

Photocatalytic Removal of Toluene from Air Using Glass Foam Coated with Titanium Dioxide Nanoparticles

Ramazan Ali Dianati Tilaki¹,
Seyedeh Maryam Adhami²,
Esmail Babanejad Arimi³

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² MSc in Environmental Health, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Assistant Professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received January 8, 2023 ; Accepted June 24, 2023)

Abstract

Background and purpose: Toluene, is usually present in gasoline, thinner, and other petroleum products and is one of the volatile organic compounds that causes air pollution and adverse health effects. The aim of this study was to determine the kinetics of toluene removal from the air by photocatalytic method using foam glass coated with titanium dioxide nanoparticles.

Materials and methods: In this experimental study, a glass chamber was used as a closed space. A quartz tube filled by glass foam coated with titanium dioxide nanoparticles was used as air filter. The air filter was placed inside the chamber and an air suction pump was connected to it and a UV lamp was installed next to the air filter. Toluene was injected into the chamber. The contaminated air was passed through the filter and circulated in the chamber. Air samples were taken from the chamber and concentration of toluene was analyzed by Gas Chromatograph.

Results: Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis showed that the average diameter of pores in glass foam was 6 nm and the specific surface area of foam glass was 36 m²/g. The SEM images confirmed coating of titanium dioxide on the surface of glass foam. Toluene removal without UV irradiation was 46%, 40%, and 37%, for 18.5, 37, and 55.5 mg/m³, respectively in 2 hour contact time, but in the presence of UV radiation the toluene removal was 100%, 95%, and 90%, respectively in contact time of 80 min. The kinetics of toluene decomposition was pseudo first order.

Conclusion: Glass foam can be used as a photocatalyst stabilization base to remove BTEX from the air. This is a suitable method in removing volatile organic compounds from the air in closed spaces.

Keywords: glass foam, photocatalyst, toluene, air, titanium dioxide

J Mazandaran Univ Med Sci 2023; 33 (223): 105-118 (Persian).

Corresponding Author: Ramazan Ali Dianati Tilaki - Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran. (E-mail: dianati.tilaki@gmail.com)

حذف فتوکاتالیستی تولوئن از هوا با استفاده از فوم شیشه پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

رمضانعلی دیانته تیلکی¹

سیده مریم ادهمی²

اسماعیل بابانژاد آریمی³

چکیده

سابقه و هدف: تولوئن که به طور معمول در بنزین، تینر و سایر ترکیبات نفتی وجود دارد، یکی از ترکیبات آلی فرار است که موجب آلودگی هوا و اثرات سوء بهداشتی می شود. هدف از این مطالعه تعیین سینتیک حذف تولوئن از هوا به روش فتوکاتالیستی با استفاده از فوم شیشه پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بود.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی یک محفظه شیشه ای به عنوان فضای بسته مورد استفاده قرار گرفت. یک لوله کوآرتز پر شده با فوم شیشه حاوی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان فیلتر هوا در داخل محفظه قرار گرفت و یک پمپ مکش هوا به آن متصل و یک لامپ UV در کنار آن نصب گردید. تولوئن به داخل محفظه تزریق شد. هوای آلوده از فیلتر عبور و در محفظه به گردش در آمد. نمونه های هوا از محفظه گرفته و غلظت تولوئن به وسیله گاز کروماتوگراف آنالیز شد. **یافته ها:** آنالیز BET نشان داد میانگین قطر منافذ فوم شیشه، 6 نانومتر و سطح ویژه 36 مترمربع بر گرم است. تصاویر SEM نشان داد پوشش دی اکسید تیتانیوم روی سطح فوم شیشه صورت گرفت. در زمان تماس 2 ساعت و بدون تابش UV، میزان حذف تولوئن برای غلظت های 18/5، 37 و 55/5 میلی گرم بر متر مکعب، به ترتیب 46، 40 و 37 درصد بود. در زمان تماس 80 دقیقه و با تابش UV، میزان حذف تولوئن به ترتیب 100، 95 و 90 درصد بود. سینتیک تجزیه تولوئن از نوع شبه درجه یک (pseudo first order) بود.

استنتاج: از فوم شیشه به عنوان پایه تثبیت فتوکاتالیست برای حذف BTEX از هوا می توان استفاده نمود. این روش می تواند یک راهکار برای حذف مواد آلی فرار از هوا در فضاهای بسته باشد.

واژه های کلیدی: فوم شیشه، فتوکاتالیست، تولوئن، هوا، دی اکسید تیتانیوم

مقدمه

پتروشیمی در تولید حلال ها، رنگ ها، روان کننده ها، چسب ها، تبخیر مشتقات نفتی و احتراق سوخت های فسیلی می باشند (1). ترکیبات BTEX شامل بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن از جمله ترکیبات سمی VOCs هستند.

ترکیبات آلی فرار (VOCs) عمدتاً شامل هیدروکربن های آروماتیک، آلیفاتیک، آلدئیدها، کتون ها، اترها، الکل ها و اسیدهای آلی می باشند، که نقطه جوش کم تر از 100 درجه سلسیوس دارند. منابع مصنوعی انتشار VOCs شامل صنایع شیمیایی و

E-mail: dianati.tilaki@gmail.com

مؤلف مسئول: رمضانعلی دیانته تیلکی - ساری: کیلومتر 17 جاده فرح آباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

1. دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

2. کارشناس ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

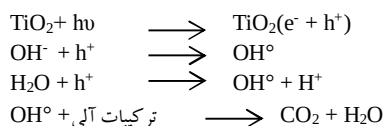
3. استادیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: 1401/10/18 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1401/10/26 تاریخ تصویب: 1402/4/3

آلودگی هوای محیط و داخل ساختمان‌ها به وسیله ترکیبات BTEX از مسائل مهم بهداشتی محسوب می‌شود. تولوئن یکی از متداول‌ترین VOCs در فضاهاست می‌باشد (2). در معرض قرار گرفتن با تولوئن در درجه اول بر سیستم عصبی مرکزی (CNS) تأثیر می‌گذارد و منجر به خستگی، سرگیجه، سردرد و حالت تهوع می‌شود. تولوئن هم‌چنین بر چشم‌ها، پوست و سیستم تنفسی تأثیر گذاشته و در نتیجه باعث تحریک و ناراحتی تنفسی می‌شود. تماس طولانی مدت با تولوئن منجر به لوسمی غیر لنفوسیتی، ناهنجاری‌های کروموزومی و تحریک اعصاب محیطی می‌شود. استنشاق بخارات تولوئن سبب بروز عوارض عصبی مزمن از جمله کاهش در تفکر و حافظه، ضعف عضلات و هم‌چنین کاهش شنوایی و بینایی می‌گردد (3). برای تولوئن سطح مواجهه مرجع (REL) برای اثر مزمن 420 میکروگرم بر متر مکعب (0/11ppm)، برای تماس 8 ساعته 830 میکروگرم بر متر مکعب (0/22ppm) و برای اثر حاد 5000 میکروگرم بر متر مکعب (1/3ppm) می‌باشد (4). برای تماس دائم با تولوئن بدون اثر سوء قابل مشاهده (NOAEL) غلظت 0/26 میلی گرم بر متر مکعب در هوا و در مطالعات مربوط به تماس شغلی کم‌ترین غلظت تولوئن در هوا برای ایجاد اثر سوء قابل مشاهده (LOAEL) 332 میلی گرم بر متر مکعب (88ppm) گزارش شده است (5).

در مطالعه‌ای غلظت تولوئن در هوای تنفسی کارگران شاغل در یک مجتمع پتروشیمی با میانگین 15 و حداکثر 140 میلی گرم بر متر مکعب گزارش شده است (6). در مطالعه دیگری میانگین غلظت تولوئن در هوای تنفسی یک کارخانه تولید کفش، 72 میلی گرم بر متر مکعب اندازه‌گیری شده است (7). غلظت تولوئن در هوای یک منطقه صنعتی در اندونزی 105 میلی گرم بر متر مکعب بیان شد (8). هم‌چنین در یک تحقیق، میانگین غلظت تولوئن در هوای خروجی از یک زباله سوز بیمارستانی 108 میلی گرم بر متر مکعب گزارش شده است (9). روش‌های مختلفی برای حذف تولوئن از هوا مورد

مطالعه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های حذف با استفاده از بیوفیلتر و مواد جاذب سطحی و تجزیه فتوکاتالیستی به وسیله نور فرابنفش اشاره نمود (10، 11). هر کدام از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. عمده‌ترین محدودیت‌های بیوفیلتر، کم بودن میزان تجزیه بیولوژیکی، افت فشار زیاد و تولید لجن می‌باشند (12). از جمله محدودیت‌های سایر روش‌های حذف BTEX از هوا می‌توان به قیمت بالای ماده جاذب، کارآئی کم در غلظت‌های پائین و تولید پسماند ماده جاذب حاوی ماده خطرناک اشاره نمود (13). یکی از روش‌های حذف ترکیبات آلی از هوا، اکسیداسیون فتوکاتالیستی می‌باشد. در این روش با تابش نور UV به نانوذرات نیمه رسانا مانند دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت برانگیخته می‌شود که نتیجه آن تشکیل حفره (h^+) به عنوان عامل اکسیدکننده در نوار ظرفیت و الکترون (e^-) به عنوان عامل احیاکننده در نوار هدایت می‌باشد و موجب اکسیداسیون و تجزیه ماده آلی می‌شود (14). مراحل اکسیداسیون فتوکاتالیستی را می‌توان با روابط زیر نشان داد:



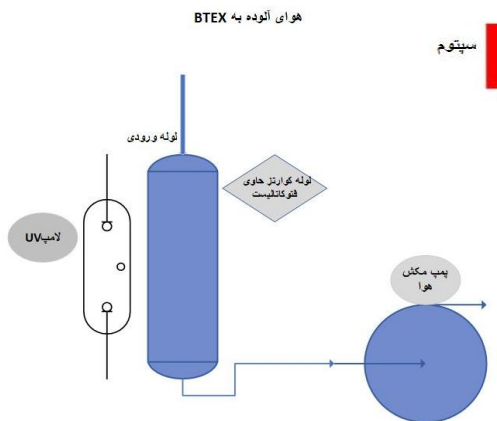
تحقیقات متعددی در باره حذف ترکیبات BTEX از هوا به روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی انجام شده است که از آن جمله می‌توان به حذف تولوئن با استفاده از صفحات فوم شیشه پوشیده شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (15)، حذف تولوئن از هوا با استفاده از سرامیک ساختمانی پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (16)، حذف تولوئن از هوا به روش ازن زنی با استفاده از فوم شیشه پوشش داده شده با نانوذرات اکسید روتنیوم (17)، حذف فتوکاتالیستی تولوئن از هوا با تابش نور فرابنفش (18)، حذف فتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از کاتالیست‌هایی بر پایه بیسموت و حذف

فتوکاتالیستی تولوئن از هوا به روش فتوکاتالیستی پلاسما اشاره نمود (20، 19). یکی از محصولات که از شیشه‌های بازیافتی تولید می‌شود فوم شیشه (Glass Foam) می‌باشد. با توجه به ماهیت فرایند تولید فوم شیشه که موجب شکل‌گیری حفره‌های زیادی در آن می‌شود، این ماده دارای وزنی سبک بوده و عایق رطوبت، صدا و گرما می‌باشد. فوم شیشه کاربردهای متعددی مانند ساخت بلوک‌های ساختمانی سبک عایق صدا و گرما و هم‌چنین عایق نمودن لوله‌های آب گرم و سرد و عایق‌بندی سردخانه‌ها و غیره دارد (22، 21). در کارخانجات تولید فوم شیشه مقدار زیادی کلوخه‌های فوم شیشه به‌صورت پسماند ایجاد می‌شود. با توجه به وجود منافذ در این کلوخه‌ها، انتظار می‌رود بتوان از این ماده به‌عنوان پایه نگه‌دارنده و تثبیت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده نمود. در این مطالعه امکان استفاده از کلوخه‌های فوم شیشه پوشش داده شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فرایند فتوکاتالیستی برای حذف تولوئن از هوا در غلظت‌های موجود در محیط‌های کار (6-9) مورد مطالعه قرار گرفته است که تکراری نبوده و نوآوری محسوب می‌شود. هدف از این مطالعه تعیین میزان حذف فتوکاتالیستی تولوئن از هوا با استفاده از فیلتر حاوی کلوخه‌های فوم شیشه پوشش شده با نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (FG/TiO₂) با تابش نور فرابنفش و تعیین سینتیک جذب می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی، در مقیاس پایلوت انجام شد. ابتدا یک اتاقک شیشه‌ای مکعب مستطیلی درپوش دار به حجم 70 لیتر جهت شبیه سازی فضای بسته ساخته شد. تست‌های نشت یابی به منظور اطمینان از درزگیری کامل و عدم نشت گاز در اتاقک انجام شد. یک استوانه از جنس کوارتز به قطر 3 و ارتفاع 10 سانتی‌متر دارای لوله ورودی و خروجی به‌عنوان فیلتر مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه، از کلوخه‌های فوم شیشه که

به‌صورت پسماند در کارخانه فوم شیشه آذر جام آمل تولید می‌شود به‌عنوان پایه نگه‌دارنده و تثبیت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شد. با استفاده از الک‌های مش 4 و 10، کلوخه‌های فوم شیشه در محدوده قطرهای 2 تا 5 میلی‌متر انتخاب شد. به‌منظور تهیه فوم شیشه پوشش داده شده با کاتالیست (FG/TiO₂)، 3 گرم از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (به فرم آناز) به مخلوط 75 میلی‌لیتر آب مقطر و 75 میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و پس از هم زدن، سوسپانسیون شیری رنگ به‌دست آمد. پس از آن 15 گرم فوم شیشه به داخل سوسپانسیون اضافه و به مدت 4 ساعت روی شیکر با سرعت 130rpm قرار گرفت و در مرحله آخر کل محتویات ظرف پس از خشک شدن در دمای 70 درجه سانتی‌گراد به داخل فیلتر (لوله کوارتزی) اضافه شد (15). سپس فیلتر کوارتزی مورد اشاره در داخل اتاقک شیشه‌ای نصب گردید. لامپ UV-C (مدل فیلیپس با توان 16 وات به طول 20 و قطر 1/9 سانتی‌متر) در فاصله 2 سانتی‌متری فیلتر درون اتاقک قرار داده شد. پیک طول موج منشره برای لامپ UV-C 253/7 نانومتر و شدت UV در سطح فیلتر برابر با 2/34 میلی‌وات بر سانتی‌متر مربع بود (18). جهت حفاظت در برابر اشعه UV، اطراف اتاقک شیشه‌ای با ورق آلومینیومی پوشانده شد. پمپ مکش هوا در درون اتاقک قرار گرفت و با یک لوله رابط به قسمت پائین فیلتر متصل شد. با روشن شدن پمپ، هوای درون اتاقک با دبی 5 لیتر بر دقیقه با عبور از فیلتر سیرکوله می‌شد. با تزریق حجم‌های معین از تولوئن از طریق سپتوم، غلظت‌های اولیه 18/5، 37/5 و 55/5 میلی گرم بر مترمکعب (معادل با 5، 10 و 15ppm) از تولوئن در داخل اتاقک ایجاد می‌شد. علت انتخاب این محدوده از غلظت تولوئن این است که براساس مطالعات مروری انجام شده غلظت تولوئن در هوای تنفسی برخی از صنایع در این محدوده می‌باشد (6-9). در هر مرحله از آزمایش در زمان تماس‌های مختلف (15 الی 120 دقیقه)، یک میلی لیتر از هوای داخل اتاقک به‌وسیله سرنگ



تصویر شماره 1: تصویر و شماتیک پایلوت آزمایشگاهی ساخته شده سیستم مورد آزمایش

مدل سینتیک جذب سطحی و تجزیه تولوئن

مدل سینتیکی Langmuir-Hinshelwood (L-H) که معمولاً برای فرایندهای فتوکاتالیستی تجزیه مواد آلی قابل کاربرد می باشد در معادله شماره 1 نشان داده شده است:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_e C}{1 + K_e C} \quad \text{معادله شماره 1:}$$

در این رابطه C غلظت ماده آلی تجزیه شونده (mg/m^3) ، K_r ثابت سرعت واکنش $(\text{mg}/\text{m}^3 \cdot \text{min})$ و K_e ثابت تعادل جذب سطحی ماده آلی در سطح کاتالیست (m^3/mg) می باشند. عبارت $K_r K_e$ به صورت کلی به عنوان ثابت سرعت ظاهری $(K_{app}; \text{min}^{-1})$ بیان می شود. که پس از جایگذاری و باز نویسی به صورت معادله شماره 2 نوشته می شود.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{K_{app} C}{1 + K_e C} \quad \text{معادله شماره 2:}$$

در اغلب مطالعات فتوکاتالیستی به دلیل غلظت های پائین ماده تجزیه شونده حاصل ضرب $K_e C$ عددی بسیار کوچک خواهد شد $(K_e C \ll 1)$ لذا رابطه فوق را می توان به صورت معادله شماره 3 نوشت.

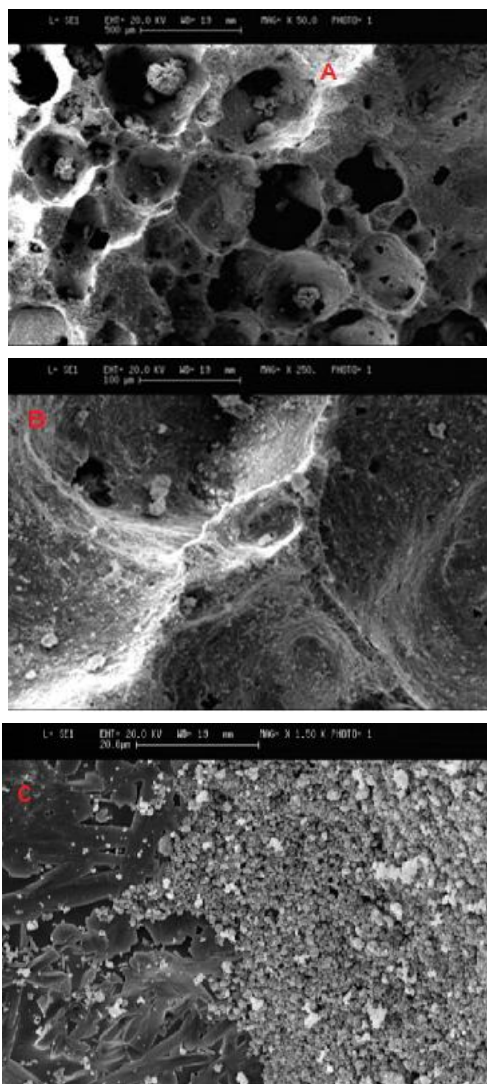
$$-\frac{dC}{dt} = K_{app} C \quad \text{معادله شماره 3:}$$

مخصوص برداشته شده و به دستگاه GC تزریق می شد. در پایان هر مرحله از آزمایش با استفاده از یک پمپ مکش هوای قوی، محتویات اتاقک تخلیه و پس از اطمینان از عدم وجود آلودگی آزمایشات قبلی (با نمونه گیری و تزریق به دستگاه GC) آزمایشات جدید انجام می شد. به منظور تعیین میزان حذف تولوئن طی فرایند جذب سطحی، آزمایشات تعیین میزان جذب تولوئن به وسیله FG/TiO_2 بدون تابش UV نیز انجام شد. تعداد نمونه های مورد آزمایش برای سه سطح غلظت و شش زمان تماس به روش فول فاکتوریل با 3 تکرار در دو حالت با تابش و بدون تابش UV جمعا 108 نمونه و به منظور تعیین ایزو ترم جذب نیز 15 نمونه مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده مدل Chrompack-CP 9001 مجهز به آشکار ساز یونش شعله ای (FID) دارای ستون موئینه به طول 30 متر و قطر داخلی 0/25 میلی متر بود. از نیتروژن خالص به عنوان گاز حامل با دبی 2 میلی لیتر در دقیقه استفاده گردید. دمای اولیه آون دستگاه GC 32 درجه سانتی گراد بود که با نرخ 5 درجه سانتی گراد در دقیقه تا 100 درجه سانتی گراد افزایش یافت. دمای انژکتور 250 و دمای آشکارساز 270 درجه سانتی گراد تنظیم شد (15). برای رسم منحنی کالیبراسیون از محلول استاندارد BTEX استفاده شد. در تصویر شماره 1 پایلوت آزمایشگاهی ساخته شده مورد استفاده در این تحقیق نشان داده شده است.



یافته‌ها

به منظور تأیید تشکیل پوشش لایه دی اکسید تیتانیوم روی سطح فوم شیشه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از فوم شیشه تهیه شد. هم‌چنین به منظور تعیین خصوصیات فوم شیشه از نظر سطح ویژه، اندازه و حجم منافذ آزمایش BET انجام شد. طیف XRD به منظور مشخص نمودن پوشش نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آناتاز روی سطح فوم شیشه انجام شد. در تصویر شماره 2 تصاویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی‌های مختلف از فوم شیشه پوشش داده شده با TiO_2 نشان داده شده است.



اما در صورتی که حاصل ضرب $K_e C$ خیلی بزرگ‌تر از یک شود ($K_e C \gg 1$) رابطه به صورت سینتیک درجه صفر در می‌آید که نشان می‌دهد مکان‌های جذب زیادی از کاتالیست توسط مولکول‌های ماده تجزیه شونده، اشغال شده‌اند (معادله شماره 4).

$$\text{معادله شماره 4: } -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{app}}{K_e}$$

به صورت کلی می‌توان معادله شماره 5 را برای فرایندهای کاتالیستی هتروژن به کار برد (23).

$$\text{معادله شماره 5: } -\frac{dC}{dt} = K_{app} C_{eq}^n$$

در معادله شماره 6، n درجه واکنش است و C_{eq} غلظت تعادلی جزء واکنش‌دهنده و $r = \frac{dC}{dt}$ می‌باشد. چنان‌چه از طرفین تساوی فوق لگاریتم گرفته شود خواهیم داشت:

$$\text{معادله شماره 6: } \log r = \log K_{app} + n \log C_{eq}$$

با رسم نمودار $\log r$ در مقابل C_{eq} خط راستی حاصل می‌شود که شیب آن درجه سینتیکی واکنش می‌باشد. چنان‌چه واکنش فتوکاتالیستی مورد نظر درجه اول سینتیکی باشد می‌توان معادله شماره 7 را نوشت:

$$\text{معادله شماره 7: } \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} t$$

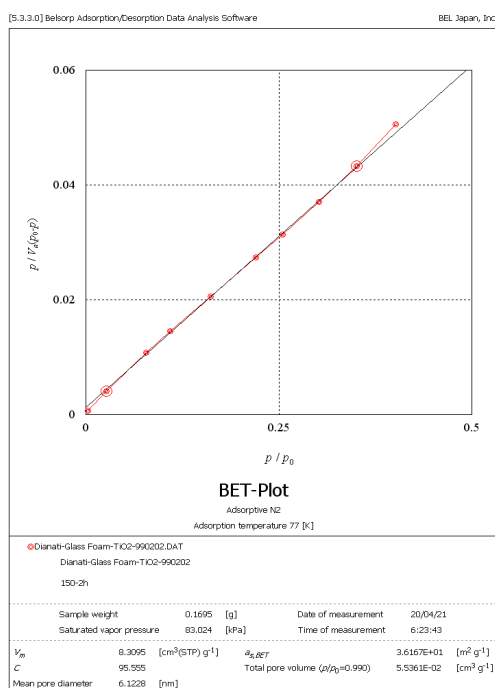
که با رسم نمودار $\ln(C_0/C)$ در مقابل زمان تابش (t) خطی راست با شیب K_{app} به دست می‌آید. چنان‌چه رابطه $L-H$ را به فرم خطی بنویسیم خواهیم داشت (معادله شماره 8):

$$\text{معادله شماره 8: } \frac{1}{kr} = \frac{1}{krk_e C} + \frac{1}{k_e C}$$

با رسم نمودار $1/r$ در مقابل $1/C$ خطی راست بدست می‌آید که با استفاده از شیب و عرض از مبدا آن، می‌توان ثابت واکنش تجزیه فتوکاتالیستی (k_r) و ثابت تعادل جذب سطحی (k_e) را محاسبه نمود (24).

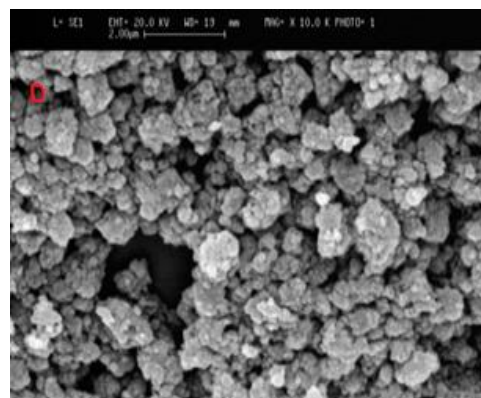
ایزوترم جذب به دست آمده به صورت ترکیبی از ایزوترم نوع I (جذب سطحی گاز در فشار پائین) و ایزوترم نوع IV (در محدوده فشار متوسط) براساس طبقه‌بندی IUPAC می‌باشد.

نمودار شماره 2 ایزوترم BET مربوط به جذب سطحی گاز نیتروژن در دمای 77 درجه کلوین روی نمونه فوم شیشه پوشانده شده با TiO_2 را نشان می‌دهد. سطح ویژه به دست آمده برای فوم شیشه $36 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم کل منافذ $0.055 \text{ cm}^3/\text{g}$ و میانگین قطر منافذ حدود 6 نانومتر به دست آمده که وجود منافذ مزوپور را تأیید می‌کند.



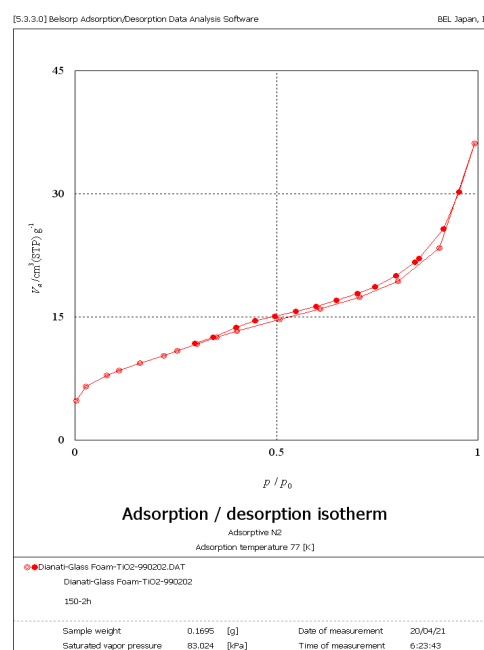
نمودار شماره 2: ایزوترم BET به دست آمده از جذب نیتروژن روی فوم شیشه

نمودار شماره 3 نمودار مربوط به داده‌های واجذب نیتروژن به منظور تعیین توزیع اندازه منافذ در فوم شیشه مورد آزمایش را به روش (BJH) Barrett-Joiner-Halenda نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود حجم منافذ در محدوده‌ای از اندازه قطر $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ و سطح ویژه منافذ در محدوده‌ای از قطر $15 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد که



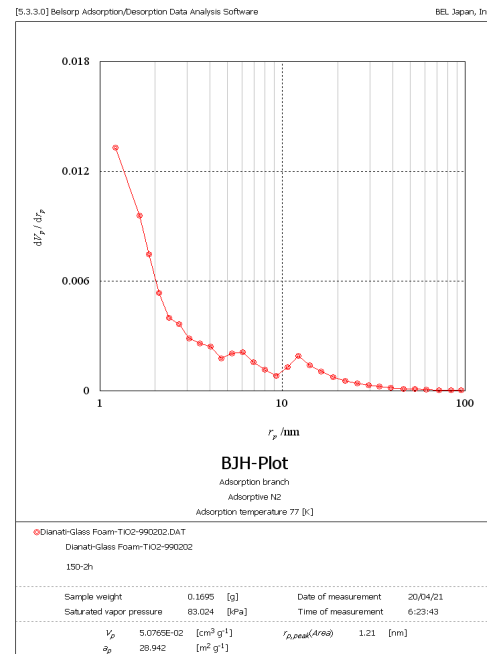
تصویر شماره 2: تصاویر میکروسکوپ الکترونی فوم شیشه پوشیده شده با TiO_2 : A: 50 برابر، B: 250 برابر، C: 1500 برابر، D: 10000 برابر

در تصاویر A و B تصویر شماره 2 که با بزرگنمایی‌های به ترتیب 50 و 250 برابر می‌باشد، منافذ باز در فوم شیشه به وضوح دیده می‌شود. تصاویر C و D در تصویر شماره 2 نشان می‌دهند که TiO_2 در سطح فوم شیشه به صورت لایه سفید رنگ تقریباً یکنواخت پوشش داده شده است. نمودار شماره 1، ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن در دمای 77 درجه کلوین مربوط به نمونه‌های فوم شیشه پوشانده شده با TiO_2 را نشان می‌دهد.



نمودار شماره 1: ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن روی فوم شیشه

کمتر از مقادیر به دست آمده در ایزوترم BET می باشند زیرا در ایزوترم BJH حجم منافذ وسط و ویژه در محدوده قطر منافذ به دست می آیند (25).



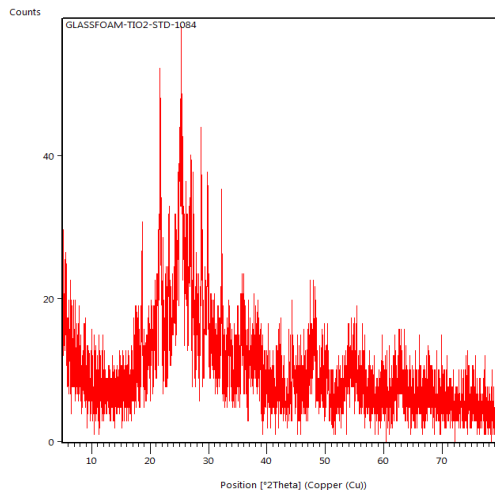
نمودار شماره 3: نمودار جذب BJH-Plot برای گلس فوم بار گذاری شده با TiO_2

در نمودار شماره 4 طیف پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به نمونه فوم شیشه پوشیده شده با TiO_2 نشان داده شده است. با توجه به وجود نوار آمورف در محدوده زاویه 20 تا 25 درجه می توان وجود این نوار را به سیلیس موجود در فوم شیشه نسبت داد. هم چنین وجود پیک ها در محدوده زاویه 20 برابر 18 تا 25 درجه تأیید کننده وجود TiO_2 در سطح فوم شیشه می باشد (26).

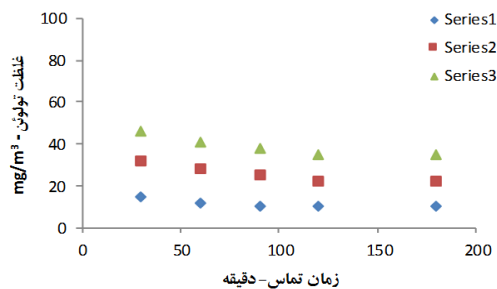
در نمودار شماره 5 میزان کاهش غلظت تولوئن در هوا ناشی از جذب روی سطوح فوم شیشه حاوی کاتالیست بدون تابش UV را نشان می دهد. همان گونه که ملاحظه می گردد حداکثر راندمان حذف طی فرایند جذب سطحی پس از 3 ساعت زمان تماس برای غلظت های 18/5، 37 و 55/5 میلی گرم بر مترمکعب به ترتیب 46، 40 و 37 درصد به دست آمد.

در نمودار شماره 6 راندمان حذف غلظت های مختلف تولوئن با استفاده از FG/TiO_2 و تابش UV را نشان می دهد. همان گونه که ملاحظه می شود بیش ترین میزان حذف تولوئن در طی 40 دقیقه تابش صورت گرفته است. در تحقیقی مشابه با غلظت های اولیه 346، 866، 1618 و 2890 میلی گرم بر مترمکعب از تولوئن در محفظه 1/5 لیتری، حداکثر حذف تولوئن طی 10 تا 35 دقیقه گزارش شد (15).

در نمودار شماره 7 تغییرات سرعت تجزیه تولوئن بر حسب زمان تابش نشان داده شده است. ملاحظه می شود نمودار تا زمان 60 دقیقه شیب تندی دارد که نشان دهنده سرعت بالای تجزیه فتوکاتالیستی تولوئن می باشد و سپس با گذشت زمان از سرعت تجزیه کاسته می شود.



نمودار شماره 4: طیف XRD نمونه فوم شیشه پوشانده شده با TiO_2



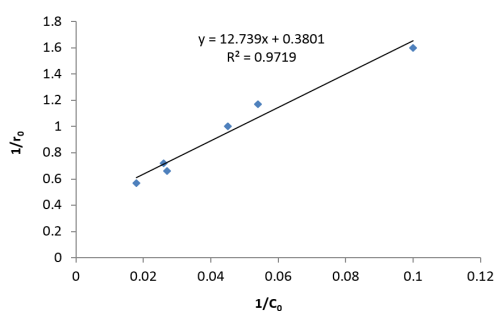
نمودار شماره 5: تغییرات میزان کاهش غلظت های مختلف تولوئن با استفاده از فوم شیشه بدون تابش UV

جدول شماره 1: مقادیر ثابت سرعت واکنش تجزیه تولون برای

غلظت‌های اولیه مختلف

$C_0(\text{mg/m}^3)$	$k(\text{min}^{-1})$
18/5	0/046
37	0/027
55/5	0/029

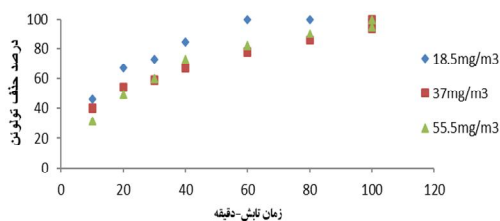
در نمودار شماره 9 داده‌های مربوط به $1/r_0$ در مقابل $1/C_0$ براساس مدل (L-H) رسم شده است (27). با استفاده از رابطه شماره 8 ثابت سرعت واکنش تجزیه (k_r) برابر با $2/63 \text{ mg/m}^3 \cdot \text{min}$ و ثابت فرایند جذب سطحی (K_e) برابر با $0/029 \text{ m}^3/\text{mg}$ به دست می آید.



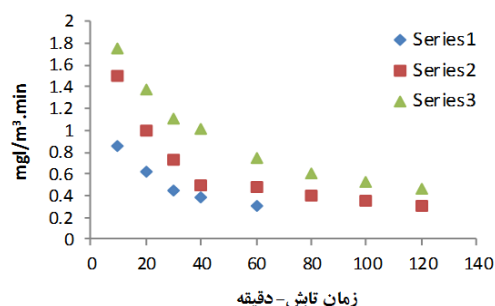
نمودار شماره 9: نمودار ایزو ترم جذب سطحی - تجزیه فتوکاتالیستی (L-H)

بحث

همان گونه که در قسمت یافته‌ها ملاحظه می شود در زمان تماس 120 دقیقه میزان حذف تولون بوسیله فوم شیشه دارای پوشش تیتانیوم دی اکسید بدون تابش نور UV حدود 40 درصد بود که این میزان در حضور تابش UV در زمان تماس 80 دقیقه به بیش از 90 درصد افزایش یافت. در مطالعه ای حذف فتوکاتالیستی تولون از هوا در یک محفظه به حجم 560 میلی لیتر در غلظت‌های کم (17 تا 35 ppb) و غلظت زیاد (23 تا 465 ppm) با استفاده از سفال پوشش داده شده با TiO_2 و تابش UV مورد مطالعه قرار گرفت که در غلظت‌های کم، راندمان حذف تولون 63 درصد بود، در حالی که در غلظت‌های زیاد تولون، راندمان حذف 78 درصد با سرعت تجزیه $100 \text{ mg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ به دست آمد (16). به دلیل وجود گروه‌های

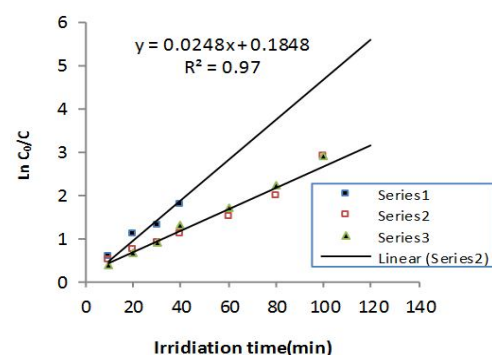


نمودار شماره 6: درصد حذف غلظت‌های مختلف تولون بر حسب زمان تابش



نمودار شماره 7: نمودار تغییرات سرعت تجزیه فتوکاتالیستی تولون بر حسب زمان تابش UV

با فرض سینتیک درجه یک برای تجزیه تولون نمودار $\ln C_0/C$ در مقابل t در نمودار شماره 8 نشان داده شده است. در این نمودار کمی انحراف از خط راست $(R^2=0/97)$ تأیید کننده این موضوع است که سینتیک این واکنش‌ها شبه درجه یک (pseudo first-order) می باشد. ثابت سرعت واکنش (k) برای غلظت‌های مختلف تولون محاسبه شد که در جدول شماره 1 نشان داده شده است.



نمودار شماره 8: نمودار سینتیک درجه اول تجزیه فتوکاتالیستی تولون

هیدروکسیل ($\text{OH}^\cdot$) به میزان زیاد در سطح TiO_2 جذب مولکول‌های دارای حلقه بنزنی به سطح کاتالیست با ایجاد کمپلکس با الکترون‌های پیوند π ایجاد می‌شود (28).

در مطالعه‌ای حذف فتوکاتالیستی تولوئن از هوا با استفاده از ساجمه‌های شیشه‌ای پوشش داده شده با TiO_2 (مشابه روش انجام شده در این تحقیق) با تابش نور UV مورد بررسی قرار گرفت که یافته‌های آن نشان داد هنگامی که غلظت تولوئن کم‌تر از 175 میلی گرم بر متر مکعب بود، حذف کامل آن از هوا طی 180 دقیقه زمان تابش صورت پذیرفت، اما در غلظت‌های بالاتر (261، 314، 492 و 646 میلی گرم بر متر مکعب) با افزایش غلظت تولوئن راندمان حذف کم‌تری مشاهده شد، که البته طی 10 دقیقه ابتدای تابش، غلظت تولوئن کاهش چشم گیری نشان می‌داد، اما با افزایش زمان تابش از راندمان حذف تولوئن کاسته می‌شد. در مطالعه دیگری گزارش شده است که کاهش راندمان حذف تولوئن با گذشت زمان را می‌توان با استفاده از فتوکاتالیست بیسموت اکسی یدید (BiOI) به حداقل رساند (19).

در نمودار شماره 7، نمودارهای سرعت حذف غلظت‌های مختلف تولوئن بر حسب زمان نشان داده شده است که ملاحظه می‌شود با گذشت زمان با کم شدن غلظت اولیه تولوئن از سرعت حذف آن کاسته می‌شود که با الگوی سینتیک درجه یک سازگاری دارد. الگوی راندمان حذف در غلظت‌های اولیه مختلف به گونه‌ای است که براساس آن در غلظت‌های کم ماده تجزیه شونده (تولوئن) سرعت واکنش فتوکاتالیستی تابع غلظت بوده و با این که سرعت واکنش به آرامی افزایش می‌یابد، اما کارآئی تجزیه کاهش پیدا می‌کند. اما در غلظت‌های زیاد که سرعت واکنش مستقل از غلظت است (سینتیک درجه صفر) کارائی تجزیه کاهش خواهد یافت (18). در پژوهشی اکسیداسیون فتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از نانوذرات TiO_2 و تابش UV مورد بررسی قرار گرفت، که نشان می‌دهد از لحظه شروع تابش UV به مدت 40 دقیقه سرعت تجزیه تولوئن زیاد بوده و پس از آن به

تدریج کاهش یافت که با الگوی نمودار شماره 8 مطابقت دارد (28). حذف فتوکاتالیستی BTEX در غلظت‌های 0/1 تا 2 ppm با استفاده از کاتالیست TiO_2 داپ شده با کربن و نیتروژن با تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که درصد حذف تولوئن با غلظت 2 ppm پس از یک ساعت تماس به میزان 5 درصد بوده در حالی که تولوئن با غلظت 0/1 ppm به میزان 80 درصد حذف شده است (27). در مطالعه دیگری حذف فتوکاتالیستی تولوئن از جریان گاز با استفاده از حلقه‌های سرامیکی راشیگ بعنوان پایه تثبیت TiO_2 با تابش UV مورد بررسی قرار گرفت که در آن تابش UV با استفاده از لامپ 15 واتی با طول موج 254 نانومتر صورت گرفت. غلظت‌های اولیه تولوئن در محدوده 100 تا 500 ppb بود. راندمان حذف تولوئن از هوا در محدوده 30 تا 90 درصد به دست آمد (29). یافته‌های آزمایشات مربوط به تعیین ایزوترم جذب نشان می‌دهد که فرایند جذب سطحی و تجزیه تولوئن با استفاده از فوم شیشه حاوی نانوذرات TiO_2 و تابش UV با مدل لانگ موئیر-هینشل وود مطابقت دارد. پیشرفت‌های اخیر در تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات BTEX از هوا مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شده است که این مولکول‌ها ابتدا روی سطح کاتالیست جذب سطحی شده و سپس الکترون-حفره تشکیل شده طی واکنش‌های فتوکاتالیستی موجب اکسیداسیون و تجزیه این ترکیبات می‌شود. هم چنین گزارش شده است که تجزیه فتوکاتالیستی این ترکیبات از مدل لانگ موئیر-هینشل وود تبعیت می‌نماید (30). با استفاده از رابطه 8 ثابت سرعت واکنش تجزیه (k_r) برابر با $2/63 \text{ mg/m}^3 \cdot \text{min}$ و ثابت فرایند جذب سطحی (K_e) برابر با $0/029 \text{ m}^3/\text{mg}$ به دست می‌آید. در مطالعه‌ای که با هدف تجزیه فتوکاتالیستی تولوئن با استفاده از TiO_2 و تابش نور فرابنفش انجام شد بر اساس مدل L-H مقدار k_r برابر با $11/47 \text{ mg/m}^3 \cdot \text{min}$ و مقدار K_e برابر با $0/004 \text{ m}^3/\text{mg}$ به دست آمد که با نتایج به دست آمده از این مطالعه همخوانی دارد (31).

ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن در دمای 77 درجه کلون مربوط به نمونه‌های فوم شیشه پوشانده شده با نانوذرات TiO_2 نشان‌دهنده وجود حلقه هیستریزس و تأییدکننده این موضوع است که ایزوترم به صورت ترکیبی از نوع یک و نوع چهار براساس طبقه‌بندی آیوپاک می‌باشد. در واقع وقتی مولکول‌های یک ماده در فاز بخار وارد منافذ یک جسم متخلخل می‌شوند، متراکم شده و به صورت یک لایه نازک مایع در می‌آید که این پدیده را تراکم موئینگی (capillary condensation) می‌گویند، که در ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن به صورت حلقه هیستریزس (hysteresis loop) ظاهر می‌شود (32). براساس طبقه‌بندی IUPAC شش نوع حلقه هیستریزس شناسائی شده است که نمودار نشان داده شده در نمودار شماره 1 از نوع H_3 بوده و نشان‌دهنده وجود مزوحفره (2 تا 50 نانومتر) در فوم شیشه می‌باشد (33). در حالی که ایزوترم نوع I مشخصه مواد ریز متخلخل با جذب قابل توجه در ریز منافذ در فشارهای نسبی کم می‌باشد، ایزوترم نوع IV مشخصه مواد با منافذسایز متوسط (مزوپور) است که در آن عمل تراکم فاز بخار در منافذ میکرو اتفاق می‌افتد (34).

به طور کلی می‌توان گفت که در دهه اخیر تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات BTEX از هوا مورد توجه محققین قرار گرفته و زمینه‌های کاربرد این روش‌ها فراهم شده و در بعضی صنایع در حال حاضر مورد آزمایش قرار گرفته و در حال توسعه می‌باشد (۳۶، ۳۵). در این مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی و حذف تولوئن از هوای یک محیط بسته

در مقیاس پایلوت آزمایشگاهی (bench scale) با تابش اشعه UV با استفاده از فوم شیشه به عنوان پایه تثبیت فتوکاتالیست نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با موفقیت انجام شد. نتایج مطالعه حاضر نشان داد فوم شیشه به عنوان یک ماده زائد بی خطر می‌تواند به عنوان بستر تثبیت کاتالیست مورد استفاده قرار گیرد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشش TiO_2 در منافذ موجود در ساختار تخلخلی فوم شیشه قابل مشاهده می‌باشد، که این پوشش به صورت یکنواخت صورت گرفته است. هم چنین روند تجزیه فتوکاتالیستی تولوئن نشان داده که فرایند تجزیه فتوکاتالیستی تولوئن با این روش از نوع سینتیک شبه درجه یک و از مدل لانگ موئیر - هینشل وود تبعیت می‌نماید، که از این روابط می‌توان در طراحی فتوراکتورهای کاتالیستی برای حذف ترکیبات آلی فرار از هوا استفاده نمود. پیشنهاد می‌شود این مطالعه در مقیاس پایلوت نیمه صنعتی در محیط واقعی انجام شود تا بتوان علاوه بر رفع محدودیت غیرواقعی بودن شرایط، میزان هزینه - اثربخشی را نیز تعیین نمود.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد بهداشت محیط و طرح تحقیقاتی مصوب با کد اخلاق IR.MAZUMS.REC.1398.5075 می‌باشد. بدین وسیله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران بخاطر حمایت مالی از این طرح تشکر به عمل می‌آید.

References

1. Montero-Montoya R, López-Vargas R, Arellano-Aguilar O. Volatile organic compounds in air: sources, distribution, exposure and associated illnesses in children. *Ann Glob Health* 2018; 84(2): 225-238.
2. Abtahi M, Fakhri Y, Oliveri Conti G, Ferrante M, Taghavi M, Tavakoli J, et al. The concentration of BTEX in the air of Tehran: a systematic review-meta analysis and risk assessment. *Int J Environ Res Public Health* 2018; 15(9): 1837.
3. Masekameni MD, Moolla R, Gulumian M, Brouwer D. Risk assessment of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene concentrations

- from the combustion of coal in a controlled laboratory environment. *Int J Environ Res Public Health* 2019; 16(1): 95.
4. Zeise L, Wang A, Dangleben NL, Dodge DE, Silva RM. Toluene Reference Exposure Levels Technical Support Document for the Derivation of Noncancer Reference Exposure Levels. In: Assessment OoEHH. USA: California Environmental Protection Agency; 2020.
 5. WHO. Air quality guidelines for Europe. Geneve: WHO; 2000.
 6. Shahmohammadi D, Karimi Zeverdegani S. Investigation of the Relationship between Inhaled Benzene, Toluene, Ethyl benzene, and Xylene Concentrations and the Urine Metabolites Levels in People Working at a Petrochemical Complex. *Journal of Occupational Hygiene Engineering* 2018; 5(2): 46-54 (Persian).
 7. Maryiantari ES, Keman S. Analysis of health risk and respiratory complaints on footwear craftsman exposed to Toluene vapour. *J Public Health Res* 2020; 9(2): 1818.
 8. Sahri M, Widajati N. Evaluation of toluene exposure in workers at industrial area of Sidoarjo, Indonesia by measurement of urinary hippuric acid. *Asia Pacific Journal of Medical Toxicology* 2013; 2(4): 145-149.
 9. Joneydi Jaffari A, Asari MJ, Saremi M. Determination of some air pollutants emitted from hospital incinerators in Hamadan in 2002. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2005; 15(49): 95-102 (Persian).
 10. Lara-Ibeas I, Megias-Sayago C, Rodríguez-Cuevas A, Ocampo-Torres R, Louis B, Colin S, et al. Adsorbent screening for airborne BTEX analysis and removal. *J Environ Chem Eng* 2020; 8(2): 103563.
 11. Kim K-H, Szulejko JE, Raza N, Kumar V, Vikrant K, Tsang DC, et al. Identifying the best materials for the removal of airborne toluene based on performance metrics-A critical review. *Journal of Cleaner Production* 2019; 241: 118408.
 12. Ferdowsi M, Khabiri B, Buelna G, Jones JP, Heitz M. Air biofilters for a mixture of organic gaseous pollutants: an approach for industrial applications. *Crit Rev Biotechnol* 2022: 1-16.
 13. Bhawe PP, Yeleswarapu D. Removal of indoor air pollutants using activated carbon—A review. *Global Challenges in Energy and Environment. Lecture Notes on Multidisciplinary Industrial Engineering*. Singapore: Springer; 2020: 65-75.
 14. Dianati RA, Mengelizadeh N, Zazouli MA, Yazdani Cherati J, Balarak D, Ashrafi S. Photocatalytic degradation of bisphenol A by GO-TiO₂ nanocomposite under ultraviolet light: synthesis, effect of parameters and mineralisation. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2022: 1-18.
 15. Lebullenger R, Chenu S, Rocherullé J, Merdrignac-Conanec O, Cheviré F, Tessier F, et al. Glass foams for environmental applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2010; 356(44): 2562-2568.
 16. Demeestere K, Dewulf J, De Witte BD, Beeldens A, Van Langenhove H. Heterogeneous photocatalytic removal of toluene from air on building materials enriched with TiO₂. *Building and Environment* 2008; 43(4): 406-414.
 17. Cabrol A, Lejeune A, Lebullenger R, Denicourt-Nowicki A, Roucoux A, Couvert A, et al. Simulation and optimization of the removal of toluene in air by ozonation with a catalytic open-cell foam. *Chemical Engineering Research and Design* 2021; 168(4): 453-464.
 18. Chen Z, Peng Y, Chen J, Wang C, Yin H, Wang H, et al. Performance and mechanism of photocatalytic toluene degradation and

- catalyst regeneration by thermal/UV treatment. *Environmental Science & Technology* 2020; 54(22): 14465-14473.
19. Wang Y, Jiang S, Liu F, Zhao C, Zhao D, Li X. Study on preparation and toluene removal of BiOI/Bi₂WO₆/ACF photocatalyst. *Applied Surface Science* 2019; 488: 161-169.
20. Bin Z, Zhang L, Yan Y, Meng L, Yimin Z. Enhancing toluene removal in a plasma photocatalytic system through a black TiO₂ photocatalyst. *Plasma Science and Technology* 2019; 21(11): 115503.
21. da Silva RC, Puglieri FN, de Genaro Chiroli DM, Bartmeyer GA, Kubaski ET, Tebcherani SM. Recycling of glass waste into foam glass boards: A comparison of cradle-to-gate life cycles of boards with different foaming agents. *Sci Total Environ* 2021; 771: 145276.
22. Bai J, Yang X, Xu S, Jing W, Yang J. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash. *Materials Letters* 2014; 136: 52-54.
23. Asenjo NG, Santamaria R, Blanco C, Granda M, Alvarez P, Menendez R. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon* 2013; 55: 62-69.
24. Kumar KV, Porkodi K, Rocha FA. Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study. *Catalysis Communications* 2008; 9(1): 82-84.
25. Ojeda ML, Esparza JM, Campero A, Cordero S, Kornhauser I, Rojas F. On comparing BJH and NLDFT pore-size distributions determined from N₂ sorption on SBA-15 substrata. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2003; 5(9): 1859-1866.
26. Liu Y, Xie J, Hao P, Shi Y, Xu Y, Ding X. Study on factors affecting properties of foam glass made from waste glass. *Journal of Renewable Materials* 2021; 9(2): 237-253.
27. Obee TN. Photooxidation of Sub-Parts-per-Million Toluene and Formaldehyde Levels on Titania Using a Glass-Plate Reactor. *Environ Sci Technol* 1996; 30: 3578-3584.
28. Cao L, Gao Z, Suib SL, Obee TN, Hay SO, Freihaut JD. Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration. *Journal of Catalysis* 2000; 196(2): 253-261.
29. Quici N, Vera M, Choi H, Li Puma G, Dionysiou DD, Litter M, et al. Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254+185 nm UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; 95(S3-S4): 312-319.
30. Liang C, Li C, Zhu Y, Du X, Yao C, Ma Y, et al. Recent Advances of Photocatalytic Degradation for BTEX: Materials, Operation, and Mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2022; 455(1): 140461.
31. Obee TN. Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor. *Environ Sci Technol* 1996; 30(12): 3578-3584.
32. Neimark AV, Ravikovitch PI, Vishnyakov A. Adsorption hysteresis in nanopores. *Phys Rev E Stat Phys Plasmas Fluids Relat Interdiscip Topics* 2000; 62(2): R1493-R1496.
33. Donohue M, Aranovich G. Adsorption hysteresis in porous solids. *J Colloid Interface Sci* 1998; 205(1): 121-130.
34. Rahman MM, Muttakin M, Pal A, Shafiullah AZ, Saha BB. A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. *Energies* 2019; 12(23): 4565.
35. He F, Jeon W, Choi W. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. *Nat Commun*

- 2021; 12(1): 2528.
36. Mamaghani AH, Haghighat F, Lee CS. Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017; 203: 247-269.