



Research Paper

Efficiency Evaluation of Organic-Metal Nanostructures in Photodegradation of Ethylbenzene from Air Stream

Amir Mohammad Kalantari¹, Azita Behbahania^{2*} and Farideh Atabi³

¹M.Sc. Student, Department of Environment Engineering, Faculty of Environment and Natural Resource, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

²Assist. Professor, Department of Environment, Faculty of Agriculture and base science, Islamic Azad University, Roudehen Branch, Roudehen, Iran

³Assoc. Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment and Natural Resource, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Article information

Received: May 21, 2022

Revised: November 05, 2022

Accepted: November 05, 2022

Keywords:

Light Source

Nanostructure

Photodegradation

Volatile Organic Compounds

*Corresponding author:

behbahani@riau.ac.ir



Abstract

By using photocatalytic processes, it is possible to reduce volatile organic compounds in the air under special conditions. The aim of this study was to evaluate the efficiency of the photocatalytic process in the presence of organic-metallic nanostructures model $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$ in reducing ethylbenzene concentration. The concentration of 150-300 ppm and the amount of deposited catalyst (1-3 g/m^2) were studied. By increasing the airflow rate contaminated with ethylbenzene, the efficiency of the process decreased from 79% at 0.5 l/min to 41% at the flow rate of 3 l/min. By increasing the amount of catalyst coated on the reactor wall, the efficiency of the process increased from 65% at a dosage of 0.5 g/m^2 to 86% at a dosage of 3 g/m^2 . By increasing the amount of input concentration. Of ethylbenzene, the efficiency of the process decreased from 94% at a concentration of 150 ppm to 55% at a concentration of 300 ppm. The optimal process conditions were determined at a flow rate of 0.5 l/m, the concentration of ethylbenzene, 150 ppm, and the amount of catalyst, 3.0 g/m^2 . The presence of different light sources including UV A, C, and visible light could reduce the initial concentration of ethylbenzene by 94, 95, and 67% respectively.

© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Introduction

The most important volatile organic compounds are compounds (BTEX). These compounds include benzene, toluene, xylene, and ethylbenzene isomers, which are monoaromatic hydrocarbons. Ethylbenzene is an organic compound with the formula (C_8H_{10}). This highly flammable compound is a colorless liquid with a gasoline-like odor and an aromatic

hydrocarbon that is used extensively in the petrochemical industry in the production of styrene, a plastic material. Ethyl benzene is also used in the manufacture of chemicals in fuel and as a solvent in ink, rubber adhesive, and paint. The toxicity of ethylbenzene, with LD_{50} , is about 4 g/kg of body weight. There is a possibility of toxicity and cancer when exposed to high concentrations for a long time. Eye and throat



sensitivity can occur when a person is exposed to a high concentration of ethylbenzene in the air. High levels of ethylbenzene can cause headaches, dizziness, and nausea. The use of the photocatalytic process for various reasons, including an environmentally friendly process due to the non-use of hazardous chemicals and the non-creation of residues of consumable compounds, the non-production of hazardous waste, and the complete mineralization process of organic compounds and the production of final mineral products such as water and Carbon dioxide is considered. The aim of this research is to evaluate the efficiency of the photocatalytic process in the presence of organic-metallic nanostructures model $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$ by designing and using an advanced oxidation system to reduce the concentration of ethylbenzene from polluted air.

Material and Methods

The design of the experimental stages was done using the one-factor-at-time (OFAT) method. The number of samples was determined by considering 3 influencing parameters: initial ethylbenzene concentration, inlet flow rate and catalyst concentration. To design and build the reactor, a Plexiglas photochemical reactor has been used. The dimensions of this reactor were $25 \times 35 \times 35$ cm and equipped with an ultraviolet ray lamp in the A range and wavelength of 385 nm with a power of 16 (Philips-F77T12). Two fans were used to create turbulence and regulate temperature. Standard 1501 introduced by NIOSH was used to determine the concentration of ethylbenzene. Air sampling was done by a sampling pump (SKC Company, Model 222-3). Sampling was done by a solid absorbent tube (activated carbon from coconut shell, Model 63 BD) connected to the pump. It should be noted that the catalyst was purchased commercially. The samples were extracted with 1 ml of carbon disulfide (Merck, Germany) and the samples were analyzed using a gas chromatography device equipped with an ion flame detector (GC-FID, 2 Varian 3800). Ethylbenzene standard solution (Merck, Germany) and practical standard solutions with specific concentrations were made from the original ethylbenzene standard solution. GC device was set to measure ethylbenzene. To prepare the standard curve of ethylbenzene, after preparing the gas chromatograph device, 1 μl of each of the applied standards was taken and injected into the device by a syringe. According to the area under

the peak and the concentration of the sample, the calibration standard curve was drawn.

Results

The effect of different airflow rates on the efficiency of the photocatalytic process, air containing ethylbenzene entered the reactor with a high flow rate of 0.5, 1, 2, and 3 l/min. Ethylbenzene concentration and catalyst dosage was considered constant at 250 ppm and 1 g/m^2 respectively. Based on the results, with the increase in the airflow rate contaminated with ethylbenzene, the efficiency of the process decreased from 79% in 0.5 dl/min to 41% in 3 dl/min. The main factor in reducing the photocatalytic efficiency of ethylbenzene is reducing the retention time in the system and in turn, reducing the opportunity to oxidize the pollutant by the direct and indirect oxidation process. Therefore, 0.5 l/min, the appropriate flow rate, was chosen to reduce the concentration of ethylbenzene, and this flow rate was used in the rest of the experiment. With the increase in flow rate from 0.5 to 3 l/min, the pollutant retention time decreased from 45 to 16 s. To investigate the effect of different amounts of the catalyst: 0.5, 1, 2, and 3 g/m^2 were coated inside the reaction reactor. At this stage, the flow rate of polluted air flow was 0.5 l/min and the concentration of ethylbenzene used at 250 ppm was considered constant. The results showed that by increasing the amount of catalyst placed on the reactor wall, the efficiency of the process increased from 65% in the flow rate of 0.5 g/m^2 to 86% in the amount of 3 g/m^2 . The main factor for increasing the efficiency of the photocatalytic process was increasing the photochemical reaction sites in the system and increasing the opportunity to oxidize the pollutant by direct oxidation process (by photolysis process) and indirect oxidation (by radicals and electron-holes). The amount of catalyst 3 g/m^2 was selected as the appropriate amount to reduce the concentration of ethylbenzene, and this amount was used in the rest of the experiments. To investigate the effect of different concentrations of ethylbenzene on the efficiency of the photocatalytic process, 150, 200, 250, and 300 ppm of ethylbenzene concentration were injected into the reaction reactor. The flow rate of polluted air was considered to be 0.5 l/min and the amount of catalyst was used 3 g/m^2 . Based on the results, increase in the concentration of ethylbenzene entering the reactor, the efficiency of the process decreased from 94% at 150 ppm to

55% at 300 ppm. The main factor in reducing the efficiency of the photocatalytic process in removing ethylbenzene by increasing its concentration was increasing the number of pollutant molecules in the environment for photochemical reactions in the system and reducing the opportunity to oxidize the pollutant by direct oxidation (by photolysis) and indirect oxidation (by radicals and electron-holes). Therefore, the concentration of 150 ppm was chosen as the appropriate value for reducing the concentration of ethylbenzene. The efficiency of the photocatalytic process was the highest when the concentration of ethylbenzene, catalyst dose, and flow rate are 150 ppm, 3 g/m², and 0.5 l/min, respectively. The efficiency of the process under these conditions was 94%. Considering this efficiency, the concentration of ethylbenzene exit from the system was 9 ppm.

Conclusions

In this research work, the photodegradation efficiency of nanostructure in the removal of ethylbenzene, as a model VOC, was evaluated and the main results of this research are as follows:

1. The highest photodegradation efficiency of ethylbenzene (94%) was achieved at a flow rate of 0.5 l/min, ethylbenzene concentration of 150 ppm, and nanostructure amount of 3 g/m².
2. the effluent concentration of ethylbenzene was reduced to 9 ppm.
3. Under UV-A, UV-C, and visible light illumination, the ethylbenzene was reduced by 94, 95, and 67% respectively.

Acknowledgment

The authors would like to express their thanks and appreciation to the officials of Paya Pardaz Mohit Company for their help in reactor construction, start-up, operation, and pollutant measurement.

Data Availability

The data used in this research are presented in the text.

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

ارزیابی کارایی نانوساختارهای آلی-فلزی جهت تجزیه نوری اتیل بنزن از جریان هوا

امیرمحمد کلانتری^۱، آزیتا بهبهانی نیا^{۲*} و فریده عتابی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست و منابع طبیعی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران
^۲ استادیار، گروه محیط‌زیست واحد رودهن، دانشکده کشاورزی و علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، رودهن، ایران
^۳ دانشیار، گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده محیط‌زیست و منابع طبیعی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۰۲/۳۱]

تاریخ بازنگری: [۱۴۰۱/۰۸/۱۴]

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۱/۰۸/۱۴]

واژه‌های کلیدی:

ترکیبات آلی فرار

تجزیه نوری

منبع نور

نانوساختار

*نویسنده مسئول:

behbahani@riau.ac.ir

با استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیستی می‌توان در شرایط ویژه ترکیبات آلی فرار در هوا را کاهش داد. هدف از این مطالعه، ارزیابی کارایی فرایند فوتوکاتالیستی در حضور نانوساختارهای آلی-فلزی مدل $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{NH}_2\text{-MIL125(Ti)}$ در کاهش غلظت اتیل‌بنزن بود. پارامترهای دبی جریان هوا (0.5-3 l/m)، اتیل بنزن با غلظت 150-300 ppm و مقدار کاتالیست نشانده شده ($1-3 \text{ g/m}^2$) مورد مطالعه قرار گرفت. با افزایش دبی جریان هوای آلوده به اتیل‌بنزن، کارایی فرایند از ۷۹٪ در دبی ۰/۵ l/min به ۴۱٪ در دبی ۳ l/min کاهش پیدا کرد. با افزایش مقدار کاتالیست نشانده شده بر دیواره راکتور، کارایی فرایند از ۶۵٪ در دز $0/5 \text{ g/m}^2$ به ۸۶٪ در دز 3 g/m^2 افزایش یافت. با افزایش مقدار غلظت ورودی اتیل‌بنزن به داخل راکتور، کارایی فرایند از ۹۴٪ در غلظت ۱۵۰ ppm به ۵۵٪ در مقدار ۳۰۰ ppm کاهش یافت. شرایط بهینه فرایند در دبی ۰/۵ l/m، غلظت اتیل‌بنزن برابر ۱۵۰ ppm و مقدار کاتالیست 3 g/m^2 تعیین شد. در حضور منابع مختلف نوری که شامل پرتو ماورابنفش A، C و نور مرئی است، می‌توان به ترتیب ۹۴، ۹۵ و ۶۷٪ از غلظت اولیه اتیل بنزن را کاهش داد.

۱- مقدمه

بنزین و هیدروکربنی آروماتیک است که در صنعت پتروشیمی در تولید استایرن، یک ماده پلاستیکی به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای استفاده می‌شود (Baysal et al. 2021). اتیل بنزن همچنین در ساخت مواد شیمیایی در سوخت و به‌عنوان حلال در جوهر، چسب لاستیک و رنگ استفاده

مهم‌ترین ترکیبات آلی فرار، ترکیبات (BTEX) می‌باشند. این ترکیبات شامل بنزن، تولوئن، ایزومرهای زایلن و اتیل بنزن هستند که جز هیدروکربن‌های مونوآروماتیک می‌باشند. اتیل بنزن یک ترکیب آلی با فرمول (C_8H_{10}) است. این ترکیب بسیار قابل اشتعال، مایع بی‌رنگ با بوی شبیه به



حذف تولوئن در حضور ZIF-8-coated CdS popcorn-like پرداختند. کارایی فرایند فوتوکاتالیستی پس از پنج چرخه فوتوکاتالیستی، CdS با پوشش ZIF-8 در ۸۱/۴۴٪ باقی ماند. در روند تخریب فوتوکاتالیستی، بازده تخریب تحت تأثیر سرعت جریان، رطوبت نسبی و غلظت اولیه قرار گرفت. در میان این عوامل، رطوبت نسبی نقش مهمی داشت زیرا تولوئن به راحتی توسط رادیکال‌های هیدروکسید، اکسید می‌شود. (Zhang et al. 2021). در پژوهش دیگری جهت حذف تولوئن توسط فوتولیز و ازناسیون کاتالیزوری بر روی بستر Mn-xCe/ZSM-5، ZSM-5 به‌عنوان کاتالیست، نتایج نشان داد که کاتالیزور Mn-xCe/ZSM-5 به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای راندمان تخریب کاتالیزوری را برای گاز تولوئن تا ۹۳٪ افزایش داده است (Shu et al., 2019). نتایج مطالعه‌ای جهت تصفیه و حذف ترکیبات آلی فرار به‌وسیله پلاسما سرد در مقیاس آزمایشگاهی، نشان داد غلظت‌های مختلف مقدار راندمان بهینه برای تصفیه و حذف هیدروکربن‌های بنزن با غلظت ۶۰ ppm، تولوئن با غلظت 320 ppm و زایلن با غلظت 160 ppm با ضریب اطمینان ۹۵٪ به‌ترتیب برابر با ۴۹/۰۱، ۵۵/۱۱۷ و ۷۱/۵۷٪ به‌دست آمد. با توجه به نتایج آزمایش‌ها هر چه زمان ماند، ولتاژ و دمای آلاینده‌ها در محدوده‌های مشخص شده در راکتور پلاسما بیش‌تر باشد زمان کافی برای برهمکنش شیمیایی، میزان انرژی وارد شده، تصادم و برخورد بین اجزای پلاسما به علت انرژی جنبشی بالا، بیش‌تر می‌باشد (Yarahmadi et al. 2018). ترکیبات هیبریدی MOFs^۱ ترکیبات فلزی-آلی یا فلزی-غیرفلزی هستند که به پلیمرهای همگن متخلخل شناخته می‌شوند. MOFs شامل گره‌های حاوی فلز^۲ که به‌عنوان واحدهای ساختمان ثانویه^۳ و لینکرهای آلی می‌باشند (Feng et al. 2019). در MOFs واحدهای آلی و غیر آلی با ساختار همگن به هم متصل می‌شوند (Dey et al. 2014).

واحدهای غیر آلی، یون‌های فلزی هستند و واحدهای آلی (به‌عنوان لینک کننده‌ها یا پل‌های لیگاندی) گروه دی، تریا لیگاندهای آلی تترادنتات مانند کربوکسیلات یا سایر آنیون-های آلی (فسفونات، سولفانات و ترکیبات هتروسایکلیک) هستند (Dey et al. 2014). برخی خصوصیات MOFs

می‌شود. سمیت اتیل بنزن، با LD₅₀ در حدود ۴ g/kg از وزن بدن است (Saeedi et al. 2015). احتمال سمیت و سرطان در معرض غلظت بالا در طولانی‌مدت وجود دارد. در چشم و گلو حساسیت می‌تواند رخ دهد زمانی که فرد در معرض غلظت بالای اتیل بنزن در هوا قرار گیرد. سطح بالای اتیل بنزن می‌تواند باعث سردرد، سرگیجه و تهوع شود (Guo and Gao 2021). راهبرد کنترل آلاینده‌های هوا از منابع ثابت مانند صنایع شامل فرایندهای مختلفی می‌باشد. فیلتراسیون مکانیکی، فیلتراسیون الکترواستاتیکی، فرایند جذب سطحی، ازناسیون، فرایند فوتولیز با امواج ماورابنفش، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی، بیوفیلتراسیون، پلاسما سرد یا پلاسما غیرحرارتی، جداسازهای غشایی از جمله روش‌های ارائه شده در کنترل آلاینده‌ها می‌باشند (Chen 2019). روش‌های یاد شده، دارای معایب و نقص‌هایی مانند هزینه بالا، تولید مواد حد واسط و نهایی خطرناک، کارایی پایین هستند که کاربرد آنها را با محدودیت مواجهه کرده است (Shu et al. 2019). فرایند فوتوکاتالیستی براساس فعال-سازی نیمه‌رسانا به‌وسیله نورخورشید یا پرتو ماورابنفش است. یک نیمه‌هادی در اثر برانگیخته شدن توسط نور UV باندهای والانس و هدایت در سطح کاتالیست ایجاد خواهد کرد که ناحیه بین آنها باند گپ نامیده می‌شود. بر اساس فعل و انفعالات صورت گرفته، رادیکال‌های آزاد مختلف مانند هیدروکسیل و سوپراکسید و همچنین الکترون-حفره‌های تشکیل شده و باعث تخریب ترکیبات آلی می‌گردد (Sági et al. 2014). فرایند فوتوکاتالیستی در ابتدا، در اثر تجزیه مولکول‌های آب تحت امواج نور در محدوده ۲۵۴ nm (UV-C) به‌وسیله کاتالیست تیتانیم دی‌اکسید معرفی شد. در فرایند فوتوکاتالیستی، سه عامل مهم در تجزیه اکسیداسیون آلاینده‌های آلی نقش دارد که شامل سطح کاتالیست حساس به پرتو نور فرابنفش و منبع انرژی تولید کننده فوتون‌های پرنرژی و عامل اکسید کننده آلاینده‌ها هستند (Trovo et al. 2009). استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی به دلایل مختلف از جمله فرایندی دوستدار محیط‌زیست به دلیل عدم استفاده از مواد شیمیایی خطرناک و عدم ایجاد باقی مانده ترکیبات مصرفی، عدم تولید زائدات خطرناک و انجام کامل فرایند معدنی‌سازی ترکیبات آلی و تولید محصولات نهایی معدنی مانند آب و کربن دی‌اکسید مورد توجه قرار گرفته است (Moradi et al. 2019). در پژوهشی محققان با بررسی کارایی فرایند فوتوکاتالیستی در

¹Metal-Organic Framework

²Nodes

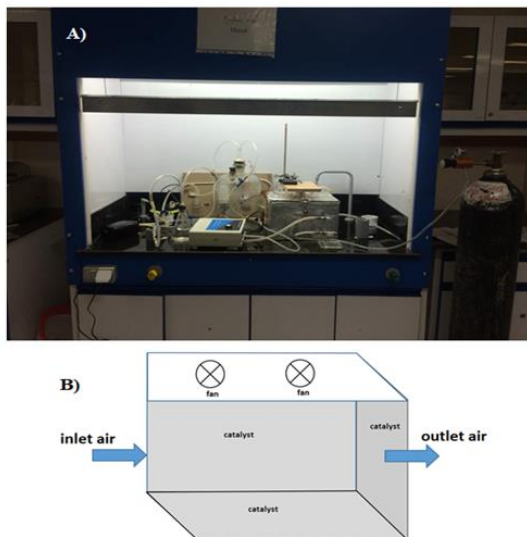
³SBU

استفاده از یک سیستم اکسیداسیون پیشرفته در کاهش غلظت اتیل بنزن از هوای آلوده بود.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد شیمیایی

در این پژوهش طراحی مراحل آزمایش، با استفاده از روش ثابت نگه داشتن یک فاکتور در یک زمان (OFAT)^۱ انجام شد. بر اساس این روش، با در نظر گرفتن سه پارامتر تأثیرگذار غلظت اولیه اتیل بنزن، دبی جریان ورودی، و غلظت کاتالیست، تعداد نمونه‌ها تعیین شد. جهت طراحی و ساخت راکتور، از یک راکتور فوتوشیمیایی از جنس پلگسی گلاس استفاده شد. ابعاد این راکتور $25 \times 25 \times 35$ cm و مجهز به یک لامپ اشعه ماورابنفش در محدوده A و طول موج nm ۳۸۵ با توان ۱۶ w (Philips-F77T12) در نظر گرفته شد (شکل ۲).



شکل ۱- نمایی از راکتور و پایلوت مورد مطالعه الف) تصویر واقعی (ب) تصویر شماتیک

Fig. 1 Reactor and pilot A: Actual imagine B: Schematic imagine

سه نوع منبع نوری را در شرایط بهینه، جهت تعیین تأثیر نوع منبع نوری مورد بررسی قرار داده شد. از لامپ ساطع کننده اشعه ماورابنفش در طول موج nm ۲۵۴ ، ۳۸۵ و لامپ ساطع کننده نور مریبی استفاده شد. از دو فن جهت ایجاد جریان توربولانس و تنظیم دما استفاده شد. برای تعیین غلظت اتیل بنزن از استاندارد ۱۵۰۱ که توسط NIOSH معرفی شده است، استفاده شد (Tajik et al. 2017).

عبارت است از سنتز آسان و ساده، سطح ویژه مؤثر بالا و تخلخل‌های تونلی شکل، دارا بودن محل‌های غیراشباع همگن و توانایی تولید گونه‌های خاص و فعال بدون تغییر در ترکیب چارچوب و توپولوژی ترکیب (Ren et al. 2011). خصوصیات MOFs برای رسیدن به هدف و کارایی بالا به صورت سیستماتیک یا غیر سیستماتیک در سازه و گروه-های عاملی کنترل می‌شود. به عنوان مثال مساحت سطح، سایز یا شکل را می‌توان با تغییر وابستگی ترکیب فلزی و خصوصیات لینک کننده‌های آلی ترکیب کرد (Yang et al. 2016). یکی از MOFs که در طی چند سال گذشته بیشتر مورد توجه بوده، $(\text{BiOI}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti}))$ است، این گونه MOFs دارای فعالیت فوتوکاتالیستی مناسب در فرایندهای فوتوکاتالیستی است. در این MOFs، ترکیب (Bi_2S_3) به عنوان ماده میزبان آمورف برای بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی اضافه شده است که چرخه‌های باز تولید کننده ایجاد کند تا انتقال کارایی جفت الکترون/حفره القایی عکس را حفظ نماید. اگرچه خود نانوذره Bi_2S_3 به دلیل نرخ بالای بازسازی حامل بارهای مثبت و منفی، فعالیت فوتوکاتالیستی ناچیزی را نشان می‌دهد (Li et al. 2018). فقط با استفاده مناسب از باند هدایت، نقش خود را به عنوان کاتالیزور مشترک برای انتقال الکترون‌های تولید شده از الکترون تولید شده در $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ تحقق می‌بخشد (Lv et al. 2018). نوآوری این مطالعه استفاده از ساختارهای MOFs مدل $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{NH}_2\text{-MIL125}(\text{Ti})$ می‌باشد که دارای خاصیت جذب و فوتوکاتالیستی در محدوده ماورابنفش A و مرئی است. این کامپوزیت باعث می‌شود که فعل و انفعالات فوتوکاتالیستی در طول موج بلندتری (محدوده A و مرئی) فعال شوند. نیمه‌رسانا‌های فوتوکاتالیستی کلاسیک مانند تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید به تنهایی دارای باند گپ بلندی هست که جهت فعال‌سازی آن و آزاد شدن الکترون فعال نیازمند استفاده از امواج ماورابنفش در محدود C می‌باشد که دارای چند ایراد مانند مصرف انرژی بالا، و خطرات است اما با سنتز MOFs مدل $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{NH}_2\text{-MIL125}(\text{Ti})$ ، این باند گپ کوتاه شده و امواج ماورابنفش محدوده A و مرئی نیز توانایی فعال‌سازی را خواهد داشت. این پژوهش برای حذف اتیل-بنزن به روش فوتوکاتالیستی $\text{Bi}_2\text{S}_3@\text{NH}_2\text{-MOFs}$ MIL125(Ti) انجام شد. هدف این پژوهش، طراحی و

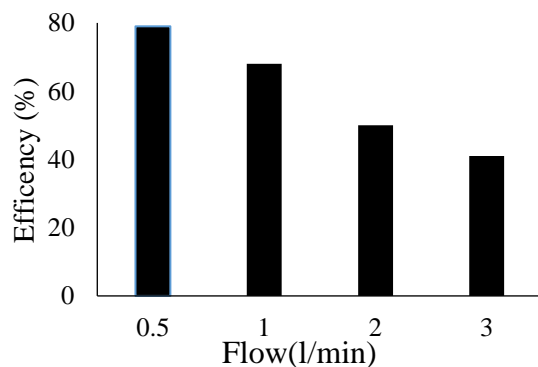
¹One-factor-at-time

که، W : غلظت آنالیت، V : حجم هوا (l)، V_f : حجم نهایی نمونه، V_a : حجم نمونه هوا، R : مقدار قرائت شده توسط دستگاه، و MW جرم مولکولی هستند.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- اثر دبی جریان

جهت بررسی تأثیر دبی های مختلف جریان هوای آلوده بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی، هوای حاوی اتیل بنزن با دبی های ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ l/min وارد راکتور گردید. غلظت اتیل بنزن و دوز کاتالیست مورد استفاده به ترتیب در مقادیر ppm ۲۵۰ و 1 g/m^2 ثابت در نظر گرفته شدند. نتایج این بخش در شکل (۳) نمایش داده شده است. بر اساس نتایج نشان داده شده در شکل (۳) مشخص شد که با افزایش دبی جریان هوای آلوده به اتیل بنزن، کارایی فرایند کاهش پیدا نمود و از ۷۹٪ در دبی ۰/۵ l/min به ۴۱٪ در دبی ۳ l/min کاهش پیدا کرد. اصلی ترین عامل کاهش کارایی فرایند فوتوکاتالیستی در حذف اتیل بنزن، کاهش زمان ماند در سیستم و کاهش فرصت انجام اکسیداسیون آلاینده توسط فرایند اکسیداسیون مستقیم (توسط فرایند فوتولیز) و اکسیداسیون غیرمستقیم (توسط رادیکال ها و الکترون-حفره ها) می باشد. بنابراین دبی ۰/۵ lit/min، دبی مناسب در کاهش غلظت اتیل بنزن انتخاب شد و در ادامه آزمایش، از این دبی استفاده شد.



شکل ۳- اثر دبی جریان هوای آلوده بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی

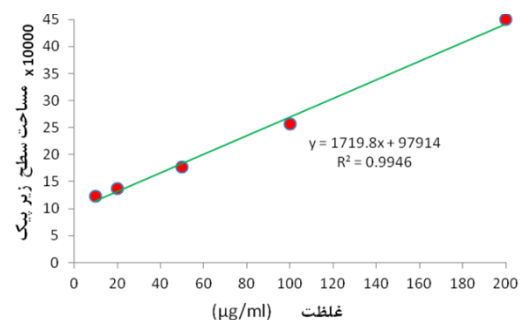
Fig. 3 The effect of polluted air flow rate on photocatalytic process efficiency

در این پژوهش، با در نظر گرفتن حجم راکتور با افزایش دبی از ۰/۵ تا ۳ l/min زمان ماند آلاینده از ۴۵ به ۱۶ s کاهش پیدا کرد. نتایج پژوهشی جهت کاهش تولوئن به روش فوتوکاتالیستی نشان داد، راندمان حذف در دبی های بالا کاهش می یابد (Liu et al. 2011). همچنین نتایج

نمونه برداری از هوا با استفاده از پمپ نمونه برداری (ساخت شرکت SKC مدل 22-3) صورت پذیرفت. با استفاده از لوله جاذب جامد (زغال فعال از پوست نارگیل، مدل 63 BD) متصل به پمپ نمونه برداری انجام شد. لازم به ذکر است که کاتالیست مورد استفاده به صورت تجاری خریداری شد.

۳-۲- آنالیز نمونه‌ها

استخراج نمونه‌ها با ۱ ml کربن دی سولفید (ساخت شرکت مرک آلمان) با درجه خلوص ۹۹/۹٪ انجام شد و آنالیز نمونه‌ها به وسیله دستگاه گاز کروماتوگرافی مجهز به آشکارساز شعله‌ای یونی (GC-FID, 2 Varian 3800) انجام شد. محلول استاندارد اتیل بنزن (ساخت شرکت مرک آلمان) با درجه خلوص ۹۹/۵٪ و محلول‌های استاندارد کاربردی با غلظت‌های مشخص از محلول استاندارد اصلی اتیل بنزن ساخته شد. سپس دستگاه GC برای سنجش اتیل بنزن، تنظیم شد. به منظور تهیه منحنی استاندارد اتیل بنزن بعد از آماده نمودن دستگاه گاز کروماتوگراف به کمک سرنگ مقدار ۱ μl از هر کدام از استانداردهای کاربردی برداشته و به دستگاه تزریق گردید. سپس با توجه به مساحت سطح زیر پیک و غلظت نمونه، منحنی استاندارد کالیبراسیون ترسیم گردید. در زیر نمودار منحنی استاندارد برای اتیل بنزن آورده شده است (شکل ۲). تأثیر دبی های مختلف جریان هوای آلوده، مقادیر مختلف کاتالیست و غلظت اتیل بنزن بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۲- منحنی استاندارد اتیل بنزن

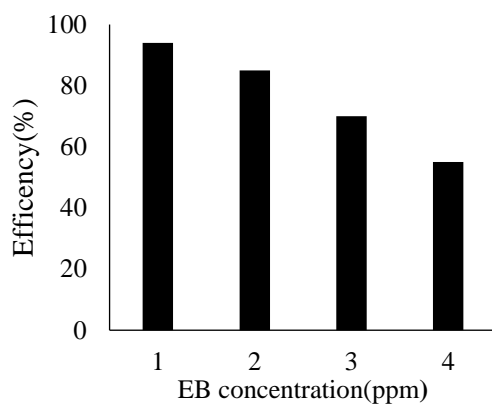
Fig. 2 standard curve of ethylbenzene

از رابطه (۱) جهت تعیین میزان غلظت اتیل بنزن بر حسب $\mu\text{g/l}$ استفاده شد (Guo and Gao 2021).

$$C = \frac{W}{V} = \frac{(V_f) \times (R)}{V_a} \times \frac{22.4}{MW} \quad (1)$$

۳-۳- اثر غلظت اتیل بنزن

جهت بررسی تأثیر مقادیر مختلف غلظت اتیل بنزن بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی، مقادیر ۲۰۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ ppm از غلظت اتیل بنزن به راکتور واکنش تزریق گردید. در این مرحله دبی جریان هوای آلوده ۰/۵ l/min و مقدار کاتالیست مورد استفاده در مقادیر 3 g/m^2 در نظر گرفته شدند. نتایج این بخش در شکل (۵) نمایش داده شده است. بر اساس نتایج، مشخص شد که با افزایش مقدار غلظت ورودی اتیل بنزن به داخل راکتور، کارایی فرایند کاهش پیدا می‌کند و از ۹۴٪ در غلظت ۱۵۰ ppm به ۵۵٪ در مقدار ۳۰۰ ppm می‌رسد.



شکل ۵- اثر غلظت اتیل بنزن ورودی به راکتور بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی

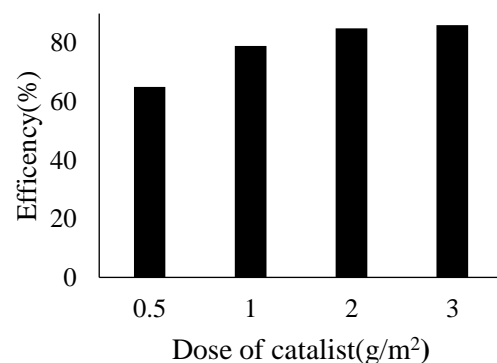
Fig. 5 The effect of the concentration of ethylbenzene entering the reactor on the efficiency of the photocatalytic process

اصلی‌ترین عامل کاهش کارایی فرایند فوتوکاتالیستی در حذف اتیل بنزن با افزایش مقدار این آلاینده، افزایش تعداد مولکول‌های آلاینده در محیط انجام واکنش فوتوشیمیایی در سیستم و کاهش فرصت انجام اکسیداسیون آلاینده توسط فرایند اکسیداسیون مستقیم (توسط فرایند فوتولیز) و اکسیداسیون غیرمستقیم (توسط رادیکال‌ها و الکترون-حفره‌ها) می‌باشد. بنابراین، غلظت ۱۵۰ ppm به‌عنوان مقدار مناسب در کاهش غلظت اتیل بنزن انتخاب شد. کارایی فرایند فوتوکاتالیستی، هنگامی که غلظت اتیل بنزن، دوز کاتالیست و دبی جریان به ترتیب ۱۵۰ ppm، 3 g/m^2 و ۰/۵ l/min است، بالاترین میزان (۹۴٪) بود. با در نظر گرفتن این راندمان، غلظت خروجی اتیل بنزن از سیستم، ۹ ppm است. کاهش راندمان با افزایش غلظت اتیل بنزن ورودی می‌تواند مربوط به افزایش مقدار مولکول‌های آلاینده در هر ستون در واحد زمان نسبت داد. بنابراین، نسبت

پژوهش دیگری با سنتز کاتالیست BiOBrxI1-x و استفاده در فرایند فوتوکاتالیستی در حذف اتیل بنزن نشان داد که کارایی فرایند با افزایش دبی جریان، کاهش پیدا می‌کند (Bian et al. 2021). در پژوهش حاضر نیز کارایی حذف در دبی‌های بالا کاهش نشان داد که احتمالاً دلیل آن می‌تواند به کوتاه بودن زمان تماس بین مولکول‌های تولوئن و سطح بستر کاتالیست باشد.

۳-۲- اثر مقدار کاتالیست

جهت بررسی تأثیر مقادیر مختلف کاتالیست بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی، مقادیر ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ g/m^2 از کاتالیست در داخل راکتور واکنش تعبیه گردید. در این مرحله دبی جریان هوای آلوده ۰/۵ l/min و غلظت اتیل بنزن مورد استفاده در مقادیر ۲۵۰ ppm ثابت در نظر گرفته شدند. نتایج این بخش در شکل (۳) نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل مشخص شد که با افزایش مقدار کاتالیست نشانده شده بر دیواره راکتور، کارایی فرایند افزایش پیدا می‌کند و از ۶۵٪ در دبی 0.5 g/m^2 به ۸۶٪ در مقدار 3 g/m^2 افزایش پیدا می‌کند. اصلی‌ترین عامل افزایش کارایی فرایند فوتوکاتالیستی در حذف اتیل بنزن با افزایش مقدار کاتالیست، افزایش محل‌های انجام واکنش فوتوشیمیایی در سیستم و افزایش فرصت انجام اکسیداسیون آلاینده توسط فرایند اکسیداسیون مستقیم (توسط فرایند فوتولیز) و اکسیداسیون غیرمستقیم (توسط رادیکال‌ها و الکترون-حفره‌ها) می‌باشد. در انتهای این بخش، مقدار کاتالیست 3 g/m^2 به‌عنوان مقدار مناسب در کاهش غلظت اتیل بنزن انتخاب شد و در ادامه آزمایش، از این مقدار استفاده شد.

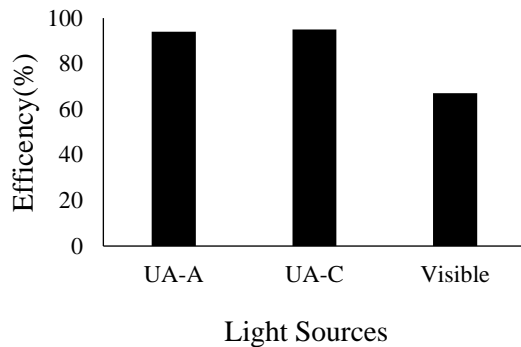


شکل ۴- تأثیر مقدار کاتالیست نشانده شده در راکتور بر کارایی فرایند فوتوکاتالیستی

Fig. 4 The effect of the amount of catalyst placed in the reactor on the efficiency of the photocatalytic process

۳-۴- اثر منبع نور

سه نوع منبع نوری در شرایط بهینه، جهت تعیین تاثیر نوع منبع نوری مورد بررسی قرار داده شد. از لامپ ساطع کننده اشعه ماورابنفش در طول موج ۲۵۴، ۳۸۵ و لامپ ساطع کننده نور مرئی استفاده شد. نتایج در شکل (۶) نمایش داده شده است.



شکل ۶- اثر منابع نور بر کارایی فرایند

Fig. 6 Effect of light sources on the process efficiency

افزایش کارایی فرایند با استفاده از امواج ماورابنفش با طول موج ۲۵۴ nm، به دلیل افزایش سهم فوتولیز توسط فوتون های پر انرژی تولید شده توسط لامپ با طول موج ۲۵۴ nm است. از سوی دیگر کاهش کارایی فرایند با استفاده از لامپ در محدوده نور مرئی به دلیل کاهش توان فوتولیز (اکسیداسیون مستقیم) توسط پرتوی نوری و همچنین کاهش توانایی برانگیخته کردن الکترون های آزاد در سطح الکترون می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، راندمان تجزیه نوری اتیل بنزن به وسیله نانساختارها در منابع مختلف نوری مورد بررسی قرار گرفت و اهم یافته ها به شرح زیر می باشد.

۱- تحت شرایط بهینه فرایند راندمان حذف ۹۴٪ اتیل بنزن در دبی ۰/۵ l/min، غلظت اتیل بنزن برابر ۱۵۰ ppm و مقدار کاتالیست ۳ g/m² اتفاق افتاد.

۲- غلظت اتیل بنزن در خروجی راکتور به ۹ ppm کاهش یافت.

۲- فرایند مورد مطالعه در حضور منابع مختلف نوری که شامل اشعه ماورابنفش A، C و نور مرئی بود، توانست به ترتیب ۹۴، ۹۵ و ۶۷٪ از غلظت اولیه اتیل بنزن را کاهش دهد.

سایت های فعال به تعداد مولکول های اتیل بنزن در غلظت ورودی بالاتر، کوچکتر شده و در نتیجه باعث اشباع سریع تر بستر کاتالیزور می شود (Kwong et al. 2008). اشباع شدن و بسته شدن سایت های فعال سطح کاتالیست ها، موجب کاهش تولید رادیکال هارادیکال های هیدروکسیل و دیگر گونه های فعال شده و در نتیجه راندمان کاهش اتیل بنزن را کاهش می دهد (Nath et al. 2014). نتایج پژوهشی در بررسی کارایی فرایند TiO₂/UV/O₃ در حذف اتیل بنزن نشان داد که کارایی فرایند با افزایش غلظت اتیل بنزن از ۹۸ به ۷۰٪ کاهش پیدا می کند (Saldanha et al. 2021). نتایج مطالعه حاضر نیز با این مطالعات مشابه است چون با افزایش غلظت اتیل بنزن کارایی حذف کاهش یافت. با افزایش مقدار غلظت ورودی اتیل بنزن به داخل راکتور، کارایی فرایند از ۹۴٪ در غلظت ۱۵۰ ppm به ۵۵٪ در غلظت ۳۰۰ ppm رسید.

استفاده از امواج فرابنفش در فعال سازی نانوکامپوزیت جهت تولید رادیکال هیدروکسیل دلیل اصلی افزایش کارایی فرایند است. در مطالعه تأثیر متغیرهای دبی جریان هوا، غلظت اتیل بنزن و مقدار کاتالیست نشانده شده بر روی سطح دیواره داخلی راکتور مورد بررسی قرار گرفته است. با اعمال نیرو (توسط امواج نوری ماورابنفش)، الکترون از باند والانس کاتالیست به باند هدایت منتقل شده و تولید الکترون-حفره می کند. تحریک نوری الکترون در باند هدایت می تواند باعث انتقال با پیوندهای فوتوکاتالیستی در باند هدایت فلز در نانوکامپوزیت به دلیل تفاوت در پتانسیل احیا می شود (Wen et al. 2017) انتقال الکترون بعد از تحریک نانوکامپوزیت به صورت مؤثری می تواند در قسمت فلزی کاتالیست ذخیره شود. کاهش احتمال باز تولید الکترون-حفره و افزایش جداسازی جفت الکترون-حفره در کاتالیست، تحریک نوری الکترون در باند هدایت، قسمت فلزی می تواند توسط اکسیژن ربایش شود که به عنوان گیرنده الکترون است و تولید رادیکال سوپر اکسید می کند. همچنین فلز بکار رفته در ساختار کاتالیست می تواند توسط اثر پاسخ سطح موضعی تحریک شده و تولید الکترون تحریک شده کند و در نهایت تولید رادیکال سوپر اکسید از مولکول اکسیژن نماید (Yang et al. 2017). علاوه بر این، هیدروژن پراکساید می تواند از طریق رادیکال سوپر اکسید تولید شود که متعاقباً با الکترون و حفره واکنش داده، تولید رادیکال هیدروکسیل کند (Oh et al. 2018).

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از مسئولان شرکت پایپرداز محیط جهت کمک در ساخت راکتور، راه اندازی، بهره برداری و سنجش آلاینده تشکر و قدردانی می کنند.

دسترسی به داده ها

داده های استفاده شده (یا تولید شده) در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می دارند که، هیچ گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

References

- Alam G. Trovó, Raquel F.P. Nogueira, Ana Agüera, Carla Sirtori, Amadeo R. Fernández-Alba. (2009). Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere*, 77(10), 1292-1298. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2009.09.065](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.065)
- Baysal, E., Uzun, U. C., Ertas, F.N., Goksel, O. and Pelit, L. (2021). Development of a new needle trap-based method for the determination of some volatile organic compounds in the indoor environment. *Chemosphere*, 277, 130251. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2021.130251](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130251)
- Bian, Y., Gu, Y., Zhang, X., Chen, H., Li, Z. (2021). Engineering BiOBr_xI_{1-x} solid solutions with enhanced singlet oxygen production for photocatalytic benzylic CH bond activation mediated by N-hydroxyl compounds. *Chin. Chem. Lett.* 32(9):2837-2840. DOI: [10.1016/j.ccl.2021.02.006](https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.02.006)
- Chen, Z., Hanna S., Redfern I., Alezi D., Islamoglu T., Farha O. (2019). Reticular chemistry in the rational synthesis of functional zirconium cluster-based MOFs. *Coord. Chem. Rev.*, 386, 32-49. DOI: [10.1016/j.ccr.2019.01.017](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.017)
- Dey, C., Kundu, T., Biswal, B., Mallic, A. (2014). Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystal. B. Struct. Sci. Cryst Eng. Mater.* 70(1), 3-10. DOI: [10.1107/S2052520613029557](https://doi.org/10.1107/S2052520613029557)
- Feng, Y., Wang, H., Zhang, S., Zho, Y. and Gao, J. (2019). Metal-Organic frameworks: antibodies@MOFs: an in vitro protective coating for preparation and storage of biopharmaceuticals. *Adv. Mater.* 31(2), 1970012. DOI: [10.1002/adma.201805148](https://doi.org/10.1002/adma.201805148)
- Guo, J. and Gao, Q. (2021). Enhancement of ethylbenzene removal from contaminated gas and corresponding mechanisms in biotrickling filters by a biosurfactant from piggery wastewater. *J. Environ. Manage.* 277, 111411. DOI: [10.1016/j.jenvman.2020.111411](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111411)
- Kwong, C., Hui, K. S., Chao, C. Y., Wan, M. P. (2008). Catalytic ozonation of toluene using zeolite and MCM-41 materials. *Environ. Sci. Technol.*, 42(22), 8504-8509. DOI: [10.1021/es801087f](https://doi.org/10.1021/es801087f)
- Li, X., Pi, Y., Yu, H., Li, Z. (2018). Amorphous TiO₂@NH₂-MIL-125(Ti) homologous MOF-encapsulated heterostructures with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 54(15), 1917-1920. DOI: [10.1039/C7CC09072B](https://doi.org/10.1039/C7CC09072B)
- Liu, J., Yan, Y. and Zhang, H. (2011). Adsorption dynamics of toluene in composite bed with microfibrillar entrapped activated carbon. *Chem. Eng. J.* 173(2), 456-462. DOI: [10.1016/j.cej.2011.08.004](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.004)
- Lv, S., Tang, Y., Zhang, K., Tang, D. (2018). Wet NH₃-triggered NH₂-MIL-125(Ti) structural switch for visible fluorescence immunoassay impregnated on paper. *Anal. Chem.* 90(24), 14121-14125. DOI: [10.1021/acs.analchem.8b04981](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04981)
- Moradi M, Hopke P, Hadei M, Eslami A, Rastkari N, Naghdali Z, Kermani M, Emam B, Farhadi M, Shahsavani A. (2019). Exposure to BTEX in beauty salons: biomonitoring, urinary excretion, clinical symptoms, and health risk assessments. *Environ. Monit. Assess.*, 17, 191(5), 286. DOI: [10.1007/s10661-019-7455-7](https://doi.org/10.1007/s10661-019-7455-7)
- Nath, R. K., Zain, M. F. M. and Kadhum, A. (2014). An investigation of LiNbO₃ photocatalyst coating on concrete surface for improving indoor air quality. *Constr. Build. Mater.*, 54, 348-353. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2013.12.072](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.072)

- Oh, W.-D., Lok, L.W., Veksha, A. and Giannis, A. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A with Ag-decorated S-doped g-C₃N₄ under solar irradiation: performance and mechanistic studies. *Chem. Eng. J.*, 333, 739-749. DOI: [10.1016/j.cej.2017.09.182](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.182)
- Ren, Y. W., Liang, J. X., Bo, L., Dabin, C. and Chaorang S. (2011). 1, 4-Phenylenediacetate-based Ln MOFs—synthesis, structures, luminescence, and catalytic activity. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 28, 4369-4379.
- Saeedi, S., Godini, H., Almasian, M., Shams-Khorramabadi, G., Kamarehie, B., Mostafaie, P. and Taheri, F. (2015). Photocatalytic degradation of phenol in water solutions using zno nanoparticles immobilized on glass. *J. Adv. Environ. Health Res.*, 3(3), 204-213. DOI: [10.22102/jaehr.2015.40204Saeedi](https://doi.org/10.22102/jaehr.2015.40204Saeedi),
- Sági, G., Casy, T. and Patzay, G. (2014). Oxidative and reductive degradation of sulfamethoxazole in aqueous solutions: decomposition efficiency and toxicity assessment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 301(2), 475-482. DOI: [10.1007/s10967-014-3134-x](https://doi.org/10.1007/s10967-014-3134-x)
- Saldanha, L. A. S., Santos, N. T. G. and Tomaz E. (2021). Photocatalytic ethylbenzene degradation associated with ozone (TiO₂/UV/O₃) under different percentages of catalytic coating area: Evaluation of process parameters. *Sep. Purif. Technol.*, 263, 118344. DOI: [10.1016/j.seppur.2021.118344](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118344)
- Shu, Y., He, M., Ji, J., Huang, H., Liu, S. and Leung, D. Y. (2019). Synergetic degradation of VOCs by vacuum ultraviolet photolysis and catalytic ozonation over Mn-xCe/ZSM-5. *Hazard. Mater.* 364, 770-779. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2018.10.057](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.057)
- Tajik, L., Bahrami, A., Ghiasvand A. and Ghorbani., F. (2017). Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in field and laboratory by means of cold fiber SPME equipped with thermoelectric cooler and GC/FID method. *Pol. J. Chem. Technol.*, 19(3), 9-15. DOI: [10.1515/pjct-2017-0041](https://doi.org/10.1515/pjct-2017-0041)
- Wen, J., Xie, J., Chen, X. and Li, X. (2017). A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.*, 391, 72-123. DOI: [10.1016/j.apsusc.2016.07.030](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030)
- Yang, S. S. and Gülder, Ö. L. (2021). Sooting propensity dependence on pressure of ethylbenzene, p-xylene, o-xylene and n-octane in laminar diffusion flames. *Combust. Flame.*, 227, 202-213
- Yarahmadi, R, Shah Taheri, S. J. and Salahshour A. (2018). Treatment and elimination of volatile organic compounds using non-thermal plasma in laboratory scale. *J. Environ. Sci. Technol.* 20(4), 25-34. DOI: [10.22034/JEST.2018.18444.2763](https://doi.org/10.22034/JEST.2018.18444.2763) [In Persian].
- Zhang, C., Zhang, J., Ou, K., Liu, Y., Guo, Z., Chen, X., Cheng, G. and Hu, F. (2021). ZIF-8-coated CdS popcorn-like photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for degradation of toluene. *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 615, 126257.

How to cite this paper:

Kalantari, A. M., Behbahaninia, A. and Atabi, F. (2023). Efficiency evaluation of organic-metal nanostructures in photodegradation of ethylbenzene from air stream *Environ. Water Eng.*, 9(2), 168–178. DOI: [10.22034/ewe.2022.343514.1787](https://doi.org/10.22034/ewe.2022.343514.1787)