

# Evaluation of the Efficiency of Advanced Oxidation Process Based on Catalytic Ozonation in the Presence of Synthesized Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles in the Removal of Volatile Organic Compounds (VoCs) in Polluted Air

## Amir Shojaei

Phd Student, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

## Hossein Ghafourian

\* Professor, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. (\* Corresponding author: Email:ghaforian25@yahoo.com)

## Linda Yadegarian

Assistant Professor, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

## Kamran Lari

Associate Professor, Department of Physical Oceanography, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

## Mohammadtaghi Sadatipour

Assistant Professor, Faculty of Marine Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: 2021/03/09

Accepted: 2021/05/15

**Document Type:** Research article

## ABSTRACT

**Background and Aim:** The release of volatile organic compounds from stationary and mobile sources increases the concentration of these compounds in the environment. These compounds are potentially hazardous to the environment and human health. The selection of management and engineering systems has become essential for controlling the release of these pollutants. The aim of this study was to use an advanced catalytic ozonation process to reduce the concentration of these pollutants in industrial emissions.

**Materials and Methods:** In this experimental study, the ozonation process in the presence of a catalyst bed containing ZnO nanocomposites coated on zeolite was used to treat the air contaminated with BTEX compounds as indicators of volatile organic compounds on a laboratory scale. In this study, the synthesis of nanocomposites was done using the chemical co-deposition method. SEM, XRD, BET, and FT-IR analyses were performed to investigate the structural properties of the nanocomposites. The initial concentrations of BTEX (50-200 ppm), the flow of the polluted air (5-20 l/h), humidity (0-75%), and ozone dose (0.25-1 g/h) were studied. The concentration of the BTEX compounds was measured by a Gas Chromatography (GC) device according to the NIOSH Guideline 1501.

**Results:** The results of SEM, XRD, BET, and FT-IR indicated the proper synthesis of nanocomposites. Based on the laboratory results, the optimal process conditions were the initial concentration of pollutants equal to 50 ppm, the inlet flow rate of polluted air equal to 5 l/h, relative humidity of 25-35%, and the inlet concentration of ozone equal to 1 g/h. Under these conditions, the removal efficiencies of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene were 98, 96, 92, and 91%, respectively. Simple ozonation and adsorption processes had lower efficiencies than catalytic ozonation and the synergistic effect of the process was evident.

**Conclusion:** Based on the obtained results, the process has the ability to reduce the concentration of BTEX compounds to the specified standards. This process can be used to treat polluted air in BTEX emitting industries that threaten human health and the environment.

**Keywords:** Volatile Organic Compounds; BTEX; Nanocomposite; Zinc Oxide; Ozone; Polluted Air

► **Citation:** Shojaei A, Ghaforian H, Yadegarian L, Lari K, Sadatipour M. Evaluation of the Efficiency of Advanced Oxidation Process Based on Catalytic Ozonation in the Presence of Synthesized Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles in the Removal of Volatile Organic Compounds (VoCs) in Polluted Air. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2021; 7(1): 27-41.

## بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه ازن زنی کاتالیستی در حضور

### نانوذرات اکسید روی سنتز شده (ZnO) در حذف ترکیبات

#### آلی فرار (VOCs) در هوای آلوده

### چکیده

**زمینه و هدف:** انتشار ترکیبات آلی فرار از منابع ثابت و متحرک، باعث افزایش غلظت زمینه‌ای این ترکیبات در محیط زیست می‌شود. این ترکیبات دارای پتانسیل ایجاد خطر برای محیط زیست و سلامتی انسان هستند. اتخاذ روش‌های مدیریتی و مهندسی در کنترل انتشار این آلاینده‌ها به امری ضروری تبدیل شده است. مطالعه حاضر با هدف استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته ازن‌زنی کاتالیستی جهت کاهش غلظت این آلاینده‌ها در خروجی صنایع انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه تجربی از فرآیند ازن‌زنی در حضور بستر کاتالیستی حاوی نانوکامپوزیت‌های نانوکامپوزیت اکسید روی (ZnO) پوشش داده شده بر روی ژئولیت جهت تصفیه هوای آلوده به ترکیبات BTEX به‌عنوان شاخص‌های ترکیبات آلی فرار در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. در این مطالعه، ابتدا سنتز نانوکامپوزیت بر اساس روش هم‌رسوبی شیمیایی صورت گرفت. آنالیزهای SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی)، XRD (الگوی پراش اشعه ایکس)، BET و FT-IR (طیف سنج مادون قرمز فوریه) جهت بررسی خصوصیات ساختاری نانوکامپوزیت انجام شد. متغیرهای غلظت اولیه BTEX (۵۰-۲۰۰ پی پی ام)، دبی (۵-۲۰ لیتر در ساعت)، رطوبت (۰-۷۵٪) و غلظت ازن (۱-۲۵ گرم در ساعت) مورد بررسی قرار گرفتند. مقدار غلظت ترکیبات BTEX بر اساس دستورالعمل ۱۵۰۱ NIOSH توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی اندازه‌گیری شد.

**یافته‌ها:** نتایج آنالیزهای SEM، XRD، BET و FT-IR بیانگر سنتز مناسب نانوکامپوزیت بود. بر اساس نتایج به‌دست آمده آزمایشگاهی، شرایط بهینه فرآیند شامل: غلظت اولیه آلاینده‌ها برابر ۵۰ پی پی ام، دبی ورودی جریان هوای آلوده برابر ۵ لیتر در ساعت، رطوبت نسبی هوا ۲۵-۳۵٪ و غلظت ازن ورودی برابر ۱ گرم در ساعت بود. در این شرایط، کارایی حذف ترکیبات بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن به‌ترتیب ۹۸، ۹۶، ۹۲ و ۹۱ درصد به‌دست آمد. فرآیندهای ازن‌زنی ساده و جذب سطحی، کارایی پایین‌تری نسبت به ازن‌زنی کاتالیزوری دارند و اثر هم‌افزایی فرآیند مشهود است.

**نتیجه‌گیری:** فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری، توانایی کاهش غلظت ترکیبات BTEX را به حد استاندارد تعیین شده دارد. از این فرآیند می‌توان جهت تصفیه جریان هوای آلوده صنایع منتشر کننده BTEX که تهدید کننده سلامت انسان و محیط زیست است، استفاده نمود.

**کلید واژه‌ها:** ازن‌زنی، اکسید روی، ترکیبات آلی فرار، نانوکامپوزیت، هوای آلوده، BTEX

امیر شجاعی

دانشجوی دکترا، دانشکده علوم و فنون دریایی، آزاد اسلامی تهران شمال، تهران، ایران.

حسین غفوریان

استاد، دانشکده علوم و فنون دریایی، آزاد اسلامی تهران شمال، تهران، ایران. (نویسنده مسئول): پست الکترونیک:

ghaforian25@yahoo.com

لیندا یادگاریان

استادیار، دانشکده علوم و فنون دریایی، آزاد اسلامی تهران شمال، تهران، ایران.

کامران لاری

دانشیار گروه فیزیک دریا، آزاد اسلامی تهران شمال، تهران، ایران.

محمدتقی ساداتی‌پور

استادیار، دانشکده علوم و فنون دریایی، آزاد اسلامی تهران شمال، تهران، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۲۵

نوع مقاله: مقاله اصیل پژوهشی

◀ **استناد:** شجاعی الف، غفوریان ح، یادگاریان ل، لاری ک، ساداتی‌پور م. سنتز نانوکامپوزیت نانوذرات اکسید روی (ZnO) پوشش داده شده بر روی ژئولیت و بررسی کارایی آن در حضور گاز ازن در حذف ترکیبات آلی فرار (VOCs) در هوای آلوده. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. بهار ۱۴۰۰؛ ۷(۱): ۲۷-۴۱.

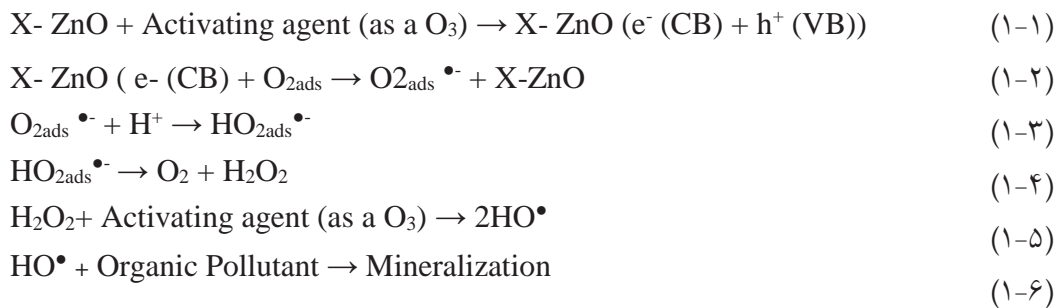
از آلاینده‌هایی که روزانه سهم بیشتری از آلودگی هوا به‌ویژه در بخش صنعتی را به خود اختصاص می‌دهند، ترکیبات آلی فرار (VOCs)<sup>۱</sup> هستند. VOCs طیف گسترده‌ای از ترکیبات آلی با نقطه جوش پایین‌تر از ۱۸۰ درجه سلسیوس و با فشار بخار بالاتر از ۰/۰۱ کیلوپاسکال در دمای محیط معمولی هستند (۱). صنایع پتروشیمی، یکی از مهم‌ترین منابع انتشار این آلاینده‌ها به هوا هستند. مهم‌ترین نوع VOCs که از اهمیت بالایی نیز در بحث آلودگی هوا برخوردارند، ترکیباتی تحت عنوان BTEX<sup>۲</sup> می‌باشند. این ترکیبات شامل بنزن، تولوئن، ایزومرهای اتیل بنزن و زایلن هستند (۲). از این ترکیبات بنزن به‌عنوان یک آلاینده سرطان‌زا و تولوئن مشکوک به سرطان‌زایی می‌باشد (۳). بنابراین مواجهه کوتاه‌مدت و بلندمدت افراد با این ترکیبات منجر به ایجاد بیماری‌ها، از جمله بیماری‌های قلبی و تنفسی، سردرد، ضعف، سقط جنین و یا کاهش وزن جنین، ایجاد بیماری‌های روحی و روانی می‌شود (۴). استاندارد تعیین شده توسط سازمان جهانی بهداشت (WHO) به‌صورت مقادیر سالیانه بنزن اتمسفری، در حد ۵ میکروگرم در مترمکعب مجاز است (۵). اخیراً فرآیندهای مختلفی در راستای کاهش این آلاینده‌ها در محیط‌های مختلف به‌ویژه جریان هوای آلوده به‌کار گرفته شده است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)<sup>۳</sup> (۶)، جذب سطحی (۷)، اکسیداسیون بیولوژیک (۸)، تصفیه شیمیایی (۹) و احتراق (۱۰)، از جمله فرآیندهای مورد استفاده در تصفیه ترکیبات آلی فرار در فاز مایع و گازی هستند. امروزه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌دلیل کارایی بالای آنها در تخریب، تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی مانند ترکیبات آلی فرار، مورد اهمیت خاص از طرف پژوهشگران قرار دارند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) استوار هستند. رادیکال هیدروکسیل با عدد اکسیداسیون و احیای ۲/۶ ولت، توانایی بسیار بالایی جهت از

بین بردن آلاینده‌های آلی دارند (۱۱). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به شاخه‌های مختلف تقسیم می‌شوند که می‌توان فرآیندهای ازن‌زنی متداول (۱۲) و ازن‌زنی به‌همراه کاتالیست یا هیدروژن پراکساید (۱۳)، فرآیندهای فوتوکاتالیستی (۱۴)، فرآیندهای الکتروشیمیایی (۱۵)، فرآیند سونولیز (۱۶) و سایر فرآیندها را نام برد. امروزه فرآیند ازن‌زنی متداول به‌دلیل کارایی نسبتاً پایین و عدم تخریب کامل برخی آلاینده‌ها کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند که دلیل آن، نرخ پایین تبدیل مولکول ازن به رادیکال هیدروکسیل و انجام اکسیداسیون غیرمستقیم است. در فرآیند ازن‌زنی متداول، قسمت اعظم فرآیند توسط اکسیداسیون مستقیم توسط مولکول ازن انجام می‌شود که به‌دلیل عدد اکسیداسیون و احیای پایین‌تر نسبت به رادیکال هیدروکسیل و واکنش‌پذیری انتخابی مولکول ازن در مواجهه با آلاینده‌ها، راندمان فرآیند پایین است (۱۷). برای رفع این نقیصه در فرآیند ازن‌زنی، این فرآیند در حضور کاتالیست‌های مختلف از جمله کاتالیست‌های فلزی و نیمه‌فلزی، نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها و همچنین ازن‌زنی در حضور هیدروژن پراکساید و ازن‌زنی به‌همراه پرتوی ماوراءبنفش و امواج التراسونیک انجام می‌گیرد (۱۸). یکی از ترکیباتی که توانایی بالایی به‌عنوان کاتالیست دارند، ذرات اکسید روی است (۱۹). این ترکیب با توجه به ویژگی‌های مثبت، چندین دهه است توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده است و به‌صورت پودر، محلول کلونیدی، کامپوزیت و غیره در مطالعات مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۲۰). نتایج مطالعات پیشین نشان داده است که سنتز و داپ کردن ZnO<sup>۴</sup> (زینک اکساید) بر روی سایر ترکیبات غیرآلی برای افزایش کارایی ZnO، از بین بردن نارسایی‌های موجود، کاهش سرعت (ترکیب مجدد) Recombination و یک مسیر مؤثر برای بهبود فعالیت کاتالیستی است که کارایی بالاتری نسبت به اکسید روی نشان می‌دهند (۲۱). یکی از ترکیبات مورد استفاده به‌عنوان پایه، زئولیت

1. Volatile Organic Compounds
2. Benzene, toluene, ethyl benzene, xylene
3. Advanced Oxidation Processes

4. Zinc Oxide

شبکه ایجاد می‌شود. با توضیحات ارائه شده مشخص می‌شود که نانوذرات اکسید روی یا هر ترکیب فلزی دیگر را می‌توان توسط سنتز بر روی زئولیت نشانده و باعث بهبود عملکرد آن شد. مجموعه فعل و انفعالات رخ داده در این فرآیند در روابط ۱-۱ تا ۱-۶ ارائه شده است (X= ترکیب پایه مانند زئولیت)



### روش کار

#### تجهیزات مورد استفاده:

در این پژوهش ترکیبات شیمیایی بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، زایلن، دی سولفید کربن، یدید پتاسیم، تیوسولفات سدیم، اسید سولفوریک، زغال فعال، زئولیت، کلرید روی، هیدروکسید آمونیوم، استون و تجهیزات دستگاه گازگروماتوگراف (SHIMADZU® Model ۲۰۱۰- GC)، ژنراتور ازن (Compact Ozone Generation, ARDAIRAN®)، اکسیژن‌ساز (Model COG-OM OXYGEN CONCEN)، پمپ نمونه‌بردار (TRATOR, PORSA®)، پمپ نمونه‌بردار (Low flow sample, Model 222-3, Manufactured by SKC Co)، حمام التراسونیک (Ultrasonic Cleaner, Sonica, Model Hamilton 10)، سرنج میکرولیتری (2200 MH, SOLTEC®)، سرنج ۸۰۳۰۱ (۸۰۳۰۱ μL syringe)، ایمپینجر و بابلر، دماسنج و تایمر مورد استفاده قرار گرفتند.

#### سنتز نانو کامپوزیت ZnO/Zeolite

#### سنتز ZnO/Zeolite

نانوذرات اکسید روی به روش هم‌رسوبی سنتز شد. در ابتدا کلرید

می‌باشد. زئولیت‌ها به دلیل قیمت پایین، طبیعی بودن، در دسترس بودن مواد و دوست‌دار محیط زیست بودن، مورد توجه می‌باشند (۲۲). زئولیت‌ها، بلورهای آلومینوسیلیکات هیدراته می‌باشند که دارای کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بوده و ساختمان نامحدودی دارند. به ازای هر چهار وجهی TO4 (T: آلومینیوم یا سیلیکات می‌باشد) موجود در شبکه زئولیت، یک بار منفی در

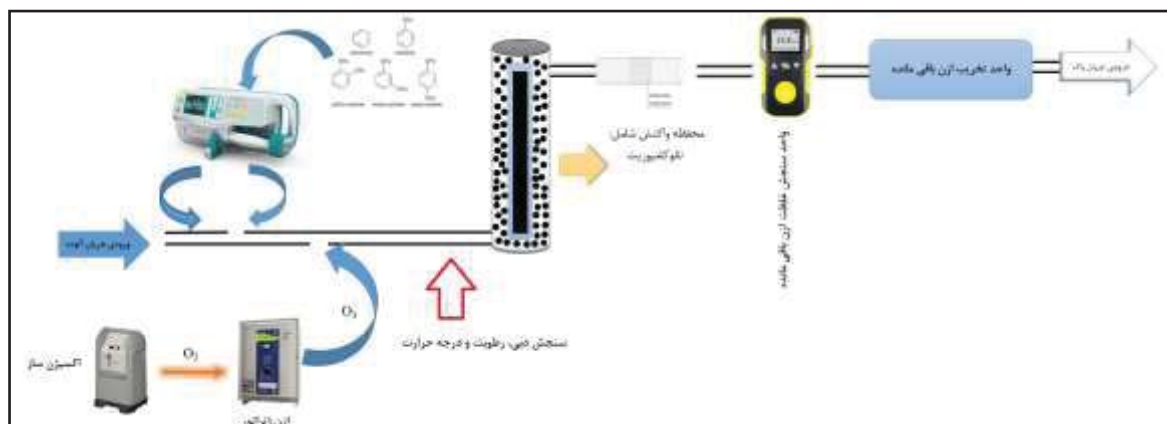
در مطالعه شو و همکاران که به بررسی تجزیه ترکیبات VOCs توسط فوتولیز و ازناسیون کاتالیزوری بر روی بستر Mn-xCe/ZSM-5 پرده‌اختند، ZSM-5 به‌عنوان بستر برای Mn-Ce مخلوط استفاده شد تا Mn-xCe/ZSM-5 به‌عنوان کاتالیست در فرآیند ازن زنی کاتالیستی مورد استفاده قرار گیرد و با حضور امواج ماورابنفش برای حذف تولوئن مورد بهره‌برداری قرار گیرد. نتایج نشان داد که کاتالیزور Mn-xCe/ZSM-5 به‌طور قابل ملاحظه‌ای راندمان تخریب کاتالیزوری را برای گاز تولوئن تا ۹۳٪ افزایش داده است. نتایج مشخص نمود که اثر متقابل قوی باند Mn-O-Ce و والانس‌های متغیر شیمیایی گونه‌های Mn و Ce در اکسید مخلوط، ظرفیت بازسازی Mn-xCe/ZSM-5 را تنظیم می‌کند (۲۳)، لذا بر اساس توضیحات ارائه شده، هدف از مطالعه حاضر، ابتدا سنتز نانوذرات اکسید روی و سپس در ادامه داپ کردن این نانوذرات بر روی زئولیت و ساخت نانوکامپوزیت‌های زئولیت-نانوذرات اکسید روی و استفاده از این نانوکامپوزیت به‌عنوان کاتالیست در حضور گاز ازن در حذف ترکیبات آلی فرار از هوای آلوده بود.

(۵ گرم) به این محلول اضافه شد. پس از افزودن زئولیت، pH در محدوده ۱۰-۱۰/۸ تغییر کرد. دوغاب تحت واکنش رفلاکس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت برای تبادل یونی و به دست آوردن یک زئولیت تبادل شده فلز روی ۲ ظرفیتی هم زده شد. محلول ۰/۱ میلی‌گرم هیدروکسید سدیم تا pH برابر ۱۲ به سوسپانسیون اضافه شد. پس از ۲ ساعت، مخلوط فیلتر شد؛ به منظور از بین بردن باقی‌مانده استات روی، با آب دیونیزه به‌طور گسترده شسته شد و یک شب در کوره با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. کامپوزیت‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسیمی شدند. در نهایت جهت تعیین خصوصیات نانوکامپوزیت از قبیل ساختار مرفولوژی سطحی، گروه‌های عاملی، ظرفیت و نوع جذب و کریستال‌های تشکیل شده از آنالیزهای BET، XRD، SEM و FT-IR استفاده شد.

#### آماده‌سازی پایلوت

سیستم مورد استفاده در شکل ۱ نشان داده شده است. به اختصار، جریان هوای آلوده به ترکیبات BTEX وارد مسیر شده، در ابتدای سیستم، گاز ازن وارد محفظه واکنش شده و واکنش تخریبی و تجزیه‌ای بین گاز ازن و آلاینده‌ها انجام می‌گیرد.

روی با غلظت ۰/۰۱ مولار از محلول استوک ساخته شد. سپس pH نمونه با عامل قلیایی (هیدروکسید آمونیوم) بر روی ۱۰ تنظیم شد. در ادامه محلول حاصل به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق (۲۵ درجه سلسیوس) مخلوط شد. در خاتمه نمونه سفیدرنگ ژله‌ای با ساتریفوژ جدا شده و توسط آب مقطر و محلول استون شست‌وشو داده شد و در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۸ ساعت خشک شد. همچنین در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت کلسینه شد و به‌صورت پودر آماده درآمد (۲۴). زئولیت‌های طبیعی تهیه شده و بر اساس روش هم‌روسوبی شیمیایی، نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite تهیه شد. زئولیت مصنوعی نوع A با ساختار کریستالی به شکل سدیم، دارای منافذ مؤثر ۴ انگسترون و اندازه ذرات متوسط ۴۵ میکرون از شرکت سیگما-آلد ریچ خریداری شد. دی‌هیدرات استات روی (۵/۹۹٪)، روی ۲/۲ آب از شرکت Friendemann Schmidt خریداری شد. هیدروکسید سدیم ۹۹٪ از مرک خریداری شد. به‌صورت اختصار، ZnO/Zeolite با برخی اصلاحات جزئی، با استفاده از روش اشاره شده سنتز شد (۲۵). روی (استات) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه در یک فلاسک ۲۵۰ میلی‌لیتری ته‌گرد تهیه شد. مقدار ثابت زئولیت



شکل ۱. شماتیک پایلوت استفاده شده

#### بهره‌برداری از سیستم

ترکیبات BTEX ساخته شد و توسط پمپ تزریق به‌صورت مستمر وارد راکتور واکنش گردید.

در جدول ۱، متغیرهای مطالعه و همچنین مقادیر در نظر گرفته شده برای هر یک ارائه شده است. ابتدا غلظت‌های مختلف از

جدول ۱. متغیرهای مطالعه

ردیف	متغیر	واحد	مقادیر
۱	غلظت ترکیبات BTEX	ppm	۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰
۲	دبی ورودی	لیتر در ساعت	۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰
۳	رطوبت	درصد	۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵
۴	دوز ازن	گرم در ساعت	۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱

در این مطالعه از روش کلاسیک یک فاکتور در زمان (OFAT)<sup>۱</sup> برای انجام مراحل مطالعه انجام شد؛ به طوری که در هر مرحله، یکی از پارامترها را متغیر در نظر گرفته (بر اساس مقادیر ارائه شده در جدول ۱) و باقی پارامترها در یک عدد ثابت در نظر گرفته شد تا متغیر مورد نظر بهینه شود. با روند مرحله به مرحله هر یک از متغیرها، در پایان مطالعه مقادیر بهینه هر یک از متغیرها به دست آمد. در این مرحله، تعداد نمونه‌های مورد مطالعه ۶۰ عدد بود. قابل ذکر است که هر آلاینده به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت. دبی جریان توسط فلومتر اندازه‌گیری شد. جهت تأمین جریان رطوبت، جریان

هوا ابتدا از داخل محلول آبی عبور داده شد که بر اساس آن هم دما و هم رطوبت آن تعیین شد و با تغییر دمای محلول آبی رطوبت تعیین شد. به منظور نمونه‌برداری و اندازه‌گیری ترکیبات آلی فرار در این مطالعه از روش ۱۵۰۱ NMAM و جهت نمونه‌برداری و اندازه‌گیری ترکیبات BTEX از جریان هوای آلوده استفاده گردید. بر طبق این روش، ترکیبات BTEX را به روش فعال نمونه‌برداری و آنالیز می‌کنند. نمونه‌برداری به وسیله لوله جاذب جامد متصل به پمپ نمونه‌برداری پس از پایداری سیستم انجام می‌شود. در ادامه هوای خروجی وارد محلول پتاسیم دیدید شد تا ازن باقی‌مانده و ترکیبات آلی حذف شوند و هوای پاکیزه از سیستم خارج شود. کل سیستم در زیر هود مورد بهره‌برداری قرار گرفت. استخراج نمونه‌ها با ۱ میلی‌لیتر دی‌سولفید کربن انجام شده و در نهایت آنالیز نمونه‌ها به وسیله دستگاه گساز کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز شعله‌ای یونی با تنظیمات خاص صورت گرفت (جدول ۲). در نهایت داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار اکسل نتایج به صورت نمودار و گراف رسم شد.

جدول ۲. شرایط برنامه‌ریزی دمای ستون دستگاه GC جهت تجزیه ترکیبات BTEX

ترکیب شیمیایی	دمای اولیه ستون °C	مدت زمان دمای اولیه (دقیقه)	افزایش دما °C/min	دمای ثانویه °C	مدت زمان دمای ثانویه (دقیقه)
بنزن	۵۰	۲	۱۵	۱۵۰	۲

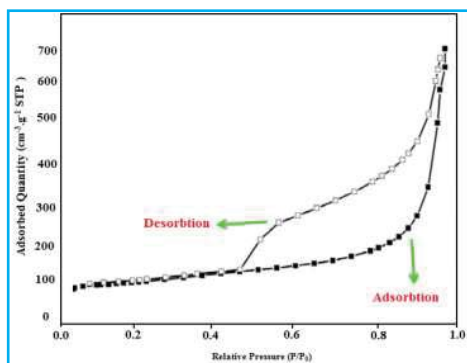
## یافته‌ها

### تعیین مشخصات کاتالیست

#### آنالیز BET و SEM

نتایج ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن در نمودار ۱ و ۲ آورده شده است. مساحت سطح ویژه نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite با حدود ۲۳۵ مترمربع بر گرم به دست آمد. همچنین در پلات توزیع منافذ، یک پیک در محدوده ۲/۸ نانومتر و پیکی دیگر در ۶۵/۸ نانومتر به وجود آمد. میانگین قطر منافذ در نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite بر اساس مدل BJH حدود ۲۰ نانومتر به دست آمد. حجم جمعی منافذ با سایزهای بین ۱/۷ تا ۳۰۰ نانومتر نیز حدود ۰/۹۹

سانتی متر مکعب بر گرم به دست آمد.

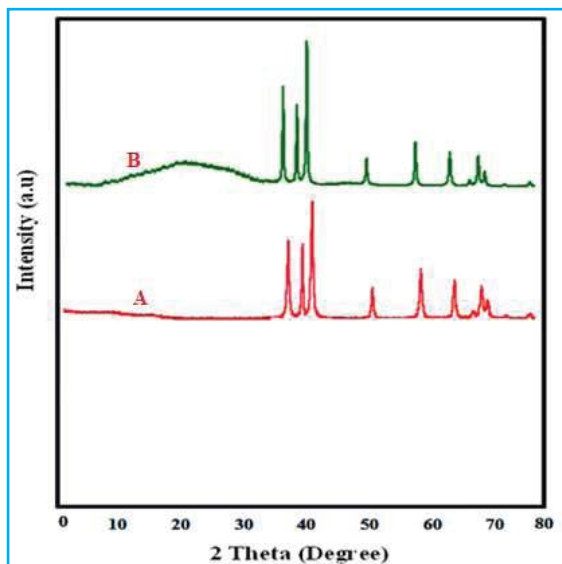


نمودار ۱. نتایج ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن برای نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite

1. One Factor At Time

### آنالیز XRD

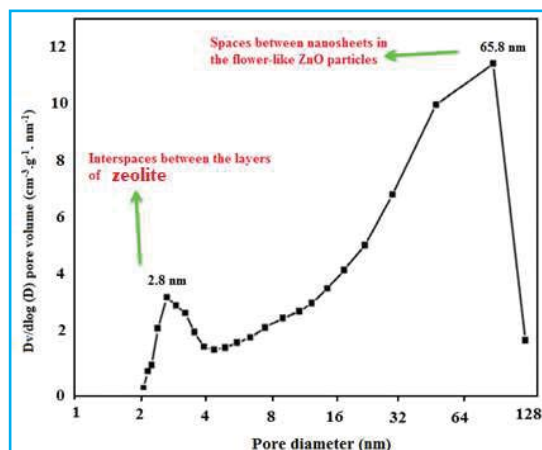
نتایج ساختار کریستالی ZnO/Zeolite توسط آنالیز XRD در نمودار ۴ آورده شده است. همچنان که در این نمودار مشاهده می‌گردد، در بخش A ساختار کریستالی ZnO به خوبی در موقعیت پیک‌هایی قرار گرفته در ۳۲، ۳۴ و ۳۶ مشاهده می‌گردد. در ساختار نانوکامپوزیتی ZnO/Zeolite، علاوه بر پیک موجود در  $2\theta = 12^\circ$  که مربوط به ژئولیت می‌باشد، یک ساختار کریستالی خوبی از نانوذرات اکسید روی نیز حتی پس از تثبیت مشاهده می‌شود.



نمودار ۴. تصویر XRD مربوط به (A) ZnO و نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite (B)

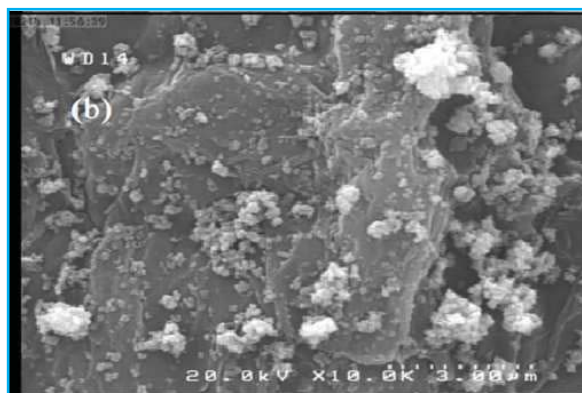
بررسی تأثیر غلظت اولیه ترکیبات BTEX بر کارایی فرآیند نتایج این بخش از مطالعه، در نمودار ۵ ارائه شده است. همانگونه که در شکل‌ها مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه ترکیبات BTEX، راندمان حذف ترکیبات کاهش پیدا می‌کند.

بررسی تأثیر تغییر رطوبت نسبی بر کارایی فرآیند همچنان که نتایج در نمودار ۶ مشاهده می‌گردد، با افزایش رطوبت، راندمان حذف توسط فرآیند ابتدا افزایش یافته و در ادامه کاهش پیدا کرد. برای حذف بهینه آلاینده‌های BTEX، محدوده بهینه رطوبت نسبی در این مطالعه ۳۰-۳۵٪ به دست آمد.



نمودار ۲. پلات توزیع منافذ کامپوزیت ZnO/Zeolite

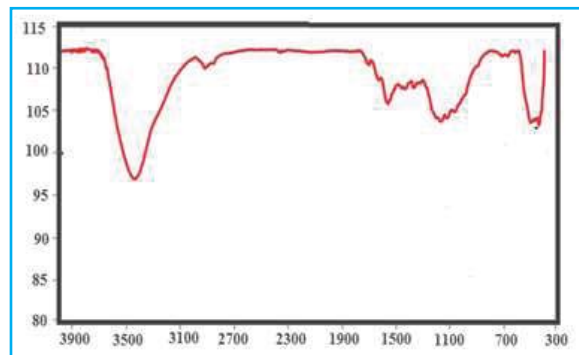
تصاویر SEM از ZnO/Zeolite در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲. تصویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite

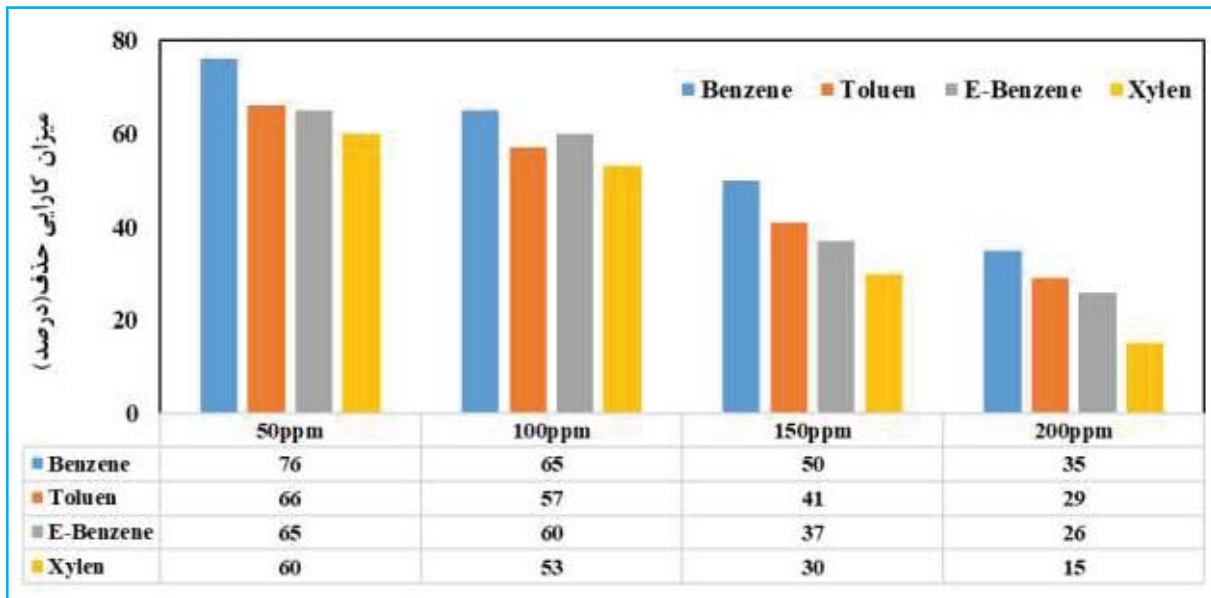
### آنالیز FTIR

نتایج آنالیز FTIR در نمودار ۳ آورده شده است. در طیف FTIR ZnO/Zeolite پیک‌هایی در نقاط ۱۷۳۳، ۱۲۲۳، ۱۰۶۶، ۱۶۲۵ و ۱۳۸۰ عکس‌سنتی متر قرار گرفته‌اند.

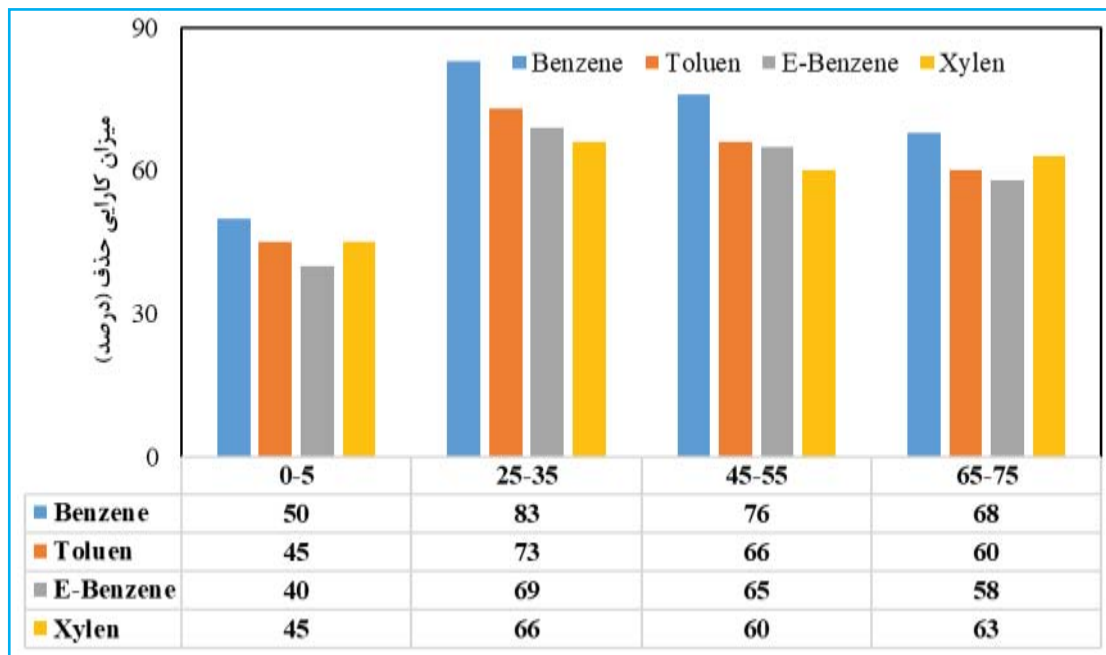


نمودار ۳. تصویر FTIR مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite

1. spectrum



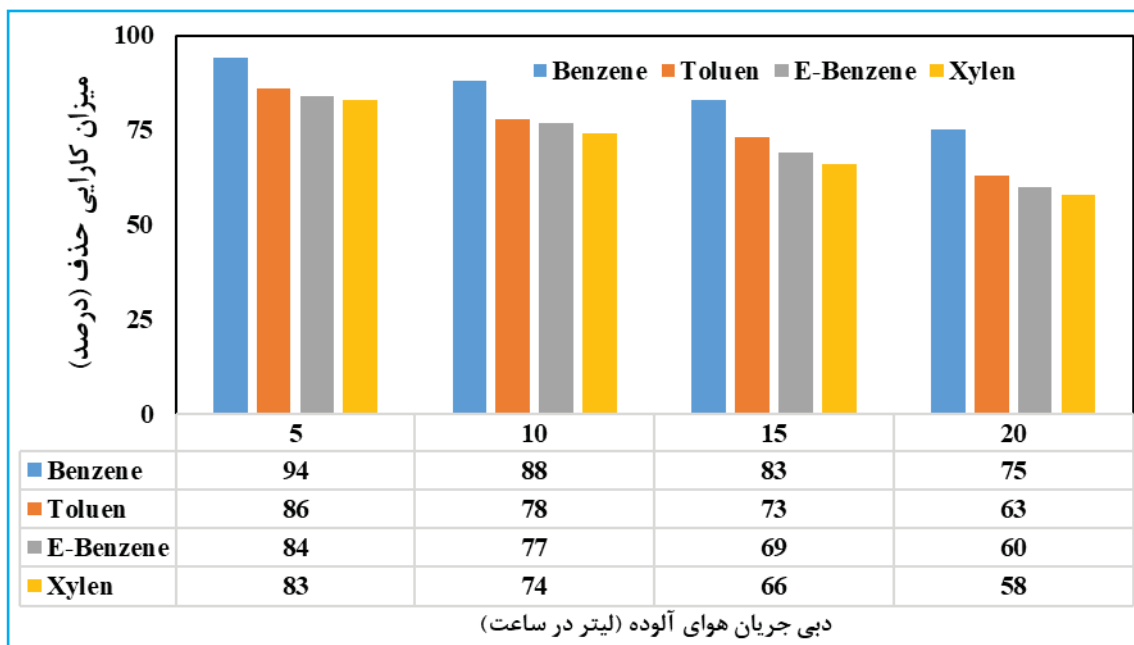
نمودار ۵. تأثیر غلظت اولیه ترکیبات BTEX بر کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت (دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی گراد، دبی ۱۵ لیتر بر ساعت، دوز ازن: ۰/۵ گرم بر ساعت، رطوبت نسبی حدوداً ۵۰٪)



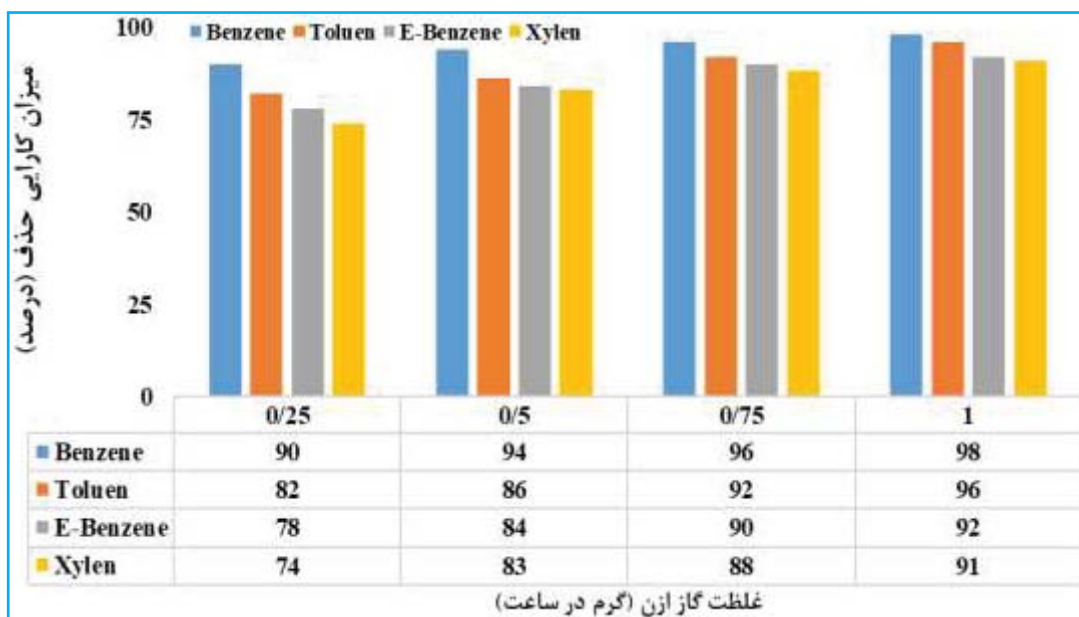
نمودار ۶. تأثیر رطوبت نسبی بر کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت (دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی گراد، دبی ۱۵ لیتر بر ساعت، دوز ازن ۰/۵ گرم بر ساعت، غلظت ترکیبات BTEX50 پی پی ام)

بررسی تأثیر تغییر دبی ورودی بر کارایی فرآیند  
 نتایج این بخش در نمودار ۷ ارائه شده است. برای تمامی آلاینده‌ها،  
 با افزایش دبی، میزان حذف کاهش یافته است.  
 تأثیر دوزهای مختلف ازن بر کارایی فرآیند  
 بر اساس نتایج نمودار ۸، با افزایش دوز ازن از ۰/۲۵ به ۱ گرم بر  
 ساعت، راندمان حذف افزایش پیدا کرد.





نمودار ۷. تأثیر دبی بر کارایی فرآیند مختلف ازن زنی کاتالیستی در حذف ترکیبات BTEX (دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی گراد، غلظت  $50$  پی پی ام، دوز ازن  $0.5$  گرم بر ساعت، رطوبت‌های نسبی  $30-35\%$ )

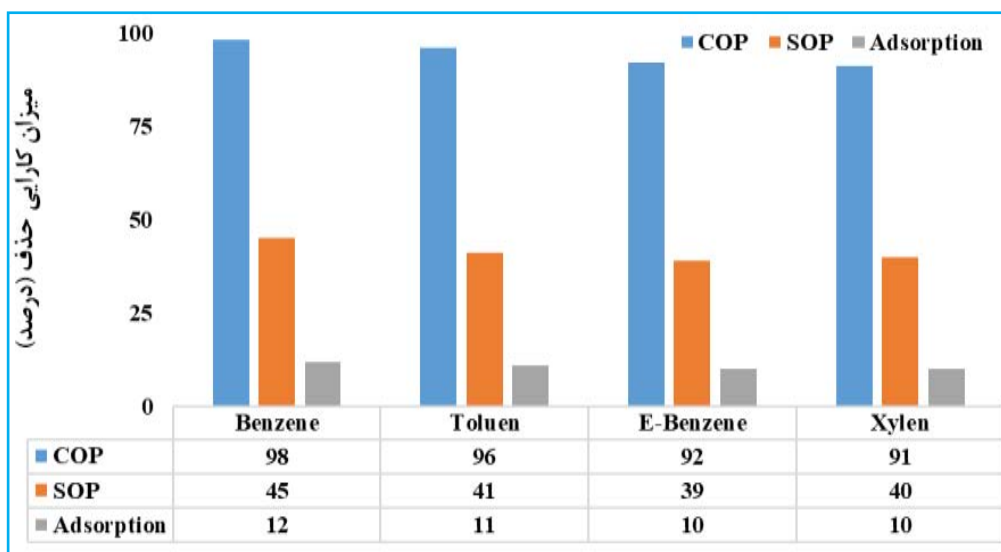


نمودار ۸. تأثیر غلظت مختلف ازن بر کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حذف BTEX (دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی گراد، غلظت  $50$  پی پی ام، رطوبت‌های نسبی  $30-35\%$ ، دبی  $5$  لیتر بر ساعت)

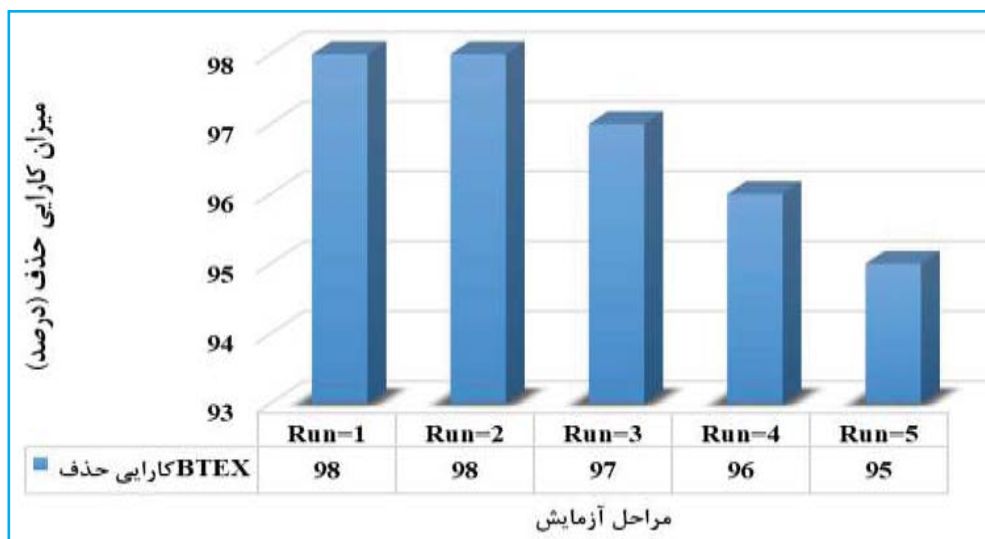
با انجام مراحل فوق مشخص شد که کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite تحت تأثیر پارامترهای غلظت اولیه آلاینده‌ها، جریان هوای آلوده، رطوبت نسبی محیط انجام واکنش و غلظت گاز ازن است. در شرایط بهینه فرآیند که شامل: غلظت ترکیبات برابر  $50$  پی پی ام، دبی جریان برابر  $5$  لیتر در ساعت، رطوبت نسبی  $25-35\%$  و غلظت ازن برابر  $1$  گرم در ساعت است، بالای  $90\%$  از غلظت اولیه ترکیبات بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن حذف شد.

بهبود مطالعه، مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۹ ارائه شده است. (COP: فرآیند ازن زنی کاتالیستی و SOP: فرآیند ازن زنی ساده) آزمایشات پایداری نانوکاتالیست ۵ بار پی‌پی در شرایط یکسان انجام شد که نتایج آن در نمودار ۱۰ نشان داده شده است.

تعیین سهم حذف ترکیبات BTEX توسط فرآیند جذب سطحی، ازن زنی ساده و کاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت در این بخش از مطالعه جهت تعیین سهم هر یک از فرآیندهای ازن زنی ساده (بدون حضور کاتالیست)، ازن زنی کاتالیستی در حضور نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite و جذب سطحی توسط نانوکامپوزیت در حذف ترکیبات BTEX در شرایط



نمودار ۹. تعیین سهم هر یک از مکانیزم‌های ازن زنی ساده، ازن زنی کاتالیستی و جذب سطحی در حذف ترکیبات (دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد، غلظت ۵۰ پی پی ام، رطوبت‌های نسبی ۳۰-۳۵٪، دوز ازن برابر ۱ گرم در ساعت، دبی ۵ لیتر بر ساعت)



نمودار ۱۰. آزمایشات پایداری کاتالیست و استفاده مجدد از آن (شرایط آزمایش: دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد، غلظت ۱۰۰ پی پی ام، رطوبت‌های نسبی ۳۰-۳۵٪، دبی ۷/۵ لیتر بر دقیقه و دوز ازن ۰/۱ گرم بر ساعت)

1. Catalytic Ozonation Process
2. Simple Ozonation Process

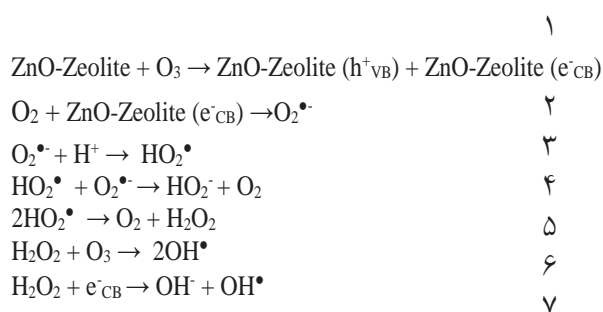
## بحث

### تعیین مشخصات کاتالیست

بر اساس ایزوترم جذب- واجذب نیتروژن، مساحت سطح ویژه ZnO/Zeolite با استفاده از آنالیز BET حدود ۲۳۵ متر مربع بر گرم به دست آمد. این سطح ویژه، در مقایسه با نانوذره خالص ZnO که ۲۵/۱۶۷ مترمربع بر گرم می باشد، بسیار بالاتر است (۲۶). شکل ایزوترم جذب به صورت "S" وارونه بود که جذب نوع IV و ساختار مزوپوروس کاتالیست را نشان می دهد. سطح ویژه بالا، امکان جذب مؤثر و انتقال جرم مولکول های آلاینده آلی و رادیکال های هیدروکسیل در واکنش های کاتالیستی را فراهم آورده و عملکرد ازن زنی کاتالیستی عالی ZnO/Zeolite قابل انتظار می باشد (۲۶). تثبیت موفق نانوذرات ZnO (ناشی از هم ترسیبی پیش ساز کلرید روی) بر روی لایه های زئولیت را تأیید می کنند. مشاهدات بالا تأیید کننده این است که وجود زئولیت، مانع جمع شدن (agglomeration) نانوذرات اکسید روی در طی رشد و تولید هیبرید ZnO/Zeolite می شود. آنالیز FTIR جهت تعیین گروه های عاملی در سطح کاتالیست های سنتز شده انجام شد. در طیف FTIR، یک پیک پهنی در نقطه حدود ۳۴۰۰ عکس سانتی متر قرار گرفته است که این پیک به پیوند O-H نسبت داده می شود (۲۷). همچنین پیک های قرار گرفته در نقاط ۱۷۳۳ عکس سانتی متر به stretching vibrations (ارتعاشات کششی) گروه کربوکسیل (C=O)، ۱۲۲۳ و ۱۰۶۶ عکس سانتی متر به گروه اپوکسی (C-O)، ۱۶۲۵ عکس سانتی متر به ترکیبات غیراکسید شده و گروه آروماتیک (C=C) و ۱۳۸۰ عکس سانتی متر به stretching vibrations گروه C-H نسبت داده می شود (۲۸). در تصاویر XRD مشاهده می گردد که یک پیک معمول در  $2\theta = 121$  در گراف ZnO/Zeolite قرار دارد که با مطالعات قبلی مطابقت دارد (۲۹ و ۳۰). در ZnO/Zeolite نیز علاوه بر پیک موجود در  $2\theta = 13$  که مربوط به زئولیت می باشد، یک ساختار کریستالی خوبی از نانوذرات اکسید روی نیز حتی پس از تثبیت مشاهده می شود. میانگین سایز کریستالی نانوذرات

اکسید روی توسط معادله Debye-Sherrer محاسبه گردید. بر اساس این معادله، میانگین سایز کریستالی اکسید روی و اکسید روی پوشش داده شده بر روی کامپوزیت به ترتیب ۵۶/۶ و ۵۴/۱ نانومتر محاسبه گردید. این نتایج نشان دهنده تأثیر ناچیز تثبیت<sup>۱</sup> بر روی سایز نانوذرات خالص اکسید روی می باشد.

در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در حضور ZnO/Zeolite، راندمان حذف این ترکیبات در بهترین حالت به ۹۸، ۹۶، ۹۲ و ۹۱ درصد به ترتیب برای آلاینده بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن رسید. حذف این ترکیبات در سطح اکسیدهای فلزی، به شدت به ظرفیت تجزیه کاتالیزوری ازن و تشکیل گونه های اکسیژن فعال بستگی دارد (۳۱، ۳۲). این کارایی های مناسب، عمدتاً به دلیل فعالیت کاتالیتیکی نانوکامپوزیت ZnO/Zeolite در حضور گاز ازن می باشد. در حضور گاز ازن، کاتالیست موجب ایجاد جفت الکترون- حفره شده و پتانسیل احیای (reductio) بسیار بالای این الکترون های تحریک شده (excited electrons)، باعث ایجاد رادیکال های هیدروکسیل می گردد. همچنان که در معادلات ۱ تا ۷ مشاهده می گردد، رادیکال های هیدروکسیل و نیز حفره های مثبت ایجاد شده، باعث نابودی و تخریب مولکول های آلاینده می شوند (۳۳، ۳۴).



بنابراین، استفاده از ترکیب گاز ازن در حضور نانوکامپوزیت، باعث اثر سینرژیستی مناسبی می شود. علاوه بر این، کاتالیست ها بعد از یک دوره استفاده، در اثر تجمع محصولات میانی تخریب آلاینده ها بر روی سطح کاتالیست ها و بلاک شدن سایت های فعال موجود، غیرفعال می گردند (۳۵، ۳۶). با این حال، این پدیده در

1. immobilization

فرآیند ازن زنی کاتالیزوری مشاهده نمی‌گردد و با اضافه شدن ازن، دوام و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست‌ها افزایش پیدا می‌کند. همانطور که شناخته شده است، فرآیند ازن زنی کاتالیزوری شامل چندین زیر-فرآیند (sub-process) چندگانه شامل فرآیند ازن زنی کاتالیزوری (ZnO/Zeolite)، جذب و ازن زنی ساده و فرآیندهای هم‌افزایی آنها به علت برهمکنش آنها است که اتفاق افتادن همه این فرآیندها به صورت همزمان باعث بهبود راندمان حذف ترکیبات BTEX از جریان هوای آلوده شده است. در فرآیندهای کاتالیستی غیرهمگن، فاکتورهای تعیین کننده مرحله rate-controlling، شامل انتقال جرم و واکنش سطحی است (۳۷). در دبی ۵ لیتر در دقیقه، غلظت کمتری از ترکیبات وارد راکتور می‌شود و دارای راندمان تخریب بالاتری است. این امر نشان می‌دهد که در مرحله rate-controlling، میزان واکنش سطحی در غلظت‌های ۵۰ تا ۲۰۰ پی پی ام است. کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت ترکیبات BTEX ورودی را همچنین می‌توان به افزایش مقدار مولکول‌های آلاینده اعمال شده در هر ستون در واحد زمان نسبت داد. بنابراین، نسبت سایت‌های فعال به تعداد مولکول‌های بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن در غلظت ورودی بالاتر کوچک‌تر شده و در نتیجه منجر به اشباع سریع‌تر بستر کاتالیزور می‌شود (۳۸). اشباع شدن و بلاک شدن سایت‌های فعال سطح کاتالیست‌ها، منجر به کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و دیگر گونه‌های فعال شده و در نتیجه راندمان حذف ترکیبات BTEX را کاهش می‌دهد (۳۹).

در فرآیندهای کاتالیتیکی، مقدار رطوبت هوا از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا مولکول‌های آب منبع رادیکال‌های هیدروکسیل هستند و کاهش میزان رطوبت باعث کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل بر روی سطح کاتالیزور شده و در نتیجه منجر به کاهش عملکرد کاتالیستی می‌شود (۴۰). با افزایش رطوبت، راندمان حذف ابتدا افزایش یافته و سپس کاهش پیدا کرد. در غیاب رطوبت و یا RH پایین، واکنش عمدتاً به وسیله حفره‌های ایجاد شده روی سطح کاتالیست از طریق انتقال الکترون

از آلاینده‌ها به کاتالیست شروع می‌شود، اما در حضور مولکول‌های آب، رادیکال‌های هیدروکسیل نیز در حذف کاتالیستی آلاینده شرکت می‌کنند (۴۱)، اما در رطوبت‌های بالا، جذب رقابتی (competitive adsorption) بین مولکول‌های آلاینده و مولکول‌های آب روی سطح کاتالیست و پوشش سایت‌های فعال سطح کاتالیست توسط مولکول‌های آب باعث ایجاد کاهش راندمان حذف می‌شود (۳۷). بنابراین، جهت اکسیداسیون کاتالیستی آلاینده، لازم است یک مقدار بهینه‌ای از بخار آب که در آن میزان تجزیه به بالاترین مقدار می‌رسد، در سیستم حفظ شود (۳۴، ۴۲). با افزایش دبی جریان، راندمان حذف این ترکیبات سیر نزولی پیدا کرده است. به‌طور مشابهی، جو و همکاران از کامپوزیت GO-TiO<sub>2</sub> جهت تخریب گاز تولوئن استفاده کردند و بیان داشتند که راندمان حذف تولوئن با افزایش دبی ورودی کاهش می‌یابد (۴۳). همچنین مطالعات دیگر نیز یافته‌های مشابهی را در ارتباط با تأثیر متغیر نرخ جریان در حذف کاتالیستی آلاینده‌های گازی گزارش کردند (۴۴). کاهش نرخ جریان ورودی به دلیل convection و diffusion باعث کاهش انتقال Bulk Mass آلاینده‌های هدف از فاز گازی به سطح ذرات کاتالیست می‌شود، که فاکتور بسیار مهمی در فرآیندهای واکنشی کاتالیستی غیرهمگن می‌باشد (۴۵). در چنین شرایطی، نرخ حذف آلاینده با افت نرخ جریان کاهش پیدا خواهد کرد که نشان می‌دهد حذف این آلاینده‌ها به سطح کاتالیست محدود شده است. میزان زمان اقامت یا همان زمان تماس با بستر خالی (EBCT)<sup>۱</sup> در مطالعه حاضر، با در نظر گرفتن حجم راکتور با افزایش دبی، میزان اقامت آلاینده در درون از ۳۱۶ به ۴۲ ثانیه کاهش پیدا کرده است. کم بودن راندمان حذف در دبی‌های بالا می‌تواند به کوتاه بودن زمان تماس بین مولکول‌های ترکیبات BTEX و سطح بستر کاتالیست ارتباط داده شود (۴۶). بر اساس بررسی متون و مطالعات قبلی (۴۷، ۴۸)، افزایش مقدار دوز ازن موجب تخریب بیشتر آلاینده‌های آلی در فرآیندهای ازناسیون می‌شود، اما مقدار مطلوب ازن پیشنهاد

1. Empty Bed Contact Time

راندمان حذف با اضافه شدن ازن در حضور کاتالیست ZnO-Zeolite، به میزان قابل توجهی ارتقاء پیدا کرده؛ به طوری که راندمان حذف ترکیبات آلی با فرآیند ازن زنی کاتالیزوری از مجموع راندمان فرآیندهای ازن زنی ساده و جذب سطحی بالاتر بود. بنابراین، ترکیب کردن این دو فرآیند، باعث اثر سینرژیستی مناسبی می‌شود. علاوه بر این، کاتالیست‌ها بعد از یک دوره استفاده، در اثر تجمع محصولات میانی تخریب آلاینده‌ها بر روی سطح کاتالیست‌ها و بلاک شدن سایت‌های فعال موجود، غیرفعال می‌گردند. با این حال، این پدیده در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری مشاهده نمی‌گردد و با اضافه شدن ازن، دوام و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست افزایش پیدا می‌کند. همانطور که شناخته شده است، فرآیند ازن زنی کاتالیزوری شامل چندین زیر- فرآیند (sub-process) چندگانه اشاره شده است و فرآیندهای سینرژیک آنها به علت برهمکنش آنها است که اتفاق افتادن همه این فرآیندها به صورت همزمان باعث بهبود راندمان حذف ترکیبات آلی فرار (BTEX) از جریان هوای آلوده شده است.

#### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

#### تشکر و قدردانی

این مطالعه، حاصل نتایج بدست آمده از پایان نامه مقطع دکتری تخصصی مهندسی محیط زیست گرایش آلودگی هوا می‌باشد که در دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال به انجام رسیده است. نویسندگان مقاله کمال تشکر و قدردانی را این دانشگاه دارند.

نشده بود، بنابراین در این مطالعه، مجموعه‌ای از آزمایشات با هدف کسب اطلاعات بیشتر در مورد تأثیر دوز ازن بر میزان تخریب ترکیبات BTEX انجام گردید. دلیل افزایش راندمان با افزایش غلظت ازن این است که ازن با دریافت الکترون‌های برانگیخته شده می‌دهد: ۱- خود تولید گونه‌های فعال می‌کند و ۲- با گرفتن این الکترون‌ها از ترکیب مجدد الکترون- حفره جلوگیری می‌کند و در نتیجه این دو عامل باعث افزایش راندمان حذف ترکیبات BTEX می‌شود (۳۷). ازن به شکل رادیکالی ( $O^{3\cdot}$ ) خود قادر به شرکت در واکنش‌های تخریب آلاینده می‌باشد. در فرآیندهای ازن زنی کاتالیزوری، به طور کلی تولید رادیکال هیدروکسیل صورت می‌گیرد (۴۹). پایداری کاتالیست و قابلیت آن برای حذف مداوم آلاینده آلی، یک فاکتور بسیار مهم در فرآیندهای کاتالیستی می‌باشد. فعالیت کاتالیستی بالای نانوکامپوزیت بعد از ۵ ران همچنان مطلوب نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست سنتز شده بعد از احیا به راحتی قابل برگشت بوده و غیرفعال شدن کمی (slight deactivation) برای این کاتالیست رخ می‌دهد.

#### نتیجه‌گیری

ترکیبات آلی فرار (VOCs) یکی از اصلی‌ترین گروه آلاینده‌های هوا می‌باشند که تأثیرات مخربی بر سلامتی انسان، محیط زیست و حیوانات دارند. با توجه به سرطان‌زا بودن برخی از این ترکیبات از جمله بنزن و تأثیرات منفی ترکیباتی مانند تولوئن بر سلامتی، چگونگی کنترل این آلاینده‌ها، موضوعی مهم در تحقیقات زیست‌محیطی به حساب می‌آید. با توجه به یافته‌های به دست آمده در تحقیق حاضر، به طور خلاصه می‌توان گفت:

۱- تخریب مستقیم ترکیبات BTEX توسط ازن زنی ساده یا جذب سطحی به تنهایی بسیار کمتر از ازن زنی کاتالیستی بوده است. دلیل این امر این است که به علت ساختار حلقه‌ای (آروماتیک)، این ترکیبات به سختی می‌تواند به طور مستقیم توسط این فرآیندها تجزیه شود.

۲- در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در حضور ZnO-Zeolite

## References

1. Tuet WY, Chen Y, Xu L, Fok S, Gao D, Weber RJ, et al. Chemical oxidative potential of secondary organic aerosol (SOA) generated from the photooxidation of biogenic and anthropogenic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2017;17(2):839-53.
2. Jiang Z, Gosselin B, Daële V, Mellouki A, Mu Y. Seasonal and diurnal variations of BTEX compounds in the semi-urban environment of Orleans, France. *Science of the Total Environment*. 2017;574:1659-64.
3. Hosinzadeh E, Samarghandi MR, Faghhih MA, Roshanaei G, Hashemi Z, Shahidi R. Study of volatile organic materials concentrations (BTEX) and electromagnetic fields in printing and copying centers in Hamadan. 2012.
4. Hajizade Y, Nazmara S, Teiri H, Parseh I. Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Total Hydrocarbons (THCs) in ambient air of a petrochemical complex in Iran and their urinary metabolites in employees. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2017;10(1):103-14.
5. Maulini-Duran C, Puyuelo B, Artola A, Font X, Sánchez A, Gea T. VOC emissions from the composting of the organic fraction of municipal solid waste using standard and advanced aeration strategies. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2014;89(4):579-86.
6. Shu Y, Xu Y, Huang H, Ji J, Liang S, Wu M, et al. Catalytic oxidation of VOCs over Mn/TiO<sub>2</sub>/activated carbon under 185 nm VUV irradiation. *Chemosphere*. 2018.
7. Della Pina C, De Gregorio MA, Clerici L, Dellavedova P, Falletta E. Polyaniline (PANI): an innovative support for sampling and removal of VOCs in air matrices. *Journal of hazardous materials*. 2018;344:308-15.
8. Yang C, Qian H, Li X, Cheng Y, He H, Zeng G, et al. Simultaneous Removal of Multicomponent VOCs in Biofilters. *Trends in biotechnology*. 2018.
9. Isaacman-VanWertz G, Massoli P, O'Brien R, Lim C, Franklin JP, Moss JA, et al. Chemical evolution of atmospheric organic carbon over multiple generations of oxidation. *Nature chemistry*. 2018;10(4):462.
10. Nigar H, Julián I, Mallada R, Santamaría J. Microwave-Assisted Catalytic Combustion for the Efficient Continuous Cleaning of VOC-Containing Air Streams. *Environmental science & technology*. 2018;52(10):5892-901.
11. Kasih TP. Investigation of the Non-Thermal Plasma-Based Advanced Oxidation Process for Removal of Organic Contaminants In Azo Dyes Solution. *Journal of Ecological Engineering*. 2017;18(2).
12. Wang LK, Hrycyk O, Kurylko L. Removal of volatile compounds and surfactants from liquid. *Google Patents*; 1992.
13. Bellamy WD, Hickman GT, Mueller PA, Ziembra N. Treatment of VOC-contaminated groundwater by hydrogen peroxide and ozone oxidation. *Research Journal of the Water Pollution Control Federation*. 1991:120-8.
14. Chen C, Bai H, Chang S-m, Chang C, Den W. Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by atmospheric pressure plasma process for VOCs decomposition under UV and visible light sources. *Journal of Nanoparticle Research*. 2007;9(3):365-75.
15. Wang L, Liu L, Yang F. Efficient gas phase VOC removal and electricity generation in an integrated bio-photo-electrocatalytic reactor with bio-anode and TiO<sub>2</sub> photo-electrocatalytic air cathode. *Bioresource Technology*. 2018.
16. Maleki H, Hüsing N. Aerogels as promising materials for environmental remediation—A broad insight into the environmental pollutants removal through adsorption and (photo) catalytic processes. *New Polymer Nanocomposites for Environmental Remediation*: Elsevier; 2018. p. 389-436.
17. Kıcık H, Eren HA. Application of ozone gas for the stripping of fabric ink-jet-printed with reactive dyes. *Coloration Technology*. 2017;133(6):485-90.
18. Li W, Zhou Q, Hua T. Removal of organic matter from landfill leachate by advanced oxidation processes: a review. *International Journal of Chemical Engineering*. 2010;2010.
19. Li Z, Zhao H, Han H, Liu Y, Song J, Guo W, et al. Graphene-supported ZnO nanoparticles: an efficient heterogeneous catalyst for the Claisen-Schmidt condensation reaction without additional base. *Tetrahedron Letters*. 2017;58(42):3984-8.
20. Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*. 2014;7(4):2833-81.
21. Guo F, Shi W, Guan W, Huang H, Liu Y. Carbon dots/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite as efficient visible-light driven photocatalyst for tetracycline total degradation. *Separation and Purification Technology*. 2017;173:295-303.
22. Berkson ZJ, Messinger RJ, Na K, Seo Y, Ryoo R, Chmelka BF. Non-Topotactic Transformation of Silicate Nanolayers into Mesoporous MFI Zeolite Frameworks During Crystallization. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017;56(19):5164-9.
23. Shu Y, He M, Ji J, Huang H, Liu S, Leung DY. Synergetic degradation of VOCs by vacuum ultraviolet photolysis and catalytic ozonation over Mn-xCe/ZSM-5. *Journal of hazardous materials*. 2019;364:770-9.
24. Saleem M, Atiq S, Naseem S, Siddiqi SA. Structural and magnetic studies of Ni-doped ZnO synthesized with auto-combustion and co-precipitation techniques. *Journal of the Korean Physical Society*. 2012;60(10):1772-5.

25. Chu F, Zheng Y, Wen B, Zhou L, Yan J, Chen Y. Adsorption of toluene with water on zeolitic imidazolate framework-8/graphene oxide hybrid nanocomposites in a humid atmosphere. *RSC Advances*. 2018;8(5):2426-32.
26. Li B, Liu T, Wang Y, Wang Z. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *Journal of colloid and interface science*. 2012;377(1):114-21.
27. Nasrollahzadeh M, Jaleh B, Jabbari A. Synthesis, characterization and catalytic activity of graphene oxide/ZnO nanocomposites. *Rsc Advances*. 2014;4(69):36713-20.
28. Choi E-Y, Han TH, Hong J, Kim JE, Lee SH, Kim HW, et al. Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry*. 2010;20(10):1907-12.
29. Nethravathi C, Rajamathi M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*. 2008;46(14):1994-8.
30. Yan H, Jiang L, Xu X, Li Y, Shen Y, Zhu S. Ultrastrong composite film of Chitosan and silica-coated graphene oxide sheets. *International journal of biological macromolecules*. 2017;104:936-43.
31. Dhandapani B, Oyama ST. Gas phase ozone decomposition catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1997;11(2):129-66.
32. Rezaei E, Soltan J, Chen N. Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: effect of catalyst loading. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;136:239-47.
33. Wang K-H, Jehng J-M, Hsieh Y-H, Chang C-Y. The reaction pathway for the heterogeneous photocatalysis of trichloroethylene in gas phase. *Journal of hazardous materials*. 2002;90(1):63-75.
34. Mehrizadeh H, Niaei A, Tseng H-H, Salari D, Khataee A. Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017;332:188-95.
35. Lewandowski M, Ollis D. Extension of a two-site transient kinetic model of TiO<sub>2</sub> deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;45(3):223-38.
36. Piera E, Ayllón JA, Doménech X, Peral J. TiO<sub>2</sub> deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. *Catalysis Today*. 2002;76(2):259-70.
37. Hong Q, Sun D-z, CHI G-q. Formaldehyde degradation by UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process using continuous flow mode. *Journal of Environmental Sciences*. 2007;19(9):1136-40.
38. Kwong C, Chao CYH, Hui K, Wan M. Catalytic ozonation of toluene using zeolite and MCM-41 materials. *EnvironSciTechnol*. 2008;42(22):8504-9.
39. Nath RK, Zain MFM, Kadhum AAH, Kaish A. An investigation of LiNbO<sub>3</sub> photocatalyst coating on concrete surface for improving indoor air quality. *Construction and Building Materials*. 2014;54:348-53.
40. Twesme TM, Tompkins DT, Anderson MA, Root TW. Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: observations with ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> supported thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;64(3):153-60.
41. Sleiman M, Conchon P, Ferronato C, Chovelon J-M. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;86(3):159-65.
42. Ao C, Lee S. Indoor air purification by photocatalyst TiO<sub>2</sub> immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. *Chemical engineering science*. 2005;60(1):103-9.
43. Jo W-K. Coupling of graphene oxide into titania for purification of gaseous toluene under different operational conditions. *Vacuum*. 2014;99:22-5.
44. Rezaei F, Moussavi G, Bakhtiari AR, Yamini Y. Toluene removal from waste air stream by the catalytic ozonation process with MgO/GAC composite as catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2016;306:348-58.
45. Jo W-K, Kim J-T. Application of visible-light photocatalysis with nitrogen-doped or unmodified titanium dioxide for control of indoor-level volatile organic compounds. *Journal of hazardous materials*. 2009;164(1):360-6.
46. Liu J, Yan Y, Zhang H. Adsorption dynamics of toluene in composite bed with microfibrinous entrapped activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 2011;173(2):456-62.
47. Giri RR, Ozaki H, Ishida T, Takanami R, Taniguchi S. Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. *Chemosphere*. 2007;66(9):1610-7.
48. Černigoj U, Štangar UL, Trebše P. Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;75(3):229-38.
49. Pengyi Z, Fuyan L, Gang Y, Qing C, Wanpeng Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O<sub>3</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV and O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;156(1):189-94.