

## Comparing ZSM<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>, UV/ ZSM<sub>5</sub>, and UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> Processes in Removal of Styrene from Synthetic Air Current

Seyyed Bagher Mortazavi<sup>1</sup>,  
Mehdi Salari<sup>2</sup>,  
Hasan Asilian Mahabadi<sup>3</sup>,  
Maryam Rostami Aghdam Shendi<sup>4</sup>,  
Mohammad Miri<sup>5</sup>,  
Mohsen Yazdani Aval<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> PhD Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

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

<sup>4</sup> MSC Student in Occupational Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

<sup>6</sup> Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

(Received October 3, 2017 ; Accepted April 29, 2018)

### Abstract

**Background and purpose:** Styrene, one of the most important compounds of VOCs, causes some health concern. In current study, the ability of ZSM<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>, UV/ ZSM<sub>5</sub>, and UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> methods was investigated in removing styrene from air synthetic current.

**Materials and methods:** In order to synthesize the zeolite and TiO<sub>2</sub>-coated zeolite, the sol-gel and saturation methods were employed, respectively. In this study, the effect of the type of removal process, saturation time and initial pollutant concentration were investigated on the removal of styrene in a photoreactor. Phocheck device with direct reading system was applied to determine the output concentration. Also, SEM, XRD, EDX, and BET analyses were used to characterize the chemical and physical properties of ZSM<sub>5</sub>, and TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>.

**Results:** SEM analysis showed that zeolite has a crystal form, and TiO<sub>2</sub> successfully covered the surface of this compound. In addition, the EDX analysis demonstrated that a great part of zeolite structural includes Al and Si constituents. The XRD pattern showed the presence of attached TiO<sub>2</sub> in the zeolite structure. BET analysis revealed that the surface area of zeolite decreased when TiO<sub>2</sub> was coated on its surface. The order of increase in removal efficiency was as follows: UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> > ZSM<sub>5</sub> > TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>. The saturation time of ZSM<sub>5</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> in the 300 ppm concentration was 370 and 280 min, respectively, while the outlet concentration in the UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> method was fixed at 74% removal efficiency after elapsing 310 min. The increment of time exposure and initial styrene concentration also led to decrease in removal efficiency.

**Conclusion:** In this study application of UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> process provided a higher efficiency of the styrene removal than that of TiO<sub>2</sub>/ZSM or ZSM<sub>5</sub> in the same time.

**Keywords:** styrene, zeolite, TiO<sub>2</sub>, photo-oxidation

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (166): 187-198 (Persian).

\* Corresponding Author: Mohsen yazdani aval - Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran (E-mail: yazdani.aval@gmail.com)

## مقایسه فرآیندهای $ZSM_5$ ، $TiO_2/ZSM_5$ ، $UV/ZSM_5$ و $UV/TiO_2/ZSM_5$ در حذف استایرن از جریان سنتتیک هوا

سید باقر مرتضوی<sup>۱</sup>  
 مهدی سالاری<sup>۲</sup>  
 حسن اصیلیان مهابادی<sup>۳</sup>  
 مریم رستمی اقدم شندی<sup>۴</sup>  
 محمد میری<sup>۵</sup>  
 محسن یزدانی اول<sup>۶</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** استایرن یکی از مهم‌ترین ترکیبات آلی فرار می‌باشد که می‌تواند باعث اثرات نامطلوب بهداشتی شود. در این مطالعه به بررسی توانایی حذف این ترکیب از محیط‌های سنتتیک هوا توسط فرآیندهای  $ZSM_5$ ،  $TiO_2/ZSM_5$ ،  $UV/ZSM_5$  و  $UV/TiO_2/ZSM_5$  پرداخته شد.

**مواد و روش‌ها:** جهت تولید زئولیت از روش سل ژل و جهت پوشش زئولیت با  $TiO_2$  از روش غوطه وری استفاده شد. در این مطالعه اثر نوع فرآیند حذف، زمان اشباع و غلظت آلاینده بر میزان حذف در یک فتوراکتور مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه قرائت سنج مستقیم فوچک جهت تعیین غلظت خروجی استفاده شد. هم‌چنین از آنالیز SEM، XRD، EDX و BET برای تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی  $ZSM_5$  و  $TiO_2/ZSM_5$  استفاده شد.

**یافته‌ها:** آنالیز SEM نشان داد که زئولیت دارای شکل کریستالی است و  $TiO_2$  به خوبی بر روی این ماده پوشش داده شده است. نتایج آنالیز EDX نشان داد که درصد بالایی از ساختار زئولیت شامل دو عنصر Si و Al است. هم‌چنین الگوی XRD حضور  $TiO_2$  در ساختار زئولیت را به خوبی نشان داد. آنالیز BET نشان داد که با پوشش زئولیت توسط  $TiO_2$ ، سطح ویژه و تخلخل کاهش می‌یابد. افزایش راندمان حذف به ترتیب  $UV/TiO_2/ZSM_5 < ZSM_5 < TiO_2/ZSM_5$  به دست آمد. زمان اشباع در غلظت ۳۰۰ ppm برای  $ZSM_5$  و  $TiO_2/ZSM_5$  به ترتیب ۳۷۰ و ۲۸۰ دقیقه حاصل گشت، در حالی که در حالت کاربرد  $UV/TiO_2/ZSM_5$ ، غلظت خروجی بعد از طی مدت زمان ۳۱۰ دقیقه بر روی راندمان حذف ۷۴ درصد ثابت شد. هم‌چنین افزایش زمان و غلظت اولیه استایرن منجر به کاهش راندمان حذف شد.

**استنتاج:** در این مطالعه مشاهده شد که فرآیند  $UV/TiO_2/ZSM_5$  راندمان بالاتری از حذف استایرن را برای زمان‌های مشابه نسبت به روش‌های  $TiO_2/ZSM_5$  و  $ZSM_5$  دارد.

**واژه‌های کلیدی:** استایرن، زئولیت،  $TiO_2$ ، فتواکسیداسیون

### مقدمه

آورده است که امروزه به عنوان یکی از دغدغه‌های مهم جوامع بشری شده است (۱، ۲). ترکیبات VOCs

رشد صنایع، مشکلات و نگرانی‌های بیشماری در رابطه با محیط زیست از جمله آلودگی هوا به وجود

E-mail: yazdani.aval@gmail.com

**مؤلف مسئول:** محسن یزدانی اول - سبزوار: دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دانشکده بهداشت

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲. دانشجوی دکتری تخصصی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقاتی علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۵. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران
۶. گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۷/۱۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۷/۲۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۲/۹

غلظت حدود ۳۷۶ppm منجر به افزایش ترشح در مخاط بینی می‌شود(۸).

در مطالعه‌ای Cherry و Gautrin (۱۹۹۱) گزارش شد که حدود ۲۳ درصد و ۷۱ درصد از افرادی که به ترتیب با غلظت‌های زیر ۵۰ppm و بالای ۱۰۰ppm تماس داشتند، با کاهش فعالیت سیستم اعصاب محیطی و مرکزی روبرو شدند(۹). از این رو تحقیق و مطالعه به منظور گسترش و بهبود روش‌های کنترل انتشار VOCs در صنایع از جمله پتروشیمی، صنعت نفت، فرایندهای صنعتی و آگزوز خودروها از اهمیت زیادی برخوردار است. جذب سطحی به عنوان یکی از متداول‌ترین تکنیک‌های کنترلی ترکیبات آلی فرار می‌باشد که در این میان، کربن فعال به دلیل ویژگی‌های مثبتش مانند ظرفیت جذب بالا و هزینه عملیاتی پایین کاربرد بیش تری پیدا کرده است. یکی از مهم‌ترین معایب جذب جداسازی تنه‌های آلاینده و تغلیظ آن بدون هیچ‌گونه تبدیل می‌باشد(۱۰،۱۱). در دو دهه اخیر استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی کاربرد گسترده‌ای یافته است که عامل این گسترش به دلیل تبدیل ترکیبات آلی به CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O می‌باشد(۱۲،۱۳). TiO<sub>2</sub> به عنوان یکی از پرکاربردترین نیمه رساناها شناخته می‌شود که در فرآیندهای اکسیداسیون استفاده می‌شود(۱۴). این نیمه رسانا از نظر توانایی فتوکاتالیسی نسبت به سایر نیمه رساناها در سطح بالاتری قرار دارد و دارای مزایایی همچون قیمت پایین، پایداری شیمیایی و حفره‌های تولید کننده هیدروژن با قابلیت اکسیداسیون بالا می‌باشد(۱۵). کاربرد نیمه رساناها به تنهایی در فرآیند اکسیداسیون دارای معایبی می‌باشد چراکه این ترکیبات توانایی پایینی در جذب ترکیبات آلی دارند و نمی‌توانند در جریان‌های رقیق VOCs راندمان اکسیداسیون بالایی را به همراه داشته باشند(۱۶،۱۷). در تعدادی از مطالعات به منظور افزایش راندمان فرایندهای فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> از جاذب‌هایی مانند کربن فعال، آلومینا، سیلیکا و زئولیت استفاده شده است. در میان این جاذب‌ها، زئولیت‌ها به دلیل ویژگی‌هایی همچون سطح

( VOCs: Volatile (Organic Compounds) به عنوان دسته‌ای از مهم‌ترین و شناخته شده‌ترین آلاینده‌های هوا به‌شمار می‌آیند که در ساختار خود دارای کربن، هیدروژن، نیتروژن یا گوگرد هستند و دارای سرعت تبخیر بالایی می‌باشند. پس از ذرات معلق، VOCs بیش‌ترین فراوانی و تنوع را دارا می‌باشند و معمولاً در صنایع به عنوان سوخت‌های مایع و حلال کاربرد دارند(۳). کنترل انتشار این آلاینده‌ها از مهم‌ترین قوانین الزامی زیست محیطی برای صنایع می‌باشد چراکه انتشار بخارات حاصل از این ترکیبات به محیط زیست حتی در غلظت‌های پایین نیز باعث آسیب‌های متعددی بر روی سلامتی انسان‌ها و محیط زیست می‌شود(۴). تعدادی از مطالعات انجام پذیرفته، سرطان‌زایی هیدروکربن‌های آروماتیک موجود در قطران و دوده را تایید کرده است. از طرفی VOCs به همراه NOx در حضور نور خورشید، در اثر اکسیداسیون فتوشیمیایی منجر به ایجاد مه‌دود فتوشیمیایی می‌شوند که از نظر زیست محیطی بسیار خطرناک می‌باشند(۳). استایرن یکی از ترکیبات آلی فرار می‌باشد که در صنایع کاربرد گسترده‌ای دارد و معمولاً در اثر واکنش‌های دهیدروژناسیون و هیدرو پراکسیداسیون کاتالیستی اتیل بنزن تولید می‌شود(۵،۶). صنایع رنگ، لوله، اتصالات، کفپوش، پوشش لاستیک، لاستیک مصنوعی، پلاستیک، مخازن، وسایل روشنایی و محصولات مقاوم به خوردگی از جمله صنایع یا محصولاتی می‌باشند که در فرآیندهایشان باعث تولید استایرن می‌شود(۶). تنفس، بلع و تماس با چشم و پوست مسیریایی می‌باشند که این ترکیب به بدن وارد می‌شود. اثر بر روی سیستم اعصاب مرکزی، از دست دادن تمرکز، درماتیت تماسی تحریکی، ضعف و خستگی، حالت تهوع و اثر بر روی دستگاه تولیدمثل از عوارض مواجهه با این ترکیب می‌باشد(۷).

در مطالعه Vodicka و همکاران (۲۰۰۲) مشاهده شد که مواجهه با استایرن در غلظت‌های ۱۰ppm و بالاتر سبب تحریک چشم، گلو و سیستم تنفسی و در

فشار محیط و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۷۲ ساعت صورت گرفت. سپس این نانو ذرات ژئولیت به دست آمده به روش گریز از مرکز (با ۵۰۰۰ دور بر دقیقه) از محلول جدا شدند و دوباره درون آب مقطر دیسپرس شده و با استفاده از حمام آلتراسونیک جداسازی مجدد انجام شد تا سوسپانسیون کلوییدی غلیظ به دست آید. با افزودن آب، pH محلول در محدوده ۹-۱۰ قرار گرفت که باعث افزایش دافعه الکتروستاتیکی بین کریستال‌ها شد (۲۰).

#### سنتز $TiO_2$

ابتدا ۵ml تترا ایتیل اورتو تیتانات در ۳۵ml ایزوپروپانول حل و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰rpm همزده شد. سپس عامل تعدیل کننده به آن اضافه شد و محلول مورد نظر، ۳۰ دقیقه با همان سرعت همزده شد. در ادامه ۱/۵ml اسید به نمونه اضافه گردید و آب مقطر به مقدار ۱ml قطره قطره به محلول اضافه و برای مدت زمان ۳۰ دقیقه محلول همزده شد. مقدار آب اضافه شده باید به اندازه‌ای باشد که واکنش هیدرولیز به صورت جزئی انجام شود. در نهایت بعد از ۱۰ ساعت همزدن سل تیتانیا آماده شد (۲۱، ۲۲).

#### پوشش دهی

در این مرحله، گرانول‌های ژئولیت  $ZSM_5$  با سل تیتانیای آماده شده از مراحل قبل، به روش غوطه‌وری پوشش داده شدند. به همین منظور میزان مناسب سل مورد نظر درون بشر ریخته شده و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۶۰rpm قرار گرفت و سپس گرانول‌های ژئولیت به درون سل اضافه می‌گردد. زمان پوشش دهی ۱۵ دقیقه لحاظ شده است و سپس به مدت ۲۴ ساعت زمان پیر شدگی داده می‌شود. در نتیجه فرایند ژلاسیون صورت گرفت و در نهایت پس از خشک نمودن در دمای ۸۰°C، در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه می‌شود. جهت بررسی خصوصیات ظاهری و مورفولوژی

ویژه بالا، آب دوستی و آب گریزی، سنتز قابل کنترل و دوستاندار زیست محیطی بودن، توجه بالای محققان را به خود معطوف نموده است (۱۸).

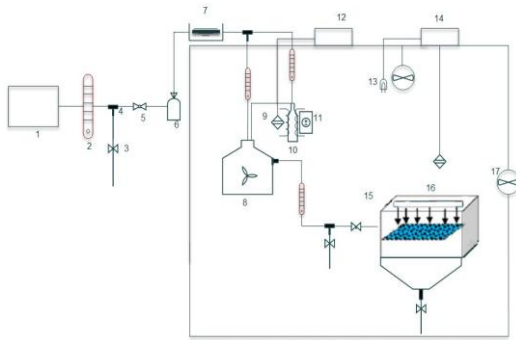
Thevenet و همکاران (۲۰۰۵) از  $TiO_2$  پوشش داده شده بر روی AC جهت حذف ترکیبات آلی در جریان هوا استفاده نمودند. Thevenet و همکاران در فرآیند فتوکاتالیست از  $TiO_2/AC$  و ژئولیت/ $TiO_2$  در حذف استیلن استفاده نمودند. در این مطالعه مشخص شد که AC تنها باعث تغلیظ ترکیبات آلی و افزایش مواجهه استیلن با  $TiO_2$  می‌باشد، در حالی که ژئولیت علاوه بر جذب باعث بهبود فرآیندهای فتوکاتالیستی  $TiO_2$  می‌شود (۱۹). با توجه به خطرات زیست محیطی و بهداشتی ناشی از بخارات استایرن، در این مطالعه به بررسی توانایی حذف این ترکیب از محیط‌های سنتتیک هوا توسط فرآیندهای  $ZSM_5$ ،  $TiO_2/ZSM_5$ ،  $UV/ZSM_5$  و  $UV/TiO_2/ZSM_5$  پرداخته شد.

## مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی - کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. موارد مورد استفاده در این مطالعه شامل سولفات آلومینیوم، سیلیکا، تراپروپیل آمونیوم هیدروکسید، تترا ایتیل اورتو تیتانات و ایزوپروپانول می‌باشد که از نمایندگی شرکت مرک خریداری شد.

#### سنتز $ZSM_5$

به منظور سنتز  $ZSM_5$ ، مخلوطی از سولفات آلومینیوم و سیلیکا و تراپروپیل آمونیوم هیدروکسید ۲۰ درصد وزنی (نسبت ترکیبات  $(TPA)_2O:60SiO_2:0.5Al_2O_3:936H_2O$ ) در آب جوشانده شد و بعد از ۱۰ دقیقه همزدن تحت شرایط رفلاکس، محلول همگن شفاف به دست آمد. پس از رسیدن دمای محلول به ۲۵ درجه سانتی گراد، محلول به درون فلاسک‌هایی که درون حمام نفت بوده و حاوی رفلاکس است، ریخته شد. کریستالیزاسیون در



**تصویر شماره ۱:** شمای ساده‌ای از سیستم طراحی شده برای آزمایشات تجزیه فتوکاتالیستی به روش دینامیک: (۱) پمپ هوا، (۲) روتامتر، (۳) شیر دوطرفه، (۴) شیر سه طرفه، (۵) اوریفیس، (۶) پیک سیلیکاژل-زغال فعال، (۷) مزور پلاستیکی به همراه لوله آلومینیومی، (۸) محفظه اختلاط، (۹) سنسور حرارتی (۱۰) ظرف حاوی محلول استایرن، (۱۱) المنت گرمایی، (۱۲) کنترل دمایی بابلر، (۱۳) لامپ، (۱۴) کنترل کننده دمایی داخل، (۱۵) راکتور، (۱۶) لامپ UVA، (۱۷) فن؛

هوای وارد شده به بطری گاز شوی (حاوی استایرن) پس از اشباع توسط لوله‌ای کوتاه به محفظه اختلاط و یکنواخت‌سازی غلظت وارد شد. با توجه به تأثیرپذیر بودن تبخیر سطحی از فشار بخار، در این مطالعه علاوه بر این که کلیه ظروف و رابط در داخل یک باکس هم دمایی قرار داده شد، به منظور کنترل دمایی ظرف استایرن از یک دستگاه ترمومتر-ترموستات دیجیتال با حساسیت بالا (TMC101) ساخت شرکت پوشش استفاده شد. میزان صحت نمایشگر دستگاه ترمومتر-ترموستات دیجیتال در حد ۵ درصد یعنی یک رقم دیجیتال بود. مقادیر غلظت استایرن در خروجی محفظه یکنواخت ساز در فواصل زمانی ۱۰ دقیقه توسط دستگاه قرائت سنج مستقیم کوچک (مدل ۵۰۰۰، ساخت کشور انگلستان) که با روش آشکارسازی یون‌ها PID کار می‌کند، اندازه‌گیری و ثبت شد. به منظور اطمینان از داده‌های به دست آمده، هر یک از اندازه‌گیری‌ها حداقل سه بار تکرار شد و در نهایت عدد میانگین گزارش شد. به منظور اطمینان از صحت داده‌های اندازه‌گیری شده در هر چند نمونه یک‌بار این غلظت‌ها توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی (Philips PU ۴۴۱۰)

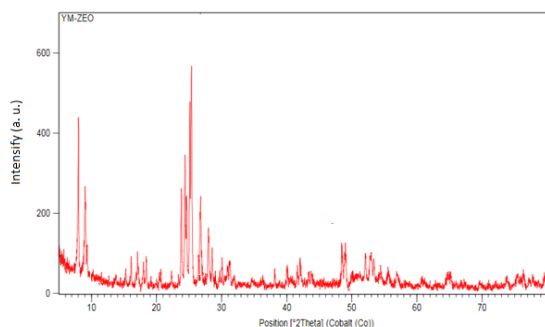
از آنالیز SEM (VEGA\TESCAN-LMU) و مشخص کردن درصد عناصر تشکیل دهنده زئولیت از آنالیز EDX (VEGA\TESCAN-LMU) و در نهایت جهت تعیین سطح ویژه و میزان تخلخل از آنالیز BET (NOVA 1200, Quantachrome) براساس ایزوترم‌های جذب و واجذب گاز  $N_2$  استفاده شد (۲۲،۲۱).

#### مشخصات راکتور و انجام آزمایشات

سیستم راکتور متشکل از یک محفظه مکعبی شکل به طول ۲۶cm، عرض ۱۰cm و ارتفاع ۱۵cm (۶cm ارتفاع داخل راکتور) و قسمت پایینی آن به صورت کانوپی است. در بالای محفظه مکعبی ورودی جریان هوای حاوی آلاینده و در پایین (قسمت کانوپی) خروجی می‌باشد. در ارتفاع ۵cm از کف راکتور یک صفحه از جنس استیل (مش ۴۰) استفاده شد که روی آن زئولیت  $ZSM_5$  و  $TiO_2/ZSM_5$  با توزیع یکنواخت و ضخامت ۲mm پوشش داده شده است. هم‌چنین از لامپ UV-A با طول موج ۳۶۵nm و با شدت  $2/5 mW/cm^2$  که به شکل افقی در فنوراکتور قرار گرفته شد، استفاده گردید. به منظور تأمین هوای ورودی از پمپ ۵۱w با فشار ۱۴۷/۱۱ mmHg (ساخت شرکت Hitachi Ltd) استفاده شد و جهت حذف آلودگی هوای ورودی از ظرف حاوی بستر زغال فعال و سیلیکاژل عبور داده شده و سپس وارد سیستم غلظت‌سازی می‌شد. برای غلظت‌سازی دینامیک، بخارات استایرن از روش اشباع بخار بهره‌گیری شد. همان‌طور که در تصویر شماره ۱ نمایش داده شد، هوای ورودی پس از عبور از یک روتامتر کالیبره شده توسط یک سه راهی به دو بخش تقسیم گردید. یکی از انشعابات وارد روتامتری به ظرفیت ۱۰۰ml شده و سپس به سمت بابلر حاوی استایرن هدایت می‌شود و دیگری پس از تنظیم دقیق فلو به محفظه یکنواخت‌سازی غلظت به ظرفیت ۳lit و از جنس پیرکس (ساخت شرکت شات دوران آلمان) وارد گردید.

## آنالیز

در تصویر شماره ۳، آنالیز XRD در باند 2θ به منظور شناخت ساختار کریستالی  $\text{TiO}_2/\text{ZSM}_5$  آورده شده است.



تصویر شماره ۳: آنالیز XRD ساختار کریستالی  $\text{TiO}_2/\text{ZSM}_5$

باتوجه به شکل، پیک‌های به وجود آمده در زوایای حدود ۷/۹، ۸/۷۶ و ۲۳ مربوط به سیلیکات تیتانیوم می‌باشد. پیک‌های حاصل در زوایه‌های ۲۵/۳، ۳۷/۴ و ۴۸ مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم فاز آناتاز می‌باشد. هم‌چنین پیک 2θ در زاویه ۲۷/۴ مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم در فاز روتایل می‌باشد. با توجه به پیک‌های حاصل شده می‌توان نتیجه گرفت که دی‌اکسید تیتانیوم به خوبی طی روش سل-ژل بر روی  $\text{ZSM}_5$  پوشش داده شده است (۲۴، ۲۳).

آنالیز SEM و BET برای  $\text{ZSM}_5$  و  $\text{TiO}_2/\text{ZSM}_5$ 

به منظور بررسی خصوصیات سطحی و مورفولوژی دو ترکیب  $\text{ZSM}_5$  و  $\text{TiO}_2/\text{ZSM}_5$  از آنالیز میکروسکوپ الکترونی (SEM) با بزرگنمایی ۱۰X و شدت ولتاژ ۱۰KV استفاده شد (تصویر شماره ۴). عکس الف-۲ مربوط به  $\text{ZSM}_5$  و عکس ب-۲ مربوط به  $\text{TiO}_2/\text{ZSM}_5$  می‌باشد. نتایج حاصل آنالیز BET جهت تعیین مساحت سطح ویژه و حجم تخلخل برای  $\text{ZSM}_5$  و  $\text{TiO}_2/\text{ZSM}_5$  انجام شد که در جدول شماره ۱ مشاهده می‌شود.

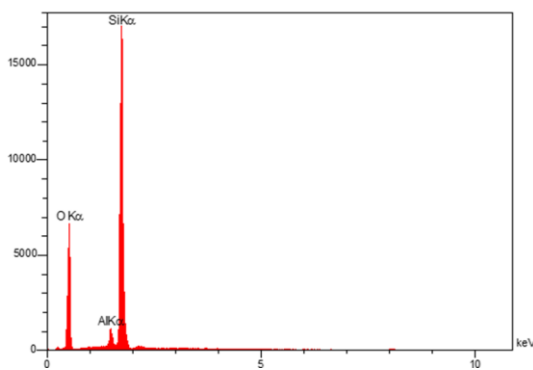
مجهز به دتکتور FID اندازه‌گیری شد. ستون مورد استفاده در دستگاه از نوع پک (طول ۱/۵ متر و قطر ۴mm) بود و برای تجزیه، از متد استاندارد ۸۹ سازمان OSHA با برنامه دمایی ۲۰۰C برای اینجکتور و ۲۵۰C برای دتکتور و ۱۰۰C برای ستون استفاده شد. گاز حامل مورد استفاده گاز نیتروژن  $33\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  بود. نهایتاً مشخص گردید که نتایج حاصل از دستگاه فوجک و دستگاه گاز کروماتوگرافی بسیار به هم نزدیک بوده و همبستگی  $R^2 = 0.997$  دارد. در این مطالعه اثر نوع فرآیند درگیر در حذف، زمان اشباع و غلظت آلاینده برای مقادیر ۲۰۰ و ۳۰۰ppm بر درصد حذف مورد بررسی قرار گرفت.

## یافته‌ها

آنالیز ساختار زئولیت  $\text{ZSM}_5$  سنتز شده با استفاده از

## روش EDX

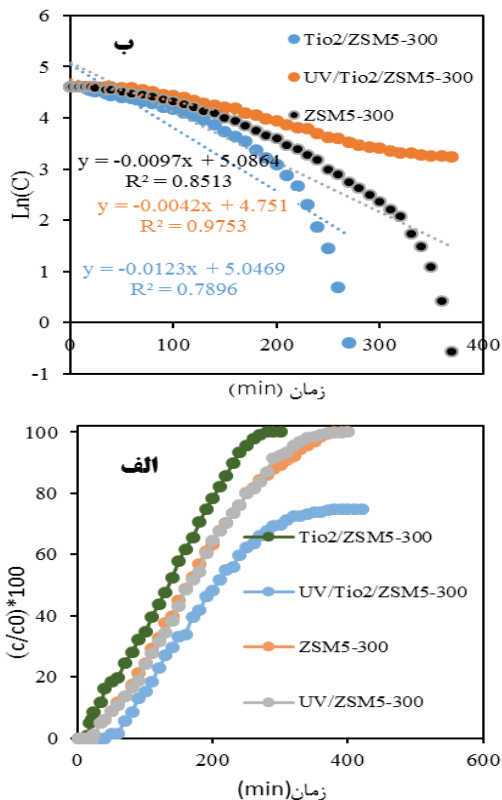
آنالیز EDX مربوط به  $\text{ZSM}_5$  سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوط به این کاتالیست در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. حضور O، Si و Al در آنالیز عنصری EDX قابل مشاهده است. نتایج آنالیز نشان می‌دهد که زئولیت  $\text{ZSM}_5$  مورد استفاده در این مطالعه دارای ۶۱/۷۴ درصد سیلیس و ۲۳/۵۶ درصد آلومینیوم می‌باشد.



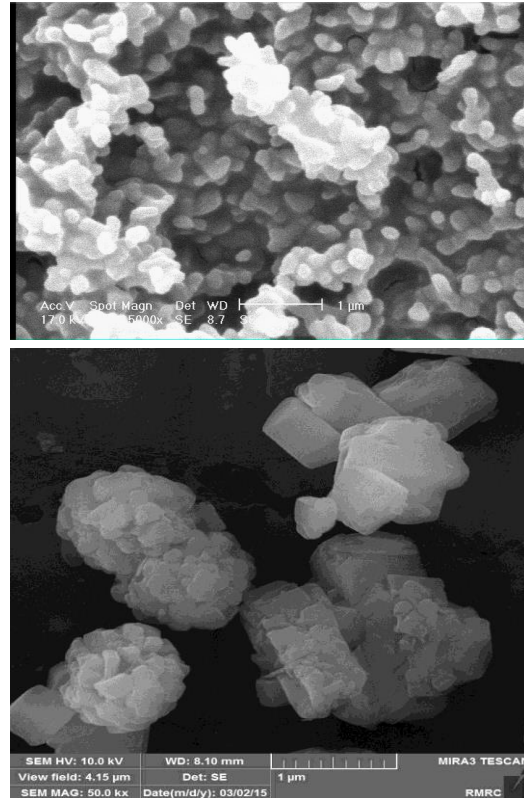
تصویر شماره ۲: آنالیز ساختار زئولیت  $\text{ZSM}_5$  سنتز شده با استفاده از

## روش EDX

با جذب  $ZSM_5$  نداشت. هم چنین مشاهده شد که غلظت خروجی استایرن در راکتور در زمان‌های مشابه به ترتیب  $UV/TiO_2/ZSM_5 < ZSM_5 < TiO_2/ZSM_5$  می‌باشد. غلظت خروجی ۱۰۰ درصدی استایرن برای  $TiO_2/ZSM_5$  در زمان ۲۸۰ دقیقه، برای  $ZSM_5$  در زمان ۳۷۰ دقیقه به دست آمد. برای  $UV/TiO_2/ZSM_5$  در زمان ۳۱۰ دقیقه غلظت خروجی به حدود ۷۰ درصد رسید و برای زمان‌های بالاتر این خروجی تغییر محسوسی نداشت. هم چنین در بررسی سینتیک مشاهده شد (نمودار شماره ۱-ب) که سرعت کاهش راندمان حذف در روش  $TiO_2/ZSM_5$  به طور تقریبی ۲ برابر این سرعت نسبت به روش  $ZSM_5$  و ۳ برابر این سرعت نسبت به روش  $UV/TiO_2/ZSM_5$  می‌باشد. فاکتور زمان بر راندمان حذف دارای اثر معکوس بود به طوری که با افزایش زمان، راندمان حذف کاهش و غلظت خروجی افزایش یافت.



نمودار شماره ۱: مقایسه راندمان و سینتیک حذف استایرن در روش‌های  $UV/ZSM_5$ ،  $TiO_2/ZSM_5$ ،  $UV/TiO_2/ZSM_5$  و  $ZSM_5$



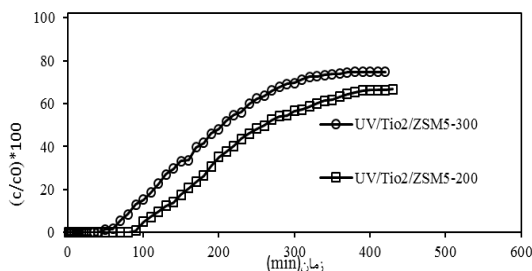
تصویر شماره ۴: عکس SEM از ترکیب  $ZSM_5$  (الف) و  $TiO_2/ZSM_5$  (ب) با بزرگنمای ۱۰۰۰۰

جدول شماره ۱: آنالیز BET جهت تعیین مشخصات  $ZSM_5$  و  $TiO_2/ZSM_5$

پارامتر	مساحت سطح ویژه ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	حجم تخلخل کل ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )
$ZSM_5$	۵۲۹/۲۴	۰/۳۰۴۷
$TiO_2/ZSM_5$	۲۲۶/۱۹	۰/۲۱۱۹

مقایسه راندمان حذف استایرن در حالات  $ZSM_5$ ،  $UV/ZSM_5$ ،  $TiO_2/ZSM_5$  و  $UV/TiO_2/ZSM_5$

نمودار شماره ۱-الف توانایی ۴ روش  $ZSM_5$  حذف استایرن برای غلظت ۳۰۰ ppm با دبی ۱ lit/min را نشان می‌دهند. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، راندمان ۱۰۰ درصدی حذف برای  $ZSM_5$  تا زمان ۹ دقیقه، برای  $TiO_2/ZSM_5$  تا زمان ۶ دقیقه و برای  $UV/TiO_2/ZSM_5$  تا زمان ۱۲ دقیقه به دست آمد. در حالی که  $ZSM_5$  به تنهایی تحت تابش UV قرار گرفت، از نظر راندمان حذف استایرن، تفاوت چندانی در مقایسه

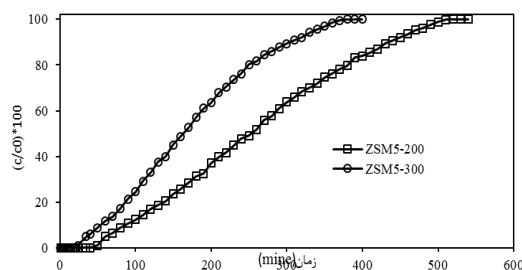
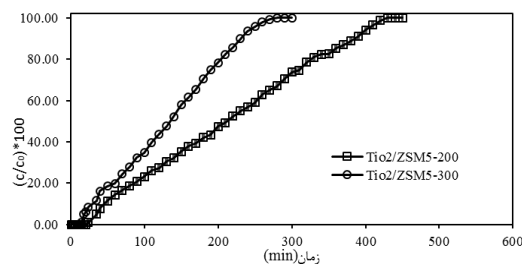
نمودار شماره ۴: اثر غلظت اولیه استایرن بر راندمان حذف UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>

## بحث

بررسی توانایی فرآیند فتواکسیداسیون در حضور TiO<sub>2</sub> و ZSM<sub>5</sub> در حذف استایرن در جریان هوا به عنوان هدف اصلی این مطالعه در نظر گرفته شد. در بررسی عناصر سازنده ZSM<sub>5</sub> با آنالیز EDX نتایج از سهم بالای عناصر Si و Al در ساختار زئولیت حکایت می‌کند که با نتایج مطالعه Yusof و همکاران مشابهت دارد (۲۵). وجود اکسیدهای این عناصر نشان می‌دهد که زئولیت به خوبی سنتز شده و می‌تواند در جذب و بهبود توانایی اکسیداسیون TiO<sub>2</sub> عمل خوبی داشته باشد (۲۶). نتایج حاصل از آنالیز SEM نشان داد که تولید ZSM<sub>5</sub> به شکل کریستال و بلور به خوبی شکل گرفته و پوشش حاصل TiO<sub>2</sub> بر روی آن به طور مناسب انجام شده است. هم چنین آنالیز BET کاهش سطح ویژه را در حالت پوشش دهی ZSM<sub>5</sub> با TiO<sub>2</sub> نشان داد که به علت گرفته شدن خلل و فرج بعد از عمل پوشش دهی می‌باشد. Sobana و همکاران (۲۰۰۷) در ساخت کاتالیست AC-ZnO جهت اکسیداسیون ۴-استیل فنل مشاهده نمودند که با افزایش درصد ZnO سطح ویژه AC (Activated carbon) کاهش می‌یابد که عامل آن را کاهش حجم تخلخل AC در اثر گرفتگی با ZnO پیشنهاد دادند (۲۷). نتایج نشان داد که در حالت تابش UV بر روی نانو کامپوزیت ZSM<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>، بیشترین راندمان حذف حاصل می‌شود و در تابش UV بر ZSM<sub>5</sub> راندمان حذف اختلاف ناچیزی با میزان جذب ZSM<sub>5</sub> داشت. هم چنین در حالت‌هایی که تابش UV

اثر غلظت اولیه استایرن بر میزان حذف ZSM<sub>5</sub> UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> و TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>

در بررسی اثر غلظت اولیه استایرن بر میزان حذف توسط ZSM<sub>5</sub>، TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> و UV/TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>، مشاهده شد که راندمان حذف در زمان‌های مشابه با دبی ۱ lit/min برای غلظت ۳۰۰ ppm، کم‌تر از غلظت ۲۰۰ ppm می‌باشد (نمودار شماره ۲، ۳ و ۴). در کاربرد ZSM<sub>5</sub> نتایج نشان داد که در غلظت ۲۰۰ ppm، زمان اشباع ۵۱۰ دقیقه و در غلظت ۳۰۰ ppm، زمان اشباع ۳۷۰ دقیقه است. در حالت کاربرد TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> مشاهده شد که در غلظت ۳۰۰ ppm، اشباع جاذب و خروجی ۱۰۰ درصدی استایرن در زمان ۲۸۰ دقیقه و در غلظت ۲۰۰ ppm این زمان حدود ۴۳۰ دقیقه می‌باشد. هم چنین در فرآیند فتواکسیداسیون در اثر تابش UV بر ترکیب TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> مشاهده شد که در غلظت ۳۰۰ ppm و زمان‌های بالاتر از ۳۵۰ دقیقه خروجی استایرن از راکتور بر روی حدود ۷۴ درصد ثابت می‌گردد، در حالی که در ۲۰۰ ppm و در زمان‌های بالاتر از ۳۹۰ دقیقه خروجی روی حدود ۶۴ درصد ثابت می‌شود.

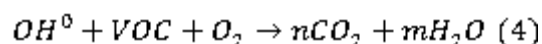
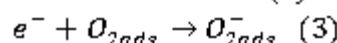
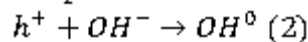
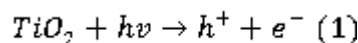
نمودار شماره ۲: اثر غلظت اولیه استایرن بر راندمان حذف ZSM<sub>5</sub>نمودار شماره ۳: اثر غلظت اولیه استایرن بر راندمان حذف TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub>



هم چنین این اتفاق خود به شکل یک فرآیند خودپالایی باعث تاخیر در اشباع ZSM<sub>5</sub> خواهد شد (۲۹). عدم تغییر راندمان حذف ZSM<sub>5</sub> با تابش UV مشخص می کند که این ترکیب با تابش فعال نمی گردد و تنها می تواند باعث جذب آلاینده شود و به دلیل خصوصیات مناسب از نظر منافذ یکنواخت و قابلیت تعویض یونی باعث تغلیظ ترکیبات آلی و در نتیجه منجر به تشدید فرآیند فتوکاتالیستی گردد (۳۰).

Ichiura و همکاران (۲۰۰۳) از ترکیب زئولیت TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> به منظور حذف فتوکاتالیستی ترکیبات تولوئن و فرمالدئید در جریان هوا استفاده نمودند و مشاهده نمودند که در حالت کاربرد TiO<sub>2</sub> تحت تابش UV، کمترین راندمان حاصل می شود، در حالی که در نسبت ۱:۴ کامپوزیت زئولیت/TiO<sub>2</sub>، راندمان حذف به بالاترین مقدار می رسد. این افزایش راندمان را به علت جذب مداوم آلاینده ها توسط زئولیت و در اختیار قرار دادن غلظت های بالای آلاینده برای اکسیداسیون گزارش نمودند. آن ها هم چنین مشاهده نمودند که در نسبت های بالاتر زئولیت/TiO<sub>2</sub> (۱:۱۲)، به دلیل کاهش فعالیت فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> ناشی شده از کاهش درصد آن به ازای واحد جرم، راندمان کاهش می یابد. در مطالعه Jan و همکاران (۲۰۰۹) مشاهده شد که در فرایند جذب استن، در شرایط تابش UV راندمان حذف ZSM<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> نسبت به ZSM<sub>5</sub> افزایش قابل توجهی دارد (۲۸). در نتایج مشخص گردید که اثر زمان بر راندمان حذف دارای رابطه عکس می باشد. دلیل کاهش را می توان به این گونه تفسیر نمود که در فرآیند جذب، آلاینده با گذر زمان خلل و فرج جاذب را اشباع می کند و سطح در دسترس برای جذب را کاهش می دهد و در فرآیند فتواکسیداسیون نیز کاهش TiO<sub>2</sub> به دلیل مصرف شدنش جهت اکسیداسیون ترکیبات آلی باعث کاهش راندمان حذف در طول زمان می شود. Ao و همکاران (۲۰۰۳) کاهش راندمان حذف ترکیبات BTEX را با افزایش زمان طی فرآیند فتواکسیداسیون TiO<sub>2</sub> مشاهده

وجود نداشت، ZSM<sub>5</sub> به تنهایی دارای راندمان بالاتری نسبت به نانو کامپوزیت ZSM<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> دارد. نتایج پر واضح می باشد، چرا که در شرایطی که تابش UV وجود ندارد، اصلی ترین مکانیسم حذف فرآیند جذب می باشد. از طرفی در آنالیز BET مشاهده شد هنگامی که TiO<sub>2</sub> بر روی ZSM<sub>5</sub> پوشش داده می شود، سطح ویژه و حجم تخلخل به طور معنی دار کاهش می یابد. این کاهش می تواند تاثیر ویژه ای در میزان جذب داشته و نهایتاً میزان حذف را کاهش دهد. در مطالعه Jan و همکاران که از فرآیند فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> به منظور حذف استن از جریان هوا استفاده شد، مشاهده گردید که در حالت عدم تابش پرتو UV، بالاترین راندمان جذب توسط ZSM<sub>5</sub> رخ می دهد، در حالی که پایین ترین راندمان مربوط به TiO<sub>2</sub> بود. لازم به ذکر است که با افزایش نسبت TiO<sub>2</sub> به ZSM<sub>5</sub>، راندمان جذب کاهش یافت که این وضعیت می تواند به کاهش و گرفتگی تخلخل و منافذ سطح ZSM<sub>5</sub> نسبت داده شود (۲۸). با کاربرد تابش UV در فرآیند مشاهده شد که TiO<sub>2</sub>/ZSM<sub>5</sub> حذف بیشتری را نسبت به ZSM<sub>5</sub> دارد چرا که TiO<sub>2</sub> به عنوان یکی از فعال ترین ترکیبات نیمه رسانا شناخته می شود که به راحتی با تابش UV فعال گردیده و منجر به حرکت الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت رسانش خواهد شد. مطابق با واکنش های ۱، ۲ و ۳، این تابش منجر به تولید عوامل اکسید کننده قوی مانند OH<sup>0</sup> و O<sub>2</sub><sup>-</sup> می گردد که از عوامل مهم تخریب ترکیبات آلی و تبدیل آن ها به ترکیبات CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O می باشد (مطابق با واکنش ۴) (۱۳).



از طرفی ZSM<sub>5</sub> با جذب استایرن منجر به افزایش غلظت و در دسترس قرارگیری این ترکیب با TiO<sub>2</sub> می شود که خود منجر به بهبود راندمان حذف می گردد.

ترکیبات آلی کاهش می یابد. بنابراین با کاربرد جاذب‌هایی از جمله ZSM<sub>5</sub> در فرآیند اکسیداسیون می توان میزان غلظت در دسترس ترکیبات آلی برای TiO<sub>2</sub> را افزایش داد و باعث افزایش راندمان جذب شد. نتایج هم چنین نشان داد که تاثیر UV بر ZSM<sub>5</sub> هیچ افزایشی در راندمان حذف ندارد چراکه این جاذب تحت تاثیر UV فعال نمی گردد و مکانیسم اصلی حذف توسط این ترکیب فرآیند جذب می باشد. از طرفی با پوشش زئولیت با TiO<sub>2</sub> راندمان جذب به دلیل کاهش سطح ویژه کاهش می یابد. هم چنین این مطالعه ما را به این نتیجه رساند که افزایش زمان و افزایش غلظت آلاینده به دلیل اشباع و کاعش TiO<sub>2</sub> فعال، راندمان حذف شیب کاهش به خود می گیرد. در مجموع می توان روش توام جذب و فتواکسیداسیون را به عنوان تکنیک مناسبی برای حذف استایرن و ترکیبات مشابه پیشنهاد داد.

### سپاسگزاری

بدین وسیله نویسندگان مقاله از دانشگاه تربیت مدرس به منظور مساعدت در انجام پژوهش حاضر صمیمانه قدردانی می نمایند.

### References

- Cooper CD, Alley FC. Air pollution control: A design approach. 3<sup>th</sup>ed. Long Grove; Waveland Press; 2002.
- Dehghani MH, Salari M, Naddafi K, Nazmara S, Ahmadi E, Kumar P. Evaluation of formaldehyde concentration in the ambient air of a most populated Iranian city, Tehran Air Quality. Atmosphere & Health 2017; 10(6): 763-772.
- Khan FI, Ghoshal AK. Removal of volatile organic compounds from polluted air. J Loss Prev Process Ind 2000; 13(6): 527-545.
- Lillo-Ródenas M, 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): 1758-1767.
- Maciá-Agulló JA, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A, Wild U, Su DS, Schlögl R. Oxygen functional groups involved in the styrene production reaction detected by quasi in situ XPS. Catal Today 2005; 102-103: 248-253.
- Cavani F, Teles JH. Sustainability in catalytic oxidation: an alternative approach or a structural evolution? Chem Sus Chem 2009; 2(6): 508-534.

نمودند. راندمان حذف در ۴ ترکیب BTEX با یکدیگر دارای اختلاف بودند که علت آن به تفاوت در میزان جذب این ترکیبات توسط TiO<sub>2</sub> نسبت داده شد (۳۱). در مطالعه Tao و همکاران (۲۰۰۶) که ترکیبی از فرآیندهای جذب و اکسیداسیون را برای حذف متانول استفاده نمودند، مشاهده شد که افزایش زمان در تمام حالات TiO<sub>2</sub>/AC, TiO<sub>2</sub>/AC/UV, AC/UV منجر به افزایش نسبت C/C<sub>0</sub> می شود (۳۲). در بررسی افزایش غلظت بر میزان حذف مشاهده شد که در همه حالات از حذف، با افزایش غلظت از ۲۰۰ ppm به ۳۰۰ ppm یک کاهش راندمان به دست می آید. افزایش غلظت استایرن در شرایط بدون تغییر در غلظت ZSM<sub>5</sub> و TiO<sub>2</sub> و یا شدت تابش UV باعث می گردد که در فرآیند جذب با اشباع زودتر سطح جاذب، بخشی از آلاینده بدون حذف رها گردد و هم چنین در فرآیند اکسیداسیون، رادیکالها فعال به میزانی که غلظت‌های بالاتر آلاینده را اکسید کنند، در دسترس نباشند. بنابراین راندمان حذف با افزایش غلظت آلاینده کاهش خواهد یافت (۳۳).

نتایج نشان داد که نیمه رساناها منجمله TiO<sub>2</sub> در اکسیداسیون ترکیبات آلی توانایی بالقوه ای دارند، اما به دلیل قابلیت جذب کم این ترکیبات، دسترسی به

7. Winder C, Stacey NH. Occupational toxicology. 2<sup>th</sup> ed. Florida, CRC press; 2004.
8. Vodicka P, Koskinen M, Arand M, Oesch F, Hemminki K. Spectrum of styrene-induced DNA adducts: the relationship to other biomarkers and prospects in human biomonitoring. *Mutat Res* 2002; 511(3): 239-254.
9. Cherry N, Gautrin D. Neurotoxic Effects of Styrene: Further Evidence. *Br J Ind Med* 1990; 47(1): 29-37.
10. Guillemot M, Mijoin J, Mignard S, Magnoux P. Volatile organic compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system. *Appl Catal B* 2007; 75(3): 249-255.
11. Ao C, Lee S. Combination effect of activated carbon with TiO<sub>2</sub> for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. *J Photochem Photobiol* 2004; 161(2-3): 131-140.
12. Kitano M, Matsuoka M, Ueshima M, Anpo M. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts. *Appl Catal A* 2007; 325(1): 1-14.
13. Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review. *Atmos Environ* 2009; 43(14): 2229-2246.
14. Jaafarzadeh Haghighifard N, Mirali S, Jorfi S, Dinarvand F, Alavi N. Efficiency Study on Nanophotocatalytic Degradation and Detoxification of CI direct blue 86 from Aquatic Solution Using UVA/TiO<sub>2</sub> and UVA/ZnO. *J Mazandaran Uni Med Sci* 2016; 26(143): 145-159 (Persian).
15. Fujishima A, Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* 2006; 9(5): 750-760.
16. Ao CH, Lee SC. Indoor air purification by photocatalyst TiO<sub>2</sub> immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. *Chem Eng Sci* 2005; 60(1): 103-109.
17. Ichiura H, Kitaoka T, Tanaka H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheet prepared using a papermaking technique. *Chemosphere* 2003; 50(1): 79-83.
18. Lafjah M, Djafri F, Bengueddach A, Keller N, Keller V. Beta zeolite supported sol-gel TiO<sub>2</sub> materials for gas phase photocatalytic applications. *J Hazardous Mater* 2011; 186(2-3): 1218-1225.
19. Thevenet F, Guaitella O, Herrmann J, Rousseau A, Guillard C. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Appl Catal B* 2005; 61(1): 58-68.
20. Yazdani-Aval M, Mortazavi S, Asilian-Mahabadi H. Evaluation of absorption efficiency of Zeolite ZSM-5 in the removal of styrene vapors. *JOHE* 2016; 5(1): 10-19.
21. Biglu YFG, Taheri-Nassaj E. Investigation of phase separation of nano-crystalline anatase from TiO<sub>2</sub> SiO<sub>2</sub> thin film. *Ceram Int* 2013; 39(3): 2511-2518.
22. Biglu YF-G, Taheri-Nassaj E. Synthesis and characterization of alumina supported sub-nanoporous SiO<sub>2</sub>-10 wt% TiO<sub>2</sub> membrane for nitrogen separation. *J Ind Eng Chem* 2013; 19(5): 1752-1759.
23. Mahadwad O, Parikh P, Jasra R, Patil C. Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye using TiO<sub>2</sub> impregnated ZSM-5. *Bull Mater Sci* 2011; 34(3): 551-556.
24. Mohamed R, Ismail A, Othman I, Ibrahim I. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA. *J Mol Catal A: Chem* 2005; 238(1-2): 151-157.

25. Yusof AM, Keat LK, Ibrahim Z, Majid ZA, Nizam NA. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *J Hazard Mater* 2010; 174(1): 380-385.
26. Yoneyama H, Torimoto T. Titanium dioxide/adsorbent hybrid photocatalysts for photodestruction of organic substances of dilute concentrations. *Catal Today* 2000; 58(2-3): 133-140.
27. Sobana N, Muruganandam M, Swaminathan M. Characterization of AC-ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation. *Catal Commun* 2008; 9(2): 262-268.
28. Jan Y-H, Lin L-Y, Karthik M, Bai H. Titanium dioxide/zeolite catalytic adsorbent for the removal of NO and acetone vapors. *J Air Waste Manag Assoc* 2009; 59(10): 1186-1193.
29. Kuwahara Y, Yamashita H. Efficient photocatalytic degradation of organics diluted in water and air using TiO<sub>2</sub> designed with zeolites and mesoporous silica materials. *J Mater Chem* 2011; 21(8): 2407-2416.
30. Yamashita H, Ichihashi Y, Anpo M, Hashimoto M, Louis C, Che M. Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxides included within Y-zeolite cavities: The structure and role of the active sites. *J Phys Chem* 1996; 100(40): 16041-16044.
31. Ao C, Lee S, Mak C, Chan L. Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO<sub>2</sub>: promotion versus inhibition effect of NO. *Appl Catal B* 2003; 42(2): 119-129.
32. Tao Y, Wu C-Y, Mazyck DW. Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration. *Chemosphere* 2006; 65(1): 35-42.
33. Tao Y, Schwartz S, Wu C-Y, Mazyck DW. Development of a TiO<sub>2</sub>/AC composite photocatalyst by dry impregnation for the treatment of methanol in humid airstreams. *Ind Eng Chem Res* 2005; 44(19): 7366-7372.