

بررسی حذف فتوکاتالیستی بخار زایلین از جریان هوا با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی زئولیت سنتزی نوع ۵

حسینعلی رنگ‌کوی^۱، عاطفه سیاهی آهنگر^۲، فرشته جهانی^{۲*}

^۱ مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران و استادیار گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

* نویسنده مسئول: فرشته جهانی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران. ایمیل: jahani.f71@gmail.com

چکیده

سابقه و هدف: زایلین یک ترکیب آلی فرار است که دارای کاربرد وسیعی در صنایع مختلف می‌باشد. این ترکیب نه تنها برای محیط زیست؛ بلکه برای سلامت انسان حتی در غلظت‌های کم مخاطره‌آمیز است. امروزه در میان روش‌های حذف آلاینده‌ها، روش‌های حذف فتوکاتالیستی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. در این راستا، مطالعه حاضر با هدف تعیین کارایی حذف بخار زایلین از جریان هوا با استفاده از خاصیت فوتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم بر روی زئولیت ZSM-5 انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی ویژگی‌های کاتالیست‌های تولید شده با استفاده از آنالیزهای (BET: Brunauer-Emmett-Teller)، پراش اشعه ایکس (XRD: X-Ray Diffraction) و دستگاه اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM: Field Emission Scanning Electron Microscope) تعیین گردید. همچنین، بخارات زایلین با استفاده از سیستم غلظت‌ساز دینامیک تولید شدند و کارایی حذف بخار زایلین با استفاده از UV/ZSM-5/TiO₂ بررسی گردید.

یافته‌ها: تصاویر و طیف‌های به‌دست‌آمده از آزمون‌های (EDS, XRD, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) و FESEM نشان دادند که تثبیت به خوبی انجام شده است. بر مبنای نتایج با افزایش غلظت از ۵۰ به ۱۵۰ بخش در میلیون و با افزایش جریان ورودی از ۰/۳ به ۰/۵، کارایی حذف کاهش یافته است. میزان کارایی حذف در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ به ترتیب برابر با ۳۵/۴۶، ۲۲/۷۰ و ۱۷/۳۷ درصد به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان دادند که استفاده از بسترهای ترکیبی، کارایی حذف فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد؛ از این رو پیشنهاد می‌شود که این سیستم‌های ترکیبی جذب و فتوکاتالیستی برای حذف سایر ترکیبات آلی فرار در فاز گازی مورد استفاده قرار گیرند.

واژگان کلیدی: حذف فتوکاتالیستی؛ دی‌اکسید تیتانیوم؛ ذرات نانو؛ زایلین؛ زئولیت سنتزی نوع ۵

مقدمه

مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. مهم‌ترین منابع انتشار این آلاینده‌ها، صنایع نفت و پتروشیمی، نیروگاه‌های برق و وسایل نقلیه می‌باشند [۳]. یکی از این ترکیبات آلی فرار، زایلین با فرمول شیمیایی C₈H₁₀ است [۴]. زایلین یک هیدروکربن آروماتیک بی‌رنگ با طعم شیرین می‌باشد که به راحتی قابل اشتعال است. زایلین موجود در هوای اطراف شهرها و نواحی صنعتی نتیجه فعالیت‌های انسان در ارتباط با ترافیک، کاربرد سوخت‌های فسیلی، فرایندهای صنعتی و ترافیک می‌باشد. مشکلات ناشی از مواجهه با این ترکیبات باعث جلب توجه به این ماده خطرناک

یکی از دستاوردهای مهم بشر در سال‌های اخیر، رشد سریع صنایع مختلف و گسترش ساخت مواد شیمیایی گوناگون می‌باشد. در کنار این پیشرفت‌ها که آسایش و راحتی انسان‌ها را در پی داشته است، مسائل و مشکلات متعددی از جمله آلودگی زیست محیطی و به‌ویژه آلودگی هوا ایجاد شده است که به تدریج به یکی از دغدغه‌های مهم بشر تبدیل شده است [۱]. یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین آلاینده‌های هوا، ترکیبات آلی فرار (VOCs: Volatile Organic Compounds) می‌باشد. این ترکیبات در بسیاری از صنایع به‌عنوان حلال و سوخت‌های مایع

مدت ۳۰ دقیقه درون التراسونیک قرار گرفت. سپس به مدت دو ساعت توسط شیکر هم زده شد تا نانوذرات TiO_2 بر روی سطح و خلل زئولیت ZSM-5 قرار گیرند. در ادامه، توسط صافی صاف شد و به مدت ۱۲ ساعت در آونای با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید. سپس برای تثبیت TiO_2 بر روی زئولیت ZSM-5 و کلسینه‌کردن، به مدت دو ساعت در کوره‌ای با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. به‌منظور تعیین مشخصه‌های ساختاری و کریستالی نمونه‌ها، از هریک از آن‌ها آنالیزهای پراش اشعه ایکس (EDS و XRD) و تصاویر دستگاه اسکن میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) گرفته شد. تعیین مساحت سطحی ویژه جاذب و کاتالیست‌ها با استفاده از روش BET از طریق اندازه‌گیری ایزوترم جذب/واحد جذب گاز ازت صورت گرفت. در این مطالعه سیستم راکتور شامل محفظه‌ای استوانه‌ای به ارتفاع ۲۸ سانتی‌متر و قطر ۲ سانتی‌متر از جنس دیواره کوارتز بود که از دو طرف در فاصله ۵ سانتی‌متری یک ورودی و یک خروجی داشت. در داخل راکتور استوانه‌ای، ۱ منبع مولد اشعه (لامپ UVA) با قطر ۱/۵ سانتی‌متر و طول ۳۵ سانتی‌متر قرار داشت و سه لامپ UV با توان ۸ وات با رنج طول موج بین ۳۰۰ تا ۴۲۰ نانومتر جای گرفته بود. باید خاطر نشان ساخت که دمای داخلی راکتور تحت تابش دمای طبیعی اتاق (۲۵±۲ درجه سانتی‌گراد) بوده و دو طرف راکتور با استفاده از PTFE (Polytetrafluoroethylen) که در برابر ماده شیمیایی زایلین مقاوم است، درزبندی شده بود و اندازه‌گیری بخارات زایلین با استفاده از دستگاه قرائت مستقیم (مدل Phocheck Tiger) ساخت کمپانی انگلستان براساس آشکارساز یونش نوری (PID: Photo Ionization Detector) انجام می‌شد. به‌منظور تعیین میزان کارایی بستر در فرایند حذف فتوکاتالیستی، ۲ گرم از بستر در راکتور ریخته شد و میزان کارایی در شرایط دمای محیطی ۲۵±۲ درجه سانتی‌گراد، رطوبت ۳۰±۵ و جریان ورودی ۰/۵ لیتر بر دقیقه در سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ با استفاده از فرمول ۱ بررسی گردید. شایان ذکر است که تمامی آزمایش‌ها در آزمایشگاه عوامل شیمیایی دانشگاه جندی شاپور اهواز انجام شد.

یافته‌ها

نتایج حاصل از آنالیز BET در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به نتایج، مساحت سطح ویژه ۳۶۴/۴ بوده است که پس از تثبیت نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به ۳۲۰/۱۷ کاهش یافته است. از سوی دیگر، در شکل ۱ تصاویر مربوط به آنالیز FESEM قابل مشاهده می‌باشد. در تصویر FESEM زئولیت خام (شکل الف) ذرات به‌صورت کروی و شفاف مشاهده می‌گردند و در تصویر زئولیت پوشش‌داده‌شده (شکل ب) ذرات به‌صورت توده‌ای و کلوخه در سطح بستر نشسته‌اند. نتایج طیف‌سنجی پرتو X (EDS) نیز در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود،

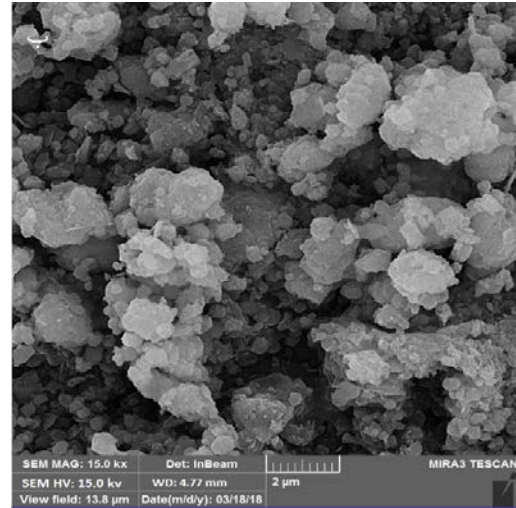
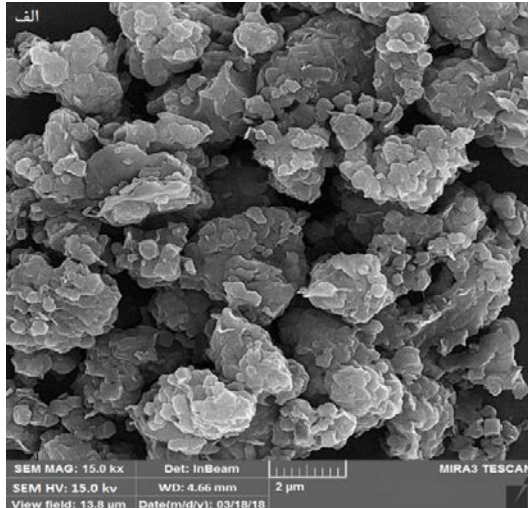
شده است [۵]. با پیشرفت روزافزون صنایع و کاربرد فراوان ترکیبات آلی فرار و خطراتی که این بخارات برای کارگران دارند، پژوهشگران به دنبال روش مناسبی برای حذف آن‌ها می‌گردند. در این ارتباط، امروزه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs: Advanced Oxidation Processes) توجه بیشتر پژوهشگران را به خود جلب نموده است. این روش یکی از بهترین و پرکاربردترین روش‌ها جهت حذف این ترکیبات می‌باشد [۶،۷]. در این روش با کمک نور UV، ترکیبات گازی مضر به مواد بی‌خطر H_2O و CO_2 تبدیل می‌شوند [۸]. در این میان، استفاده از نانوذرات به همراه اشعه UV از جمله فرایندهای مؤثر و ارزان در تبدیل مواد آلی و سمی به ترکیبات معدنی و بی‌خطر می‌باشد [۹]. سولفیدها و اکسیدهای فلزی از جمله فتوکاتالیست‌های رایج هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به TiO_2 ، SnO_2 ، ZrO_2 ، ZnO ، WO_3 ، CdS ، Fe_2O_3 اشاره کرد [۱۰]. رایج‌ترین این فوتوکاتالیست‌ها TiO_2 و ZnO هستند [۱۰]. ذرات TiO_2 با فوتون‌های پرنرژی باعث بالابردن الکترون از نوار ظرفیت به باند هدایت، در نتیجه ترک حفره‌های الکترونی می‌گردد. دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل سمیت کم، انرژی شکاف باند بالا، ارزان بودن، سازگاری با محیط زیست، پایداری شیمیایی و فعالیت بالا برای حذف VOCs به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱]. تثبیت‌سازی فتوکاتالیست بر روی ماده جاذب، کارایی حذف آلاینده را به میزان زیادی ارتقا می‌دهد [۱۲]. در میان جاذب‌های مختلفی که استفاده می‌شوند، زئولیت سنتزی ZSM-5 دارای میزان سیلیکای بالایی ($SI/AL > 5$) می‌باشد. در حال حاضر ساخت تعداد زیادی زئولیت با میزان سیلیکای بالا به روش سنتز گزارش شده‌اند که شامل: فری سیلیکات، بروسیلیکات، FU-1، NU-1، 11، 12، 21، 34، ZSM-5 و 11 می‌باشد که از این بین، سیلیکالیت و ZSM-5 دارای اهمیت تجاری هستند [۱۳]. با توجه به موارد بیان‌شده، مطالعه حاضر با هدف بررسی عملکرد نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم پوشش‌داده‌شده بر روی زئولیت ZSM-5 در حذف بخارات زایلین از جریان هوای آلوده انجام شد.

مواد و روش‌ها

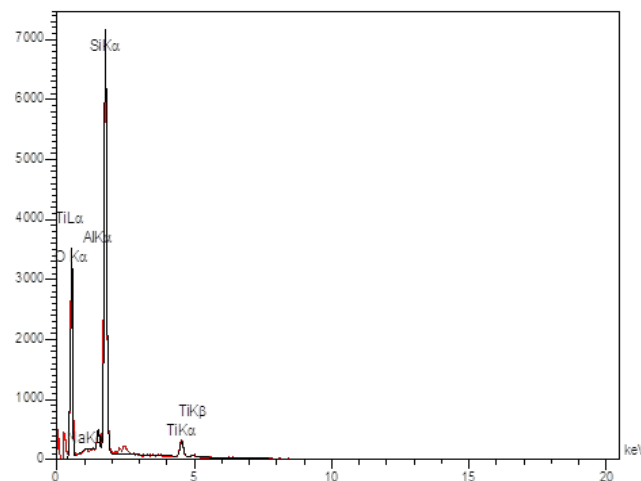
جهت انجام پژوهش حاضر، زئولیت ZSM-5 به‌صورت گرانول با مش ۲۰-۴۰، دی‌اکسید تیتانیوم و زایلین از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد. با توجه به مطالعات انجام‌شده، در این پژوهش ۵ درصد نانوذره بر روی بستر زئولیت ZSM-5 تثبیت گردید [۱۴]. بدین‌صورت که ابتدا مقدار معینی از TiO_2 در آب مقطر دو بار یونیزه‌شده به‌صورت سوسپانسیون آماده شد و به مدت ۳۰ دقیقه درون التراسونیک قرار گرفت تا ذرات در محیط آبی پراکنده گردند. سپس جهت اختلاط کامل، این سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه توسط شیکر هم زده شد. در ادامه، مقدار معینی از زئولیت ZSM-5 به سوسپانسیون اضافه گردید و به

جدول ۱: ویژگی‌های سطح کاتالیست

نمونه	ZSM-5	ZSM-5/TiO ₂
سطح ویژه (متر مربع بر گرم)	۳۶۴/۴	۳۲۰/۱۷
میانگین قطر حفرات (نانومتر)	۵/۳۴۴	۴/۳۷۰۸
حجم کل (سانتی‌متر مکعب بر گرم)	۰/۲۹۸۱	۰/۲۶۶



شکل ۱: تصاویر FESEM: الف. زئولیت ZSM-5 ب. ZSM-5/TiO₂



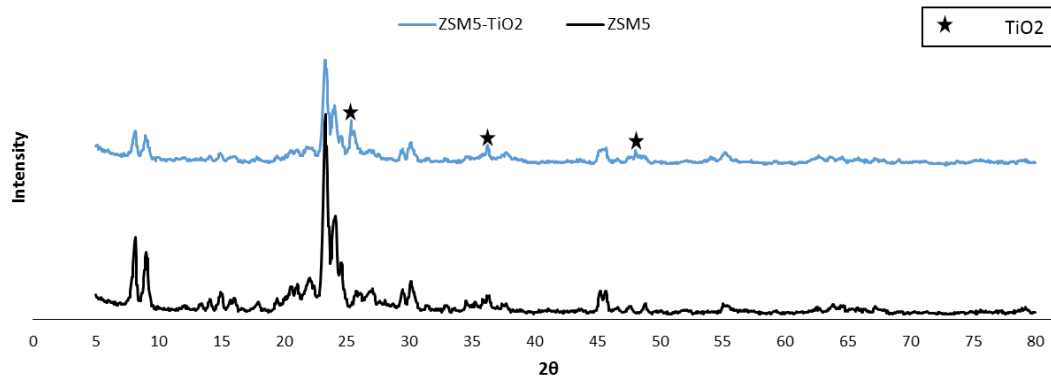
Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Pk/Bg	Class	LConf	HConf	Cat#
O	Ka	808.2	76.4416	0.4320	0.2490	59.25	72.71	0.4202		0.00	107.35	A	58.49	60.01	0.00
Na	Ka	5.2	0.1091	0.0011	0.0006	0.13	0.11	0.4614		0.00	2.12	B	0.11	0.16	0.00
Al	Ka	108.4	17.2646	0.0203	0.0117	1.61	1.17	0.7262		0.00	3.68	B	1.55	1.67	0.00
Si	Ka	2478.8	17.2646	0.4857	0.2799	34.65	24.22	0.8077		0.00	43.15	A	34.40	34.91	0.00
Ti	Ka	127.3	0.7674	0.0609	0.0351	4.35	1.78	0.8071		0.00	6.56	A	4.21	4.49	0.00
				1.0000	0.5763	100.00	100.00			0.00					0.00

شکل ۲: نتایج حاصل از EDS نمونه ZSM-5/TiO₂

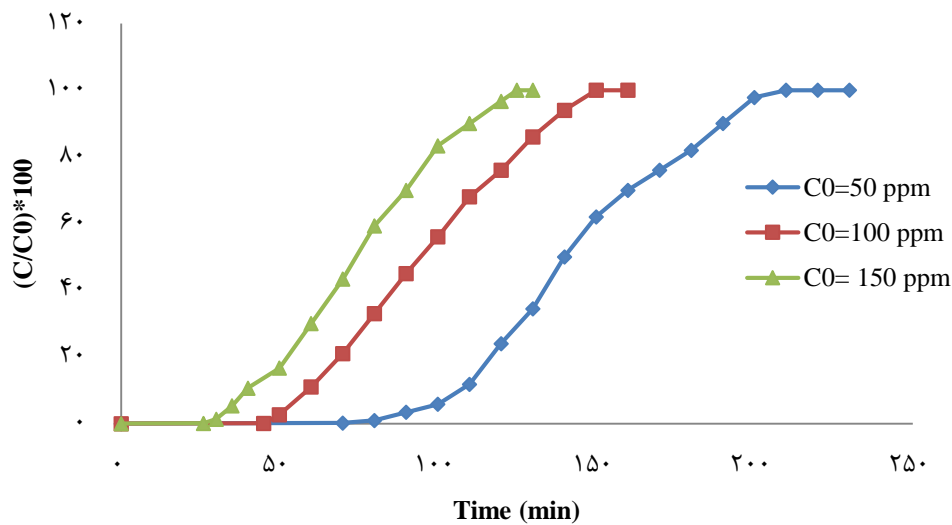
۰/۵ لیتر در دقیقه در شکل ۴ مورد مقایسه قرار گرفته است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در غلظت ۵۰ بخش در میلیون، زمان ظهور زایلین ۷۰ دقیقه و زمان اشباع ۲۳۰ دقیقه بوده است؛ در غلظت ۱۰۰ بخش در میلیون، زمان ظهور ۴۵ دقیقه و زمان اشباع ۱۶۰ دقیقه ثبت شده است؛ در غلظت ۱۵۰ بخش در میلیون، زمان ظهور ۲۶ دقیقه و زمان اشباع ۱۳۰ دقیقه به دست آمده است. از سوی دیگر، شکل ۵ راندمان حذف فتوکاتالیستی زایلین در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ بخش در میلیون را نشان

زئولیت پوشش‌داده‌شده حاوی ۴/۳۵ درصد تیتانیوم بوده است. علاوه‌براین، نتایج آزمون XRD از بسترهای زئولیت ZSM-5 و ZSM-5/TiO₂ در شکل ۳ گویای آن است که موقعیت پیک‌های مشخصه فاز TiO₂ در $2\theta=52/12$ ، $2\theta=37/72$ ، $2\theta=25/55$ قرار دارند. وجود پیک نشان‌دهنده تولید موفقیت‌آمیز کاتالیست ZSM-5/TiO₂ می‌باشد.

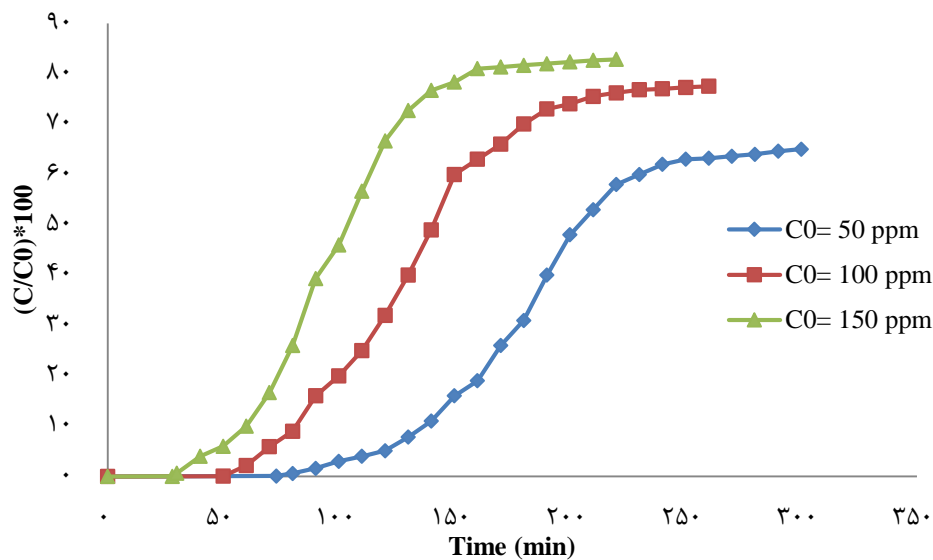
میزان کارایی جذب بخارات زایلین توسط بستر زئولیت ZSM-5 در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ بخش در میلیون بادی



شکل ۳: الگوی پراش پرتو X



شکل ۴: بررسی میزان جذب در سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰



شکل ۵: کارایی حذف فتوکاتالیستی بخار زایلن تحت غلظت‌های گوناگون در فرایند UV/ZSM5-TiO2

غلظت ۵۰ در ۷۳ دقیقه اول ۹۹ درصد و پس از حدود ۲۲۷ دقیقه به مقدار ثابت ۳۵ درصد می‌رسد. در غلظت ۱۰۰ بخش در میلیون، میزان حذف در ۵۰ دقیقه اول ۹۹ درصد بوده و پس از

می‌دهد. بر مبنای این شکل با افزایش غلظت از ۵۰ به ۱۵۰، راندمان حذف از ۳۵/۴۶ به ۱۷/۳۷ کاهش یافته است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، میزان کاهش بخارات زایلن در

درصد به دست آمد [۱۸].

دما و رطوبت از دیگر فاکتورهایی هستند که بر کارایی فعالیت فتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارند. در این پژوهش دما و رطوبت به ترتیب معادل 25 ± 2 و 30 ± 5 تنظیم گردید. مطالعات بسیاری دمای محیط را مناسب‌ترین دما جهت فرایند حذف فتوکاتالیست معرفی کرده‌اند. رنگ‌کوی و همکاران در مطالعه حذف فرمالدهید از جریان هوا، شرایط مختلف آزمایشگاهی را بررسی نمودند و بهترین رطوبت برای فعالیت فتوکاتالیست را در محدوده بین ۴۰-۳۰ درصد دانستند [۱۹].

از سوی دیگر، نتایج مربوط به حذف در سه غلظت ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ نشان داد که با افزایش غلظت از ۵۰ به ۱۵۰، کارایی حذف کاهش می‌یابد. رضایی و همکاران در پژوهش خود حذف فتوکاتالیستی تولوئن از جریان هوا را با استفاده از تیتانیوم دی‌اکسید بررسی نمودند و نشان دادند که با افزایش غلظت، راندمان حذف کاهش می‌یابد [۲۰]. همچنین با کاهش جریان ورودی زایلن از ۰/۵ به ۰/۳، کارایی حذف فتوکاتالیستی زایلن افزایش پیدا می‌کند. Chan و همکاران در مطالعه حذف تولوئن از جریان هوا با استفاده از جاذب زئولیت نشان دادند که کاهش دبی منجر به افزایش ۵۵ درصدی راندمان حذف فتوکاتالیستی تولوئن می‌شود [۲۱].

نتیجه‌گیری

از نتایج به دست آمده از این مطالعه چنین استنباط می‌شود که تثبیت ذرات نانوماده نیمه‌رسانای TiO_2 بر روی یک ماده جاذب سطحی همچون ZSM-5 سبب ارتقای کارایی تجزیه آلاینده زایلن در هوا می‌شود؛ به طوری که بر مبنای نتایج، فرایند ZSM-5/ TiO_2 /UV بیشترین راندمان حذف زایلن را داشت؛ بنابراین استفاده از فرایند UV/ZSM5- TiO_2 به منظور حذف بخارات زایلن از جریان هوا می‌تواند مناسب باشد؛ از این رو پیشنهاد می‌گردد این سیستم‌های ترکیبی جاذب و فتوکاتالیستی برای حذف سایر ترکیبات آلی فرار در فاز گازی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر در قالب پایان‌نامه کارشناسی ارشد با شماره طرح ETRC-9605 از سوی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز حمایت مالی شده است. بدین وسیله از این معاونت محترم تشکر و قدردانی می‌گردد.

۲۱۰ دقیقه به مقدار ثابت ۲۲/۵ درصد می‌رسد. در غلظت ۱۵۰ نیز میزان حذف در ۲۸ دقیقه اول ۹۹ درصد بوده و پس از ۱۹۲ دقیقه به مقدار ثابت ۱۷ درصد می‌رسد؛ بنابراین با افزایش غلظت زایلن، زمان ظهور آن در خروجی سیستم کاهش می‌یابد؛ در نتیجه کارایی حذف در بستر فتوکاتالیستی کاهش پیدا می‌کند. یکی از پارامترهایی که بر فرایند جذب و حذف فتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارد، جریان ورودی زایلن است. میزان حذف در بستر ZSM-5/ TiO_2 در غلظت ۵۰ و دبی ۰/۵ لیتر در دقیقه ۳۵ درصد می‌باشد؛ اما در دبی ۰/۳ لیتر بر دقیقه و غلظت ۵۰، ۳۹ درصد است که نشان می‌دهد با کاهش نرخ جریان ورودی، کارایی فتوکاتالیست‌ها افزایش یافته است.

بحث

سطح کاتالیزوری مهم‌ترین عامل فعالیت فتوکاتالیست است. نتایج حاصل از آزمون BET نشان داد که پس از آزمون، نانوذره بر بستر مساحت سطح ویژه کاهش یافت. گزارش شده است که مساحت سطحی زیاد، تنها یکی از عوامل مؤثر بر افزایش کارایی یک جاذب در جذب آلاینده است و وجود خاصیت تخریب آلاینده آلی در دی‌اکسید تیتانیوم، عاملی برای میزان کاهش سطح بستر طی تثبیت نانوذرات می‌باشد [۱۵]. در مطالعه اصیلان و همکاران با استفاده از نانوکامپوزیت ZSM-5/ TiO_2 به حذف فتوکاتالیستی تولوئن پرداخته شد. در این مطالعه مساحت سطح ویژه از $356/4$ به $332/5$ متر مربع بر گرم کاهش یافت [۱۶]. در پژوهش حاضر با توجه به نتایج حاصل از آزمون EDS نمونه ZSM-5/ TiO_2 ، درصد وزنی تیتانیوم دی‌اکسید ۴/۳۵ درصد به دست آمد. همچنین با مقایسه نمودارهای آزمون XRD در شکل ۳ مربوط به زئولیت ZSM-5 و ZSM-5/ TiO_2 ، پیک مربوط به نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید قابل تشخیص است که نشان‌دهنده بارگذاری موفقیت‌آمیز نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید بر روی زئولیت ZSM-5 می‌باشد. نتایج حاصل از تصاویر FESEM نیز این بارگذاری را تأیید می‌کنند. در این مطالعه نانوذرات TiO_2 با نسبت ۵ درصد وزنی بررسی شدند و زئولیت ZSM-5 تثبیت گردید که این مقدار بارگذاری با توجه به مطالعات انجام‌شده قابل قبول می‌باشد [۱۷، ۱۴]. در این راستا، چن و همکاران مقدار ۵ درصد را میزان بهینه فلز فعال در کاتالیست جهت حذف تری‌کلرواتیلن توسط کاتالیست دانسته‌اند [۱۷] همچنین در پژوهشی که توسط رنگ‌کوی و همکاران انجام شد، میزان بهینه اکسید روی تثبیت‌شده بر روی زئولیت اصلاح‌شده در حذف فتوکاتالیستی استایرن در سه درصد وزنی (۳، ۵ و ۱۰) معادل ۵

REFERENCES

- Cooper CD, Alley FC. Air pollution control: a design approach. New York: Waveland Press; 2010.
- Khan FI, Ghoshal AK. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *J Loss Prev Proc Ind*. 2000;13(6):527-45. DOI: 10.1016/S0950-4230(00)00007-3
- Domeño C, Rodríguez-Lafuente A, Martos JM, Bilbao R, Nerín C. VOC removal and deodorization of effluent gases from an industrial plant by photo-oxidation, chemical oxidation, and ozonization. *Environ Sci Technol*. 2010;44(7):2585-91. PMID: 20192167 DOI: 10.1021/es902735g
- Health Division of Physical Sciences. NIOSH, Manual of Analytical Methods. US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety

- and Health, Division of Physical Sciences and Engineering; 1994.
5. Gariazzo C, Pelliccioni A, Di Filippo P, Sallusti F, Cecinato A. Monitoring and analysis of volatile organic compounds around an oil refinery. *Water Air Soil Pollut.* 2005;**167**(1-4):17-38.
 6. Thiruvengkatchari R, Vigneswaran S, Moon IS. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (Journal Review). *Korean J Chem Eng.* 2008;**25**(1):64-72.
 7. Benoit-Marquié F, Wilkenhöner U, Simon V, Braun AM, Oliveros E, Maurette MT. VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO₂ photocatalyst: Part I: 1-butanol and 1-butylamine. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2000;**132**(3):225-32. DOI: [10.1016/S1010-6030\(00\)00196-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00196-9)
 8. Mohamed RM, McKinney DL, Sigmund WM. Enhanced nanocatalysts. *Mater Sci Eng Rep.* 2012;**73**(1):1-13. DOI: [10.1016/j.mser.2011.09.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2011.09.001)
 9. Cho SP, Hong SC, Hong SI. Photocatalytic degradation of the landfill leachate containing refractory matters and nitrogen compounds. *Appl Catalysis B Environ.* 2002;**39**(2):125-33. DOI: [10.1016/S0926-3373\(02\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00079-6)
 10. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev.* 1995;**95**(1):69-96. DOI: [10.1021/cr00033a004](https://doi.org/10.1021/cr00033a004)
 11. Wu WQ, Xu YF, Rao HS, Su CY, Kuang DB. Multistack integration of three-dimensional hyperbranched anatase titania architectures for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc.* 2014;**136**(17):6437-45. PMID: [24725076](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24725076/) DOI: [10.1021/ja5015635](https://doi.org/10.1021/ja5015635)
 12. Nezamzadeh-Ejehieh A, Khorsandi S. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nanoclinoptilolite zeolite. *J Ind Eng Chem.* 2014;**20**(3):937-46. DOI: [10.1016/j.jiec.2013.06.026](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.026)
 13. Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH. Atlas of zeolite framework types. New York: Elsevier; 2007.
 14. Nakhaeipour M, Shojae FA, Najarian F, Safinezhad M, Irvani H. Determining the efficiency of zsm5-zeolite impregnated with nanoparticles of titanium dioxide in the photocatalytic removal of styrene vapors. *J Occupat Hyg Eng.* 2017;**3**(4):61-7. DOI: [10.21859/johe-03048](https://doi.org/10.21859/johe-03048)
 15. Zhu YP, Li M, Liu YL, Ren TZ, Yuan ZY. Carbon-doped ZnO hybridized homogeneously with graphitic carbon nitride nanocomposites for photocatalysis. *J Phys Chem C.* 2014;**118**(20):10963-71. DOI: [10.1021/jp502677h](https://doi.org/10.1021/jp502677h)
 16. Asilian Mahabady H, Khavanin A, Aresoomandan S. Efficiency evaluation of the photocatalytic removal of toluene vapour by titanium dioxide nanoparticles immobilized on ZSM-5 zeolite. *Iran Occupat Health.* 2018;**15**(1):17-25. [Persian]
 17. Chen JC, Tang CT. Preparation and application of granular ZnO/Al₂O₃ catalyst for the removal of hazardous trichloroethylene. *J Hazard Mater.* 2007;**142**(1-2):88-96. PMID: [16949739](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16949739/) DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.07.061](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.061)
 18. Rangkooy HA, Pour MN, Dehaghi BF. Efficiency evaluation of the photocatalytic degradation of zinc oxide nanoparticles immobilized on modified zeolites in the removal of styrene vapor from air. *Korean J Chem Eng.* 2017;**34**(12):3142-9. DOI: [10.1007/s11814-017-0174-2](https://doi.org/10.1007/s11814-017-0174-2)
 19. Khoopaie AR, Jafari AJ, Khavanin A, Rezaee A, Rangkooy HA. A study on photocatalytic removal of formaldehyde from air using zno nanoparticles immobilized on bone char. *J Qum Univ Med Sci.* 2013;**7**(2):27-34. [Persian]
 20. Rezaee A, Khavanin A, Saraf Mamoori R, Hajizadeh E. Elimination of toluene by application of ultraviolet irradiation on TiO₂ nano particles photocatalyst. *J Mil Med.* 2007;**9**(3):217-22. [Persian]
 21. Chao CY, Kwong CW, Hui KS. Potential use of a combined ozone and zeolite system for gaseous toluene elimination. *J Hazard Mater.* 2007;**143**(1-2):118-27. PMID: [17030416](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17030416/) DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.08.077](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.077)