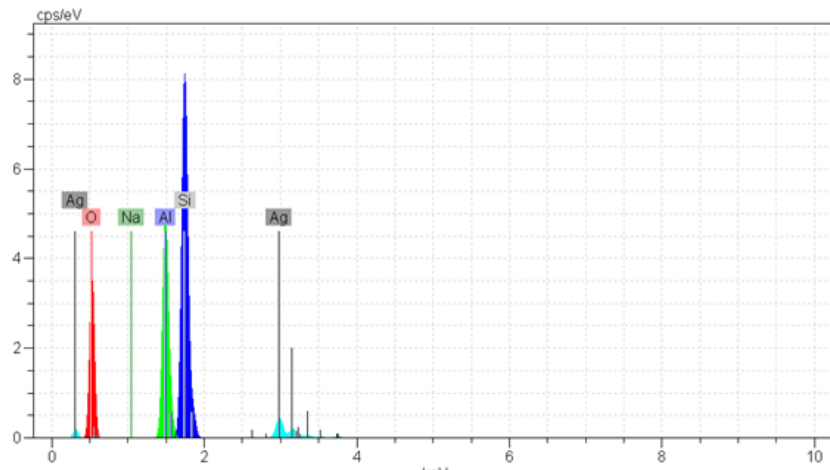
برابر شد. جاذب به مدت ۸۷۳ دقیقه به طور کامل جذب گردید و به مدت ۱۶۲ دقیقه جاذب اشباع گشت. مدت کل فرایند ۱۰۳۵ دقیقه بود.

نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که ظرفیت جذب (گرم تولوئن به ازای هر گرم گرانول زئولیت) در نقطه شکست جاذب USY و Ag/USY به ترتیب ۳۴ و ۶۵/۹ میلی گرم بر گرم؛ میزان جاذب استفاده شده USY و Ag/USY به ترتیب برابر با ۰/۰۳ و ۰/۱۵ گرم بر میلی گرم؛ ظرفیت ویژه جاذب USY و Ag/USY به ترتیب برابر با ۰/۲ و ۰/۴۳ متر مکعب بر گرم می باشد.

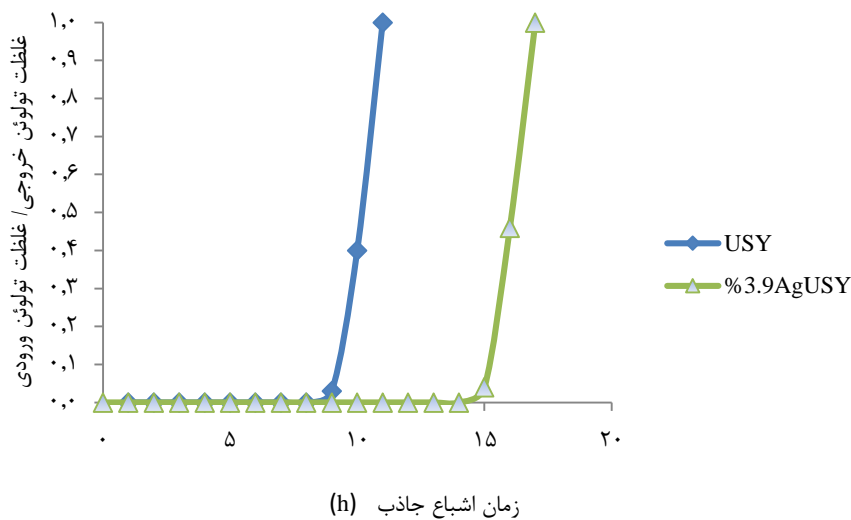
جدول ۱: نتایج کارایی جاذب برای جذب تولوئن از هوا

درصد نقره	نقطه شکست (h)	زمان اشباع (h)	کل فرآیند (h)
صفر	۷/۴۵	۲/۳۳	۹/۷۸
۳/۹ درصد	۱۴/۳۳	۲/۴۲	۱۷/۰۳

علاوه بر این، جاذب Ag/USY تولوئن توسط یک گرم از



نمودار ۵: EDS ترکیب Ag/USY



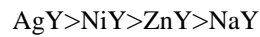
نمودار ۶: منحنی نقطه اشباع جاذب در غلظت تولوئن ورودی ۰/۴۰، دبی هوا ۰/۵ لیتر بر دقیقه

بحث

۱۶۲ دقیقه به طول انجامید. این نتایج ناشی از ویژگی های زئولیت می باشند. همان طور که قبلاً اشاره شد با توجه به اینکه زئولیت USY ایزوترم از نوع ۱ می باشد، از ایزوترم نوع ۱ می توان برای جداسازی ماده جذب شونده از گاز حامل به روش

با توجه به نتایج به دست آمده مشاهده گردید که تولوئن توسط زئولیت USY و Ag/USY به ترتیب به مدت ۴۶۵ و ۸۷۳ دقیقه جذب گردید و تا زمانی که به نقطه اشباع برسد؛ یعنی میزان تولوئن ورودی و خروجی برابر گردد به ترتیب ۱۵۳ و

نشان داده شد که ترکیب زئولیت سنتز شده و کربن فعال، دارای راندمان ۸۶ درصد برای حذف تولوئن می‌باشد [۳۴]. یافته‌های پژوهش Oliveira و همکاران نیز تأیید می‌کند که فلز واسطه (مانند روی، نیکل و نقره) ویژگی‌های جذب زئولیت Y را برای تولوئن افزایش می‌دهد. در این مطالعه ظرفیت جذب برای تولوئن به ترتیب زیر بوده است:



با توجه به اینکه در مطالعه Oliveira ترکیب فلز نقره با زئولیت Y بیشترین ظرفیت جذب را داشت، با مطالعه حاضر همخوان می‌باشد [۲۴].

یکی از دلایل بالا بودن نقطه شکست در پژوهش حاضر، پایین بودن غلظت تولوئن ورودی بود. در پژوهشی که توسط یوسفی و همکاران با هدف حذف تولوئن با استفاده از جاذب منگنز-کلینوپتیلولیت انجام شد [۳۵] و نیز در مطالعه‌ای که توسط Chen و همکاران با هدف حذف تولوئن با استفاده از جاذب ZSM-5 و کامپوزیت PSSF صورت گرفت [۳۶]، نشان داده شد که با کاهش غلظت تولوئن ورودی، نقطه شکست افزایش می‌یابد. در پژوهش رضایی و همکاران نیز گزارش شد که افزایش غلظت تولوئن از ۱۰۰ ppm به ۴۰۰ منجر به کاهش زمان نقطه شکست و افزایش ظرفیت جذب جاذب‌های MnO/GAC و MgO/GAC می‌گردد [۳۷].

نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر با هدف مقایسه کارایی جذب تولوئن از جریان هوا توسط زئولیت تنها و زئولیت درحالی که نانوذره نقره بر روی آن تثبیت شده بود، انجام شد. مدت زمان جذب زئولیت تنها ۴۶۵ دقیقه و زئولیت به‌همراه نانوذره نقره ۸۷۳ دقیقه بود که بر این مبنا مدت زمان جذب زئولیت به‌همراه نانوذره نقره، ۴۰۸ دقیقه بیشتر از زئولیت تنها بوده است. این درحالی می‌باشد که تنها ۳/۹ درصد وزنی نقره بر روی زئولیت USY نشان داده شده بود. همان‌طور که نمودار ۵ نشان می‌دهد، در فرآیند جذب تولوئن توسط زئولیت USY مدت زمانی که تولوئن خروجی صفر یا در حد استاندارد و پایین‌تر می‌باشد ۶۰۳ دقیقه بود؛ بنابراین با توجه به اینکه در این پژوهش میزان زئولیت مصرفی یک گرم و ارتفاع بستر چهار سانتی‌متر بود می‌توان از این زئولیت در مقیاس بزرگ‌تر (به‌عنوان مثال خروجی صنایع و یا ماسک‌های تنفسی) استفاده نمود. همچنین می‌توان از زئولیت USY با توجه به ظرفیت جذب مناسب آن جهت نمونه‌برداری از تولوئن موجود در هوا بهره برد.

از محدودیت‌های پژوهش حاضر عدم استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای

جذب سطحی استفاده نمود [۱۲]. شایان ذکر است که زئولیت‌ها دارای ظرفیت بالایی جهت انجام واکنش‌های کاتالیتیکی می‌باشند و توانایی مطلوبی در جذب گازها، بخارها و مایعات مختلف دارند.

در مطالعه حاضر مدت زمان جذب زئولیت تنها ۴۶۵ دقیقه بود که این مهم با نتایج پژوهش انصاری و همکاران متفاوت می‌باشد. در پژوهش انصاری و همکاران از زئولیت Y و دبی ۳ لیتر بر دقیقه با غلظت تولوئن ورودی PPM ۳۷/۶ استفاده گردید نتایج پژوهش نشان داد که در مدت زمان ۱۰ دقیقه بیشترین مقدار جذب را داشتند و پس از آن در مدت زمان ۴۰ دقیقه جاذب اشباع گردیده است [۲۷]. یکی از عوامل مؤثر در مدت زمان جذب بالاتر در مطالعه حاضر، استفاده از زئولیت فوق پایدار Y می‌باشد. و عامل دیگر بالاتر بودن دبی در مطالعه انصاری منجر به اشباع ستون جاذب در مدت زمان کوتاه‌تری می‌گردد، همچنین با توجه به اینکه از دو گرم زئولیت Y استفاده شده بود، ظرفیت جذب معادل ۴۵/۴۱ میلی‌گرم بر گرم بود؛ درحالی که در پژوهش حاضر با یک گرم زئولیت USY، ظرفیت جذب برابر با ۳۴ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد. در پژوهشی که توسط شیرخانلو و همکاران در سال ۲۰۱۴ انجام شد، ظرفیت جذب نانوگرافن اصلاح‌شده با مایعات یونی در حذف تولوئن از هوا معادل ۱۲۶ میلی‌گرم بر گرم به‌دست آمد که این امر تأثیر مثبت نانوجاذب نانوگرافن را در حذف تولوئن به خوبی نشان می‌دهد [۲۸]. نتایج پژوهش Kim و همکاران نیز حاکی از آن بود که زئولیت Y و X ظرفیت جذب بالایی برای VOC دارند [۲۹] علاوه‌براین، در پژوهشی که توسط Sun و همکاران در سال ۲۰۱۵ صورت گرفت، نشان داده شد که ظرفیت جذب یک گرم جاذب NaY با نسبت $(\text{Si}/\text{Al})=5/2$ برای جذب تولوئن برابر با ۰/۰۲ میلی‌گرم بر گرم می‌باشد [۳۰].

مقایسه بین زمان‌های نقطه شکست و ظرفیت جذب جاذب‌های USY و Ag/USY در جدول ۱ نشان می‌دهد که با نشاندن ۳/۹ درصد وزنی نقره بر روی زئولیت USY، مدت زمان نقطه شکست و میزان ظرفیت جذب جاذب تقریباً دو برابر شده است؛ در نتیجه جاذب Ag/USY با توجه به مساحت سطحی و تخلخل کمتر، پتانسیل بالاتری در جذب تولوئن از جریان هوای آلوده دارد. در این راستا، در برخی از مطالعات گزارش شده است که جاذب‌های حاوی نقره در مقایسه با دیگر اکسیدها از کارایی بالاتری در تجزیه ازن برخوردار هستند [۳۱] و کاتالیزور نقره توانایی جذب بالایی برای VOC از جمله اتیلن و تولوئن دارد [۳۲]. در پژوهش Trinh و همکاران نشان داده شد که افزودن نقره به زئولیت ۱۳X ظرفیت جذب اتیلن را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد [۳۳] شایان ذکر است که ترکیب زئولیت با فلزات واسطه و یا با کربن فعال، راندمان حذف VOC را افزایش می‌بخشد. در مطالعه Choi و همکاران

(GC-FID) برای کنترل غلظت بود.

۶۲۵۵۰ در دانشگاه تربیت مدرس صورت گرفته است. بدین وسیله نویسندگان از آقای محمد شریف حسینی و خانم راضیه جانی زاده که نویسندگان را در راستای اجرای این پژوهش همکاری کردند، کمال تشکر و قدردانی را به عمل می آورند.

تشکر و قدردانی

این مطالعه در چهارچوب پایان نامه کارشناسی ارشد با شماره

REFERENCES

- Liang WJ, Li J, Jin YQ. Photocatalytic degradation of gaseous acetone, toluene, and p-xylene using a TiO₂ thin film. *J Environ Sci Health Part A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2010;**45**(11):1384-90. PMID: 20665322 DOI: 10.1080/10934529.2010.500925
- Guillemot M, Mijoin J, Mignard S, Magnoux P. Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Appl Catalysis B Environ.* 2007;**75**(3):249-55. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.04.020
- Cruz SL, Rivera-García MT, Woodward JJ. Review of toluene action: clinical evidence, animal studies and molecular targets. *J Drug Alcohol Res.* 2014;**3**:235840. PMID: 25360325 DOI: 10.4303/jdar/235840
- Kwong C, Chao CY, Hui KS, Wan MP. Removal of VOCs from indoor environment by ozonation over different porous materials. *Atmos Environ.* 2008;**42**(10):2300-11. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.030
- Vandenbroucke AM, Morent R, De Geyter N, Leys C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *J Hazard Mater.* 2011;**195**:30-54. PMID: 21924828 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.060
- Lillo-Ródenas MA, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. *Carbon.* 2005;**43**(8):1758-67. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.023
- Shie JL, Chang CY, Chen JH, Tsai WT, Chen YH, Chiou CS, et al. Catalytic oxidation of naphthalene using a Pt/Al₂O₃ catalyst. *Appl Catalysis B Environ.* 2005;**58**(3):289-97. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.11.026
- Shim WG, Kim SC, Kang HC, Nahm SW, Lee JW, Moon H. Influence of pretreatment methods on adsorption and catalytic characteristics of toluene over heterogeneous palladium based catalysts. *Appl Surf Sci.* 2007;**253**(13):5868-75. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.12.079
- Gupta VK, Verma N. Removal of volatile organic compounds by cryogenic condensation followed by adsorption. *Chem Eng Sci.* 2002;**57**(14):2679-96. DOI: 10.1016/S0009-2509(02)00158-6
- Ruhl MJ. Recover VOCs via adsorption on activated carbon. *Chem Eng Prog.* 1993;**89**(7):6124569.
- Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. Florida: CRC Press; 2005.
- Lowell S, Shields JE, Thomas MA, Thommes M. Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. New York: Springer Science & Business Media; 2012.
- Ruthven DM. Principles of adsorption and adsorption processes. New Jersey: John Wiley & Sons; 1984.
- Zendejdel M, Solimannejad M. Interaction between NaY Zeolite and boric Acid: a preliminary computational study. *Chem Solid Mater.* 2013;**1**(2):57-63.
- Blocki SW. Hydrophobic zeolite adsorbent: a proven advancement in solvent separation technology. *Environ Prog Sustain Energy.* 1993;**12**(3):226-30. DOI: 10.1002/ep.670120312
- Clausse Bt, Garrot B, Cornier C, Paulin C, Simonot-Grange MH, Boutros F. Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning. *Microp Mesop Mater.* 1998;**25**(1):169-77. DOI: 10.1016/S1387-1811(98)00202-9
- Sun T, Seff K. Silver clusters and chemistry in zeolites. *Chem Rev.* 1994;**94**(4):857-70. DOI: 10.1021/cr00028a001
- Rase HF. Handbook of commercial catalysts: heterogeneous catalysts. Florida: CRC Press; 2000.
- Tonetto G, Ferreira ML, de Lasa H. Steam promoted mesoporosity in USY zeolites: structural properties and 1, 2, 4-TMB reactivity. *J Mol Catalysis A Chem.* 2004;**216**(1):83-99. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.02.010
- Samadi MT, Saghii MH, Ghadiri K, Hadi M, Beikmohammadi M. Performance of simple Nano Zeolite Y and modified Nano Zeolite Y in phosphor removal from aqueous solutions. *Iran J Health Environ.* 2010;**3**(1):27-36. [Persian]
- Zhao XS, Ma Q, Lu GQ. VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon. *Energy Fuels.* 1998;**12**(6):1051-4. DOI: 10.1021/ef980113s
- Fan B, Li H, Fan W, Jin C, Li R. Oxidation of cyclohexane over iron and copper salen complexes simultaneously encapsulated in zeolite Y. *Appl Catalysis A Gen.* 2008;**340**(1):67-75. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.01.032
- Baek SW, Kim JR, Ihm SK. Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC's by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites. *Catalysis Today.* 2004;**93**:575-81. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.107
- Oliveira ML, Miranda AA, Barbosa CM, Cavalcante CL, Azevedo DC, Rodriguez-Castellon E. Adsorption of thiophene and toluene on NaY zeolites exchanged with Ag (I), Ni (II) and Zn (II). *Fuel.* 2009;**88**(10):1885-92. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.04.011
- Ahmad AA, Hameed BH. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J Hazard Mater.* 2010;**175**(1-3):298-303. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.003
- 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
- Ansari S, Jafari MJ, Sedghi R, Azari MR, Zendejdel R. Toluene vapors adsorption in the fixed and fluidized bed by Nano-Zeolite. *Saf Prom Injury Prev.* 2015;**3**(3):155-60. [Persian]
- Shirkhanloo H, Osanloo M, Qurban-Dadras O. Nobel method for toluene removal from air based on ionic liquid modified nano-graphen. *Int J Occup Hygiene.* 2015;**6**(1):1-5.
- Kim KJ, Ahn HG. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Microp Mesop Mater.* 2012;**152**:78-83. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.11.051
- Sun HY, Sun LP, Li F, Zhang L. Adsorption of benzothiophene from fuels on modified NaY zeolites. *Fuel Proc Technol.* 2015;**134**:284-9. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.02.010
- Nikolov P, Genov K, Konova P, Milenova K, Batakliet T, Georgiev V, et al. Ozone decomposition on Ag/SiO₂ and Ag/clinoptilolite catalysts at ambient temperature. *J Hazard Mater.* 2010;**184**(1-3):16-9. PMID: 20810210 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.056
- Wang W, Wei J, Xu Z, Zhuo W, Zhang Y, Rong H, et al. Retraction note: open reduction and closed reduction internal fixation in treatment of femoral neck fractures: a meta-analysis. *BMC Musculoskelet Disord.* 2015;**16**(1):70. PMID: 25887234 DOI: 10.1186/s12891-015-0528-z
- Trinh QH, Lee SB, Mok YS. Removal of ethylene from air stream by adsorption and plasma-catalytic oxidation using silver-based bimetallic catalysts supported on zeolite. *J Hazard Mater.* 2015;**285**:525-34. PMID: 25576654 DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.12.019
- Choi JW, Yang KS, Kim DJ, Lee CE. Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon. *Curr Appl Phys.* 2009;**9**(3):694-7. DOI: 10.1016/j.cap.2008.06.008

35. Yosefi L, Haghghi M, Allahyari S, Shokrani R, Ashkriz S. Abatement of toluene from polluted air over Mn/Clinoptilolite-CeO₂ nanopowder: Impregnation vs. ultrasound assisted synthesis with various Mn-loading. *Adv Powder Technol.* 2015;26(2):602-11. DOI: [10.1016/j.apt.2015.01.009](https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.01.009)
36. Chen H, Zhang H, Yan Y. Adsorption dynamics of toluene in structured fixed bed with ZSM-5 membrane/PSSF composites. *Chem Engin J.* 2013;228:336-44. DOI: [10.1016/j.cej.2013.04.102](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.102)
37. Rezaei F, Moussavi G, Riyahi Bakhtiari AR, Yamini Y. Toluene adsorption from waste air stream using activated carbon impregnated with manganese and magnesium metal oxides. *Iran J Health Environ.* 2016;8(4):491-508. [Persian]