

ORIGINAL RESEARCH PAPER

## Toluene Vapors Removal Using Cold Plasma and HZSM-5/TiO<sub>2</sub> Photo Catalyst

Razieh Janizadeh<sup>1</sup>, Ali Kavanin<sup>2</sup>, Mohammad Sharif Hosseini<sup>2</sup>, Elham Yahyaei<sup>1</sup>, Atefeh Mohammadi Nejad<sup>1</sup>, Hasan Asilian Mahabadi<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Science, Tarbiat Modres University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Health and Paramedical, Qazvin University of Medical Sciences, Qazvin, Iran

<sup>3</sup> Department of Occupational Health Engineering, Faculty of Medical Science, Tarbiat Modres University, Tehran, Iran

Received: 2020-05-10

Accepted: 2020-09-12

### ABSTRACT

**Introduction:** Regarding the daily growth of Volatile Organic Compounds (VOCs) application in a vast variety of industries which also contributed to their adverse effects, different methods were used for controlling their emission. One of the most effective methods for this purpose, is a combination of cold plasma and catalyst or photo catalyst. In this study, the effectiveness of the HZSM-5/ TiO<sub>2</sub> for Toluene treatment removal was investigated

**Material and Methods:** HZSM-5 zeolite, and TiO<sub>2</sub> in 3 and 8 weight percent were used for photo catalyst preparation. The TiO<sub>2</sub> particles were coated on the zeolite by impregnation method. X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscope and Brunauer Emmett Teller tests were used for the identification of photo catalyst structural properties. Toluene vapors with 58±2 PPM concentrations were produced in ambient condition including the room pressure and temperature by a dynamic system and introduced to a reactor included 1 gr of the photo catalyst. Vapors were passed from the reactor continuously with a rate of 0.5 liter per minute. Removal efficiency in three different states; plasma only, plasma /HZSM-5/TiO<sub>2</sub> 3%tw, and plasma/HZSM-5/TiO<sub>2</sub> 8% tw were assessed at the voltages of 4000 to 8000.

**Results:** In the current study, the removal efficiency of toluene vapors were 44.9, 75.36 and 66.68 percent for plasma, plasma /HZSM-5/TiO<sub>2</sub> 3%tw and plasma/HZSM-5/TiO<sub>2</sub> 8% tw, respectively. Photo catalyst with 3 weight percent showed the best removal efficiency. In all tests, the removal efficiency increased when the voltage increased and in 7000 volts it reached the maximum level. Therefore, adding photo catalyst to the plasma caused significant improvement in removal efficiency. Also, HZSM-5/TiO<sub>2</sub> 3% tw showed the best performance for toluene vapors removal.

**Conclusion:** According to the current study findings, using this combination in an industrial environment can be an effective way for Toluene vapors without the need for high temperatures. This combination can be proposed for other VOCs.

**Keywords:** Cold Plasma, Photo Catalyst Toluene Vapors, Removal Efficiency.

### 1. INTRODUCTION

Volatile Organic Compounds (VOCs) are of the most important vaporous pollutants in industries and the environment. Most organic compounds are volatile, toxic or odorless. Toluene, as a VOC, has vast applications in a variety of chemical products such as sprays, Glue, and antifreeze solvents. Catalytic combustion, thermal combustion and biological methods are among

the common methods for removing VOCs in industrial environments. Non-Thermal Plasma (NTP) developed as an effective method for gaseous pollutant removal that combines with lots of catalyst and photo catalyst.

### 2. MATERIAL AND METHODS

For photo catalyst preparation TiO<sub>2</sub> particles were coated on HZSM-5 zeolite by impregnation method with the two different weight percent of 3

\* Corresponding Author Email: [fgolbabaie@tums.ac.ir](mailto:fgolbabaie@tums.ac.ir)



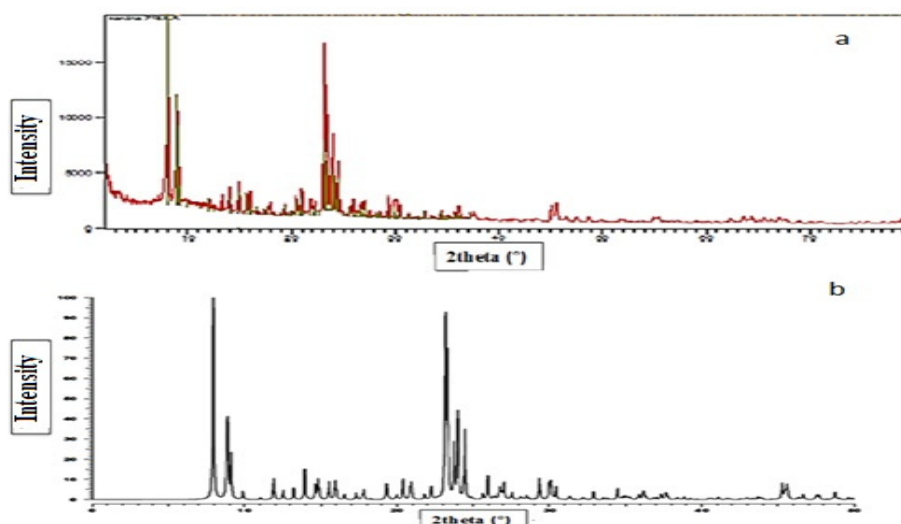


Fig. 1. XRD pattern of HZSM-5 ( a:standard pattern, b:study pattern)

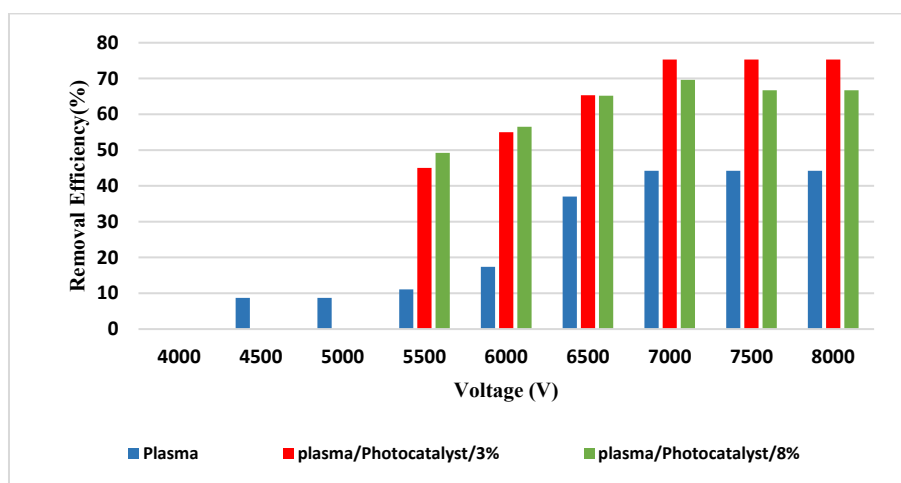


Fig. 2. Removal efficiency for three modes

and 8. Then, XRD, BET, SEM, and EDS tests were used to photo catalyst structure determination. Then, 1 gr of prepared photo catalyst was placed in a reactor with a length of 25 cm and an internal diameter of 1 cm. After that,  $58 \pm 2$  ppm of toluene vapors in ambient air temperature and pressure, and with a humidity of 6 percent were passed constantly through a reactor in 0.5 lit/min flow by a dynamic system. In this study, continuous plasma was created using DC power and dielectric Barrier Discharge mechanism. Toluene vapors degradation studied from 4000 to 7000 volts with 500 volts interval.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Based on the results, the XRD pattern for HZSM-5 zeolite was compatible with standard pattern and both of them indicated two sharp peaks at  $2\theta = 7^\circ - 9^\circ$  and . The Si/Al ratio was 52.9 indicating the high degree of hydrophobicity of the zeolite and consequently, the lack of significant active sites to be occupied by water molecules. The results of BET test also showed a specific surface area per gram of  $298.8 \text{ m}^2/\text{gr}$  for zeolite and  $212.80$  and  $189.33 \text{ m}^2/\text{gr}$  for photo catalyst 3% and 8%, respectively. The best removal efficiency was 44.9, 75.36 and 66.68 percent for plasma, plasma/HZSM-5/TiO<sub>2</sub>-3% and

Plasma/HZSM-5/TiO<sub>2</sub>-8%, respectively.

#### 4. CONCLUSIONS

The photo catalyst / plasma combination was able to remove 75% of the input toluene concentration, which is considered as an acceptable result. So, this combination could be a good way to remove volatile organic pollutants such as toluene. This solution can be a good alternative over the other methods that require time, cost and energy. This study showed

that using a plasma / photo catalyst combination has the ability to remove a high percentage of toluene vapors, even without the need for an external UV source and can be, therefore, a cost-effective method for this purpose. However, other studies are needed to further optimization of our developed system.

#### 5. ACKNOWLEDGMENT

The study was founded by Tarbiat Modares University (TMU).

## حذف بخارات تولوئن با استفاده از تلفیق پلاسمای سرد و فتوکاتالیست

HZSM-5/TiO<sub>2</sub>

راضیه جانی زاده<sup>۱</sup>، علی خوانین<sup>۱</sup>، محمد شریف حسینی<sup>۲</sup>، الهام یحیائی<sup>۱</sup>، عاطفه محمدی نژاد<sup>۱</sup>،  
حسن اصیلیان مهابادی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران  
<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت و پیراپزشکی، دانشگاه علوم پزشکی قزوین، قزوین، ایران  
<sup>۳</sup> گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۲/۲۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۶/۲۲

## چکیده

**مقدمه:** با توجه به توسعه روزافزون استفاده از ترکیبات آلی فرار از جمله تولوئن و اثرات سوء آن‌ها بر سلامتی افراد، روش‌های متنوعی از جمله تلفیق پلاسمای سرد و کاتالیست/فتوکاتالیست جهت کنترل این ترکیبات توسعه یافته است. هدف از انجام این مطالعه کارایی تلفیق فتوکاتالیست HZSM-5/TiO<sub>2</sub> و پلاسمای سرد جهت حذف بخارات تولوئن است.

**روش کار:** جهت تهیه فتوکاتالیست از زئولیت HZSM-5 و TiO<sub>2</sub> در ۳ و ۸ درصد وزنی استفاده شد. ذرات TiO<sub>2</sub> با استفاده از روش تلفیق بر روی زئولیت HZSM-5 نشانده شدند. برای بررسی خصوصیات فتوکاتالیست از آزمون‌های پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و تعیین سطح ویژه استفاده گردید. بخارات تولوئن در غلظت ppm ۵۸±۲ با استفاده از سیستم دینامیک تولید و در فشار و دمای محیط و رطوبت ۶ درصد از راکتور حاوی ۱ گرم فتوکاتالیست به‌طور مداوم عبور داده شد. در نهایت راندمان حذف برای سه حالت پلاسمای سرد، پلاسمای سرد و فتوکاتالیست ۳ و ۸ درصد وزنی در محدوده ولتاژی ۴۰۰۰ تا ۸۰۰۰ ولت با فاصله ۵۰۰ ولت محاسبه گردید.

**یافته‌ها:** در مطالعه حاضر راندمان حذف بخارات تولوئن به ترتیب ۴۴/۹، ۷۵/۳۶ و ۶۶/۶۸ درصد برای پلاسمای سرد، HZSM-5/TiO<sub>2</sub> ۳٪ و HZSM-5/TiO<sub>2</sub> ۸٪ وزنی بدست آمد که HZSM-5/TiO<sub>2</sub> ۳٪ بهترین راندمان را نشان داد. همچنین با افزایش ولتاژ، راندمان حذف نیز افزایش یافت به‌طوری که در ولتاژ ۷۰۰۰ ولت به حداکثر خود رسید.

**نتیجه‌گیری:** افزودن فتوکاتالیست HZSM-5/TiO<sub>2</sub> به پلاسمای سرد سبب افزایش قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف آلاینده گردید و همچنین HZSM-5/TiO<sub>2</sub> ۳٪ بهترین راندمان را نشان داد. استفاده از این تلفیق می‌تواند راهکار مؤثری برای حذف بخارات تولوئن در محیط‌های صنعتی بدون به مصرف انرژی بالا باشد. با توجه به نتایج به‌دست آمده پیشنهاد می‌شود این تلفیق برای سایر ترکیبات آلی فرار نیز مورد بررسی قرار گیرد.

**کلمات کلیدی:** پلاسمای سرد، فتوکاتالیست، بخارات تولوئن، راندمان حذف

\* پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبه: [asilia\\_h@modares.ac.ir](mailto:asilia_h@modares.ac.ir)

### مقدمه

که انرژی ناشی از تخلیه الکتریکی و یا انرژی پرتوهای الکترونی سبب ایجاد یون‌ها، الکترون‌ها، رادیکال‌ها و یا برانگیخته شدن مولکولی می‌شود که در نهایت به طور قابل ملاحظه ای تولید گونه‌های ناخواسته را کاهش می‌دهد (۱۶). NTP به وسیله تخلیه الکتریکی با استفاده از مکانیسم‌های مختلفی از جمله تخلیه کرونا (Corona Discharge)، تخلیه مانع دی‌الکتریک، پلاسما جت در فشار اتمسفر (Air Pressure Plasma Jet) و تخلیه میکرو کاتدهای توخالی (Micro Hollow Cathod Discharge) تولید می‌شود (۱۷). مزیت اصلی NTP دمای عملیاتی پایین، حجم کوچک راکتور، توانایی حذف هم‌زمان آلاینده‌ها و تولید گونه‌های واکنشی بسیار فعال مانند یون‌ها، رادیکال‌ها، اکسیژن اتمی (O) و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) است. این نوع پلاسما در دمای نسبتاً پایین می‌تواند آلاینده‌ها را به ترکیباتی با خطر کمتر تبدیل کند (۱۸، ۱۹). یکی از خصوصیات منحصر به فرد NTP انعطاف‌پذیری و توانایی آن در ترکیب شدن با دیگر فناوری‌ها است (۲۰). با این حال این نوع پلاسما به تنهایی معایب متعددی از جمله بازده انرژی کم، انتخاب گری پایین دی‌اکسید کربن و به همان اندازه تولید ترکیبات جانبی دارد (۲۱، ۲۲). برای غلبه بر این مشکل، محققان مزایای NTP و کاتالیست را در تکنیکی به نام کاتالیست-پلاسما (Catalyst-Plasma) ادغام کرده‌اند که به یک موضوع داغ در حوزه تحقیقات در دهه اخیر تبدیل شده است (۲۳). هدف اصلی این تلفیق بررسی و دستیابی به سه جنبه راندمان حذف بالا (High Removal Efficiency)، انتخاب گری تولید دی‌اکسید کربن بالا (High CO<sub>2</sub> Selectivity) و تعادل کربنی خوب (Good Carbon Balance) است (۲۴). در این سیستم می‌توان کاتالیست را در داخل (In-Plasma) یا پایین دست (Out-Plasma) و<sup>۴</sup> یا منطقه تخلیه قرارداد (۲۵). در طول سال‌های اخیر تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات آلی فرار به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است (۲۶). در

آلاینده‌های گازی و بخارات درصد بالایی از آلاینده‌های صنعتی را به خود اختصاص می‌دهند که از جمله آلاینده‌های گازی می‌توان به اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد، اکسیدهای کربن و ... اشاره کرد (۱). ترکیبات آلی فرار<sup>۱</sup> بویژه هیدروکربن‌های آروماتیک از مهم‌ترین آلاینده‌های بخار شکل در محیط‌های شهری و صنعتی می‌باشند که به دلیل داشتن فشار بخار بالا، توانایی ورود به هوا را در دمای محیط دارند (۲-۵). اکثر ترکیبات آلی فرار، سمی یا بودار هستند (۶). برخی از آنها مانند بنزن و کلروفرم از مواد سرطان‌زا محسوب می‌شوند (۷). تولوئن ماده‌ای بی‌رنگ، قابل اشتعال با بوی شیرین و تند با آستانه ۲/۵ ppm و انحلال جزئی در آب است (۸-۱۰). این ماده دارای فرمول شیمیایی  $C_6H_5CH_3$ ، وزن مولکولی ۹۲/۱۴، فشار بخار ۲۸/۴ میلی‌متر جیوه، نقطه جوش ۱۱۰/۶ درجه سانتی‌گراد و چگالی ۰/۸۶۷ گرم بر میلی‌لیتر، است (۱۱، ۱۲). این ماده به‌طور گسترده در صنایع داروسازی و به‌عنوان خوراک در فرایندهای شیمیایی، تولید رنگ‌های دیواری، افشانه‌ها، چسب، ضد یخ و همچنین به‌عنوان حلال برای بسیاری از مواد، مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۳). احتراق کاتالیستی، احتراق حرارتی و روش‌های بیولوژیک از جمله روش‌های مرسوم برای حذف VOCs در محیط‌های صنعتی هستند. پلاسما<sup>۲</sup> غیرحرارتی<sup>۲</sup> را به دلیل مقرون به صرفه بودن، شاید بتوان از جدیدترین و کارآمدترین روش‌ها دانست. پلاسما به‌عنوان فناوری‌ای با کاربردهای متنوع برای اهداف مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به دودسته حرارتی<sup>۳</sup> و غیرحرارتی تقسیم می‌شود. از جمله مزیت‌های پلاسما<sup>۳</sup> داغ یا حرارتی، می‌توان به دمای بالا، شدت بالا، عدم تولید اشعه یونیزان و دانسیته بالای انرژی اشاره کرد. عیب اصلی این نوع پلاسما مصرف انرژی بسیار بالا است (۱۴، ۱۵). پلاسما<sup>۳</sup> غیرحرارتی برای مقابله با بسیاری از آلاینده‌های فاز گازی توسعه یافته است

1 Volatile Organic Compounds (VOCs)

2 None Thermal plasma (NTP)

3 Thermal Plasma

4 IPC  
5 PPC

با غلظت  $2 \pm 58 \text{ ppm}$  با دبی  $0.5$  لیتر بر دقیقه، رطوبت  $8-6\%$  و در دمای محیط به راکتور حاوی یک گرم فتوکالیست  $\text{HZSM-5/TiO}_2$  وارد گردید و فرایند حذف در ولتاژهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت (۲۲، ۳۸). جهت بررسی کارایی حذف تولوئن با استفاده از فتوکاتالیست - پلاسما، از روش تخلیه مانع دی الکتریک<sup>۶</sup> استفاده گردید. برای ساخت راکتور از میله فلزی استیل ضدزنگ به عنوان الکترود داخل، لایه استوانه از شیشه کوارتز به عنوان لایه دی الکتریک و لایه مسی به عنوان الکترود خارجی، استفاده شد. طول مؤثر راکتور یعنی منطقه‌ای که کاتالیست در آن قرار گرفته و پلاسما اعمال اثر می‌کند، ۴ سانتی‌متر بود. برای ایجاد اختلاف پتانسیل از منبع برق ولتاژ بالا با جریان AC، فرکانس ۱۰ کیلوهرتز، ولتاژ ۱۲.۵ کیلوولت (۲۵ کیلوولت پیک تا پیک) و حداکثر جریان ۲۰ میلی‌آمپر استفاده گردید. تولوئن مورد نیاز با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان و با غلظت ثابت  $2 \pm 58 \text{ ppm}$  با فلوی  $0.5$  لیتر بر دقیقه در دما و فشار محیط به راکتور وارد شد. تخلیه دی الکتریک در راکتور با استفاده از منبع برق جریان مستقیم تولید شد. گاز حامل و همچنین گاز رقیق‌کننده در این مطالعه، هوای محیط بود که به ترتیب برای حذف رطوبت، ترکیبات آلی فرار و دی اکسید کربن از فیلترهای سیلیکاژل، زغال فعال و سدولایم عبور کرد. جهت سنجش غلظت بخارات تولوئن ایجاد شده توسط سیستم دینامیک از دستگاه سنجش ترکیبات آلی فرار مدل Pho check Tiger ساخت شرکت ION Science کشور انگلستان با آشکارساز شعله‌ای یونی (Flame Ionization Detector) استفاده شد. پودر زئولیت  $\text{ZSM-5}$  از شرکت Zeolites international تهیه شد و در آزمایشگاه به صورت گرانول درآمد. سپس در آن و دسیکاتور به ترتیب کلسینه و خشک گردید (۳۹). برای نشان دادن دی اکسید تیتانیوم بر روی زئولیت  $\text{ZSM-5}$  از نمک آمونیوم تیتانیل اگزالات مونوهیدرات با فرمول شیمیایی  $(\text{NH}_2)_2 \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  وزن

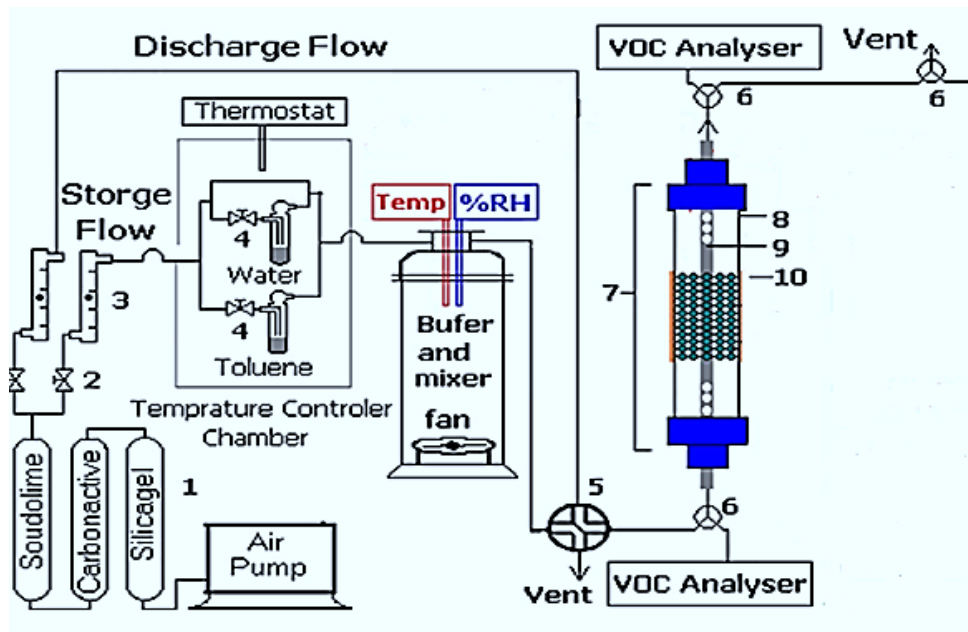
6 Dielectric Barrier Discharge (DBD)

میان فرایندهای فتوکاتالیستی، استفاده از دی اکسید تیتانیوم، نسبت به سایر مواد نیمه‌هادی، مناسب‌ترین گزینه است چراکه دارای فعالیت فتوکاتالیستی بالا، پایداری شیمیایی، بهای نسبتاً ارزان و دسترسی آسان است (۲۷-۳۰). برای افزایش راندمان حذف، دی اکسید تیتانیوم بر روی موادی مانند پشم شیشه، سیلیکا و الک های مولکولی نشانده می‌شود (۲۶). الک های مولکولی مانند زئولیت ها به عنوان کاتالیست و جاذب های بسیار مؤثر جهت حذف آلاینده ها در صنایع شیمیایی و پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۳۱). از خصوصیات عمده زئولیت ها می‌توان به توانایی جذب، تبادل یونی و فعالیت کاتالیستی اشاره کرد (۳۲).  $\text{HZSM-5}$  ترکیبی از چندین واحد پنتاسیل (Pantacil) است که به وسیله پل های اکسیژنی زنجیروار به یکدیگر متصل شده‌اند. یک واحد پنتاسیل شامل ۸ حلقه پنج ضلعی است. در این حلقه ها رگه هایی از سیلیس یا آلومینیوم هستند و اکسیژن پیوند بین این رگه ها را ایجاد می‌کند (۳۳). زئولیت  $\text{ZSM-5}$  زئولیتی غنی از سیلیکات بوده که در مقادیر مختلفی از  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  سنتز می‌شود (۳۴، ۳۵). این زئولیت دارای پور سایز میانه در بین زئولیت هایی با پور سایز ریزودرشت است (۳۶، ۳۷).

با توجه به توسعه روزافزون صنایع شیمیایی و استفاده از ترکیبات آلی فرار از جمله تولوئن که منجر به افزایش مواجهه کارگران با این ماده گردیده است، هدف از انجام این مطالعه بررسی توانایی ترکیب فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  و پلاسمای سرد در حذف بخارات تولوئن است.

### روش کار

در این مطالعه تجربی، عملکرد زئولیت  $\text{ZSM-5}$  به عنوان پایه فتوکاتالیست و همچنین عملکرد تلفیق فتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{HZSM-5}$  و پلاسمای سرد برای حذف بخارات تولوئن به عنوان یک آلاینده شایع در محیط های صنعتی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مطالعات صورت گرفته، بخارات تولوئن به طور پیوسته

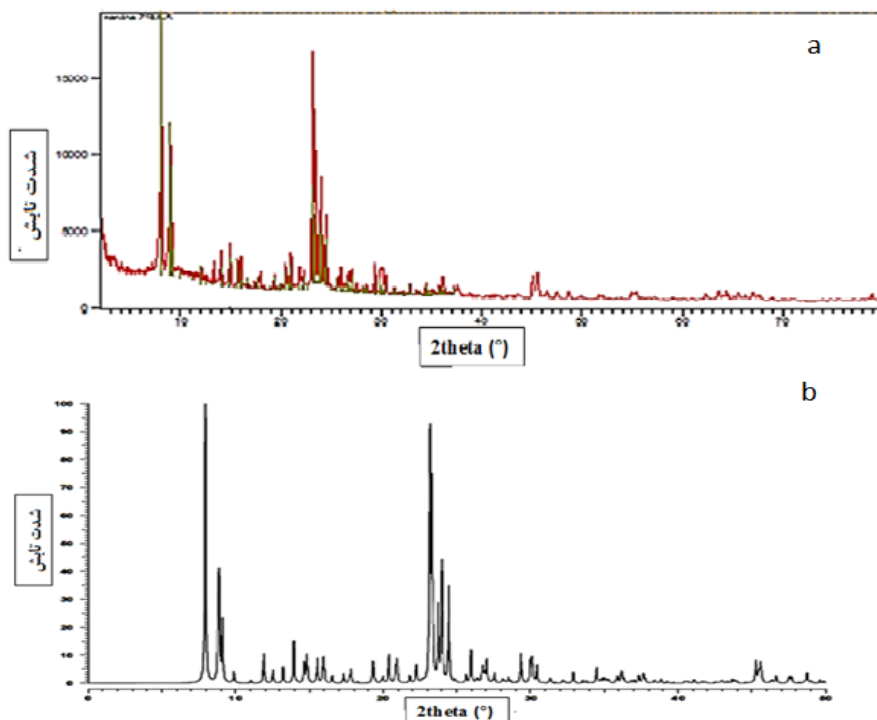


شکل ۱. دیاگرام سیستم آزمایشگاهی: (۱): فیلتر تصفیه‌کننده هوا، (۲): شیر دوطرفه، (۳): فلومتر، (۴): بابلر، (۵): پیش‌ر چهار طرفه، (۶): شیر سه‌طرفه، (۷): راکتور پلاسما، (۸): لوله کوآرتز، (۹): الکتروود ولتاژ بالا، (۱۰): فتوکاتالیست. (۱۸)

فتوکاتالیست و همچنین نوع تعیین فاز و ساختار ژئولیت به ترتیب از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۷</sup> (Scan Electron Microscopy) با استفاده از دستگاه HITACHI S-۴۱۶۰ FE-SEM ساخت کشور ژاپن، بت<sup>۸</sup> (Brunauer-Emmett-Teller) با استفاده از دستگاه Tristar II ۳۰۲۰ Analyser ساخت کشور آمریکا و پراش اشعه ایکس<sup>۹</sup> (X Ray Diffraction) با استفاده از دستگاه AutoMATE II ساخت کشور ژاپن، استفاده شد. آزمون‌های مورد نظر پس از کلسینه کردن ژئولیت و نشان دادن ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی ژئولیت در هر بار انجام شد (۴۰). در این مطالعه راندمان حذف در سه حالت پلاسما خالی و تلفیق فتوکاتالیست و پلاسما در دو حالت ۳ و ۸ درصد وزنی در ۹ ولتاژ در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰۰ هرتز با فاصله ۵۰۰ هرتز پس از تعیین ولتاژ تخلیه صورت گرفت و نتایج این سه حالت با یکدیگر مقایسه گردید.

مولکولی ۲۹۴ استفاده شد. سپس در درصد‌های وزنی ۳ و ۸ درصد از نانوذرات وزن شده و بر روی ژئولیت با استفاده از روش اشباع نشانده شد (۳۹). یک گرم از فتوکاتالیست HZSM-۵/TiO<sub>2</sub> تهیه‌شده و با نسبت‌ها وزنی ۳ و ۸ درصد به‌طور جداگانه در درون راکتور قرار داده شد. شکل ۱ سیستم آزمایشگاهی مطالعه مذکور را نشان می‌دهد. بخارات تولوئن از منطقه پلاسما فعال عبور داده شده و در آن منطقه تجزیه شدند و تولوئن باقی مانده در خروجی راکتور به طور مداوم توسط دستگاه قرائت مستقیم اندازه‌گیری گردید همچنین برای اطمینان از مقادیر نشان داده شده توسط این دستگاه، تعدادی از نمونه‌ها توسط دستگاه گاز کروماتوگراف مدل Agilent ساخت کشور آمریکا مورد آنالیز قرار گرفت. سپس راندمان حذف بخارات تولوئن بر اساس معادله ۱ محاسبه گردید. این آزمایش در دمای محیط که از جمله نقاط قوت این مطالعه است و درصد رطوبت نسبی ۶-۸ درصد به‌عنوان کمترین رطوبت قابل‌دستیابی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. جهت پی بردن به خصوصیات فیزیکی و ساختاری فتوکاتالیست از جمله مش و سطح و سطح موثر

7 SEM  
8 BET  
9 XRD



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس برای زئولیت HZSM:5 مورد استفاده (a): الگوی زئولیت مورد استفاده، (b): الگوی استاندارد زئولیت HZSM:5

مقایسه الگوی اشعه ایکس زئولیت HZSM-5 با الگوی استاندارد استفاده شد که نتایج نشان داد ماده مورد استفاده زئولیت HZSM-5 با نام معدنی HZSM-5 (Zeolite H-exchanged, نام شیمیایی Hydrogen Teco- aluminosilicate Hydrate و فرمول شیمیایی  $H_{49.61}Al_{1.78}O_{216}Si_{94.22}$  است. نسبت Si/Al در آن ترکیب ۵۲/۹ بود که نشان دهنده ی درجه بالای آب گریزی این زئولیت و به دنبال آن عدم وجود سایت های فعال قابل ملاحظه برای اشغال شدن توسط مولکول های آب می باشد. الگوی به دست آمده برای زئولیت در ادامه آورد شده است که با الگوی استاندارد ارائه شده در شکل ۲ همخوانی دارد (۴۱). در هر دو الگو، دو پیک اصلی و تیز در زاویه های  $2\theta = 7^\circ - 9^\circ$  و  $2\theta = 23^\circ - 25^\circ$  مشاهده می شود که از مشخصات الگو استاندارد XRD برای زئولیت HZSM-5 است.

روش SEM به عنوان روشی نیمه کمی، برای بررسی ساختار سه بعدی کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت که

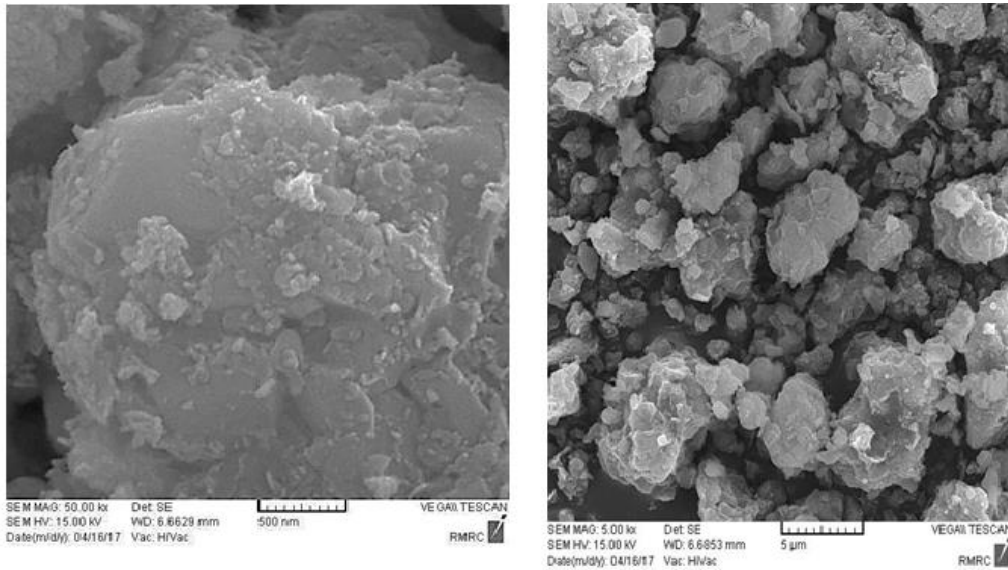
$$\text{Toluene removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

راندمان حذف بخارات تولوئن

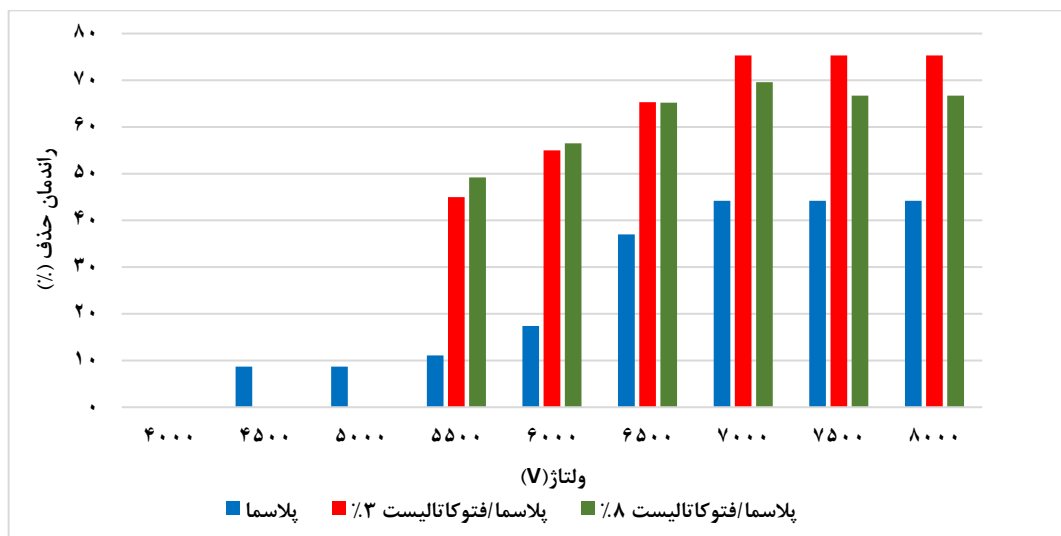
$C_0$  غلظت اولیه تولوئن، غلظت تولوئن در خروجی راکتور برحسب میلی گرم بر مترمکعب فلوی جریان هوای ورودی به سیستم آزمایش و همچنین جریان هوای حاوی تولوئن به طور مداوم توسط فلومتر پایش گردید. دمای محفظه حاوی تولوئن با استفاده از دماسنج نوع ترموکوپل کنترل و تنظیم گردید. این دماسنج به طور هم زمان دمای داخل و خارج از محفظه اختلاط را نشان می داد. در نهایت نتایج حاصل از آزمایش ۵۴ نمونه با سه بار تکرار در هر ولتاژ ثابت و مورد تحلیل قرار گرفت.

### یافته ها

در این مطالعه از تست XRD جهت تعیین فاز و



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به فتوکاتالیست HZSM-5/TiO<sub>2</sub>



نمودار ۳. راندمان حذف بخارات تولوئن با استفاده از پلاسما، پلاسما/فتوکاتالیست ۳٪ و پلاسما/فتوکاتالیست ۸٪

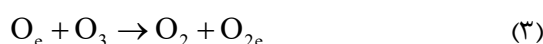
در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون BET نیز نشان دهنده مساحت سطحی ویژه به ازای هر گرم زئولیت، ۲۹۸،۸ مترمربع و برای هر گرم فتوکاتالیست ۳ درصد و ۸ درصد به ترتیب ۱۸۹،۳۳ و ۲۱۲،۸۰ مترمربع بود. بالاترین راندمان حذف بخارات تولوئن برای پلاسما، پلاسما/ HZSM-۵/TiO<sub>2</sub> ۳٪ و پلاسما/ HZSM-۵/TiO<sub>2</sub> ۸٪ به ترتیب ۴۴،۹، ۷۵،۳۶ و ۶۶،۶۸ درصد در ولتاژ ۷۰۰۰ ولت به عنوان ولتاژ بهینه بدست آمد. HZSM-۵/TiO<sub>2</sub> ۳٪ بهترین راندمان حذف را نشان داد. همچنین با افزایش ولتاژ، راندمان حذف نیز افزایش یافت به طوری که در ولتاژ ۷۰۰۰ ولت به حداکثر خود رسید (نمودار ۱).

در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون BET نیز نشان دهنده مساحت سطحی ویژه به ازای هر گرم زئولیت، ۲۹۸،۸ مترمربع و برای هر گرم فتوکاتالیست ۳ درصد و ۸ درصد به ترتیب ۱۸۹،۳۳ و ۲۱۲،۸۰ مترمربع بود. بالاترین راندمان حذف بخارات تولوئن برای پلاسما، پلاسما/ HZSM-۵/TiO<sub>2</sub> ۳٪ و پلاسما/ HZSM-۵/TiO<sub>2</sub> ۸٪ به ترتیب ۴۴،۹، ۷۵،۳۶ و ۶۶،۶۸ درصد در ولتاژ ۷۰۰۰ ولت به عنوان ولتاژ بهینه بدست آمد. HZSM-۵/TiO<sub>2</sub> ۳٪ بهترین راندمان حذف را نشان داد. همچنین با افزایش ولتاژ، راندمان حذف نیز افزایش یافت به طوری که در ولتاژ ۷۰۰۰ ولت به حداکثر خود رسید (نمودار ۱).

### بحث

زمانی که فتوکاتالیست در منطقه پلاسمای قرار می‌گیرد بر اساس معادلات بالا غلظت ازن تولیدی کاهش پیدا می‌کند. در مطالعه Maciucă و همکاران نیز پلاسمای بدون فتوکاتالیست تنها توانست ۳۹/۲ درصد از ایزووالرآلدئید (با غلظت ۵۰ ppm) را حذف کند (۴۵). در مطالعه Li و همکاران پلاسمای بدون فتوکاتالیست حدود ۴۰ درصد از بنزن ورودی به راکتور را حذف کرد (۴۶). در مطالعه‌ای که Delagrance و همکاران انجام دادند پلاسمای بدون استفاده از کاتالیست تنها توانست ۳۶ درصد از تولوئن با غلظت ۲۴۰ ppm را حذف کند (۴۷). بنابراین بر اساس مطالعات ذکر شده پلاسمای تنها قادر است کمتر از ۵۰ درصد از غلظت تولوئن ورودی به راکتور را حذف کند و همین موضوع سبب افزایش گرایش به استفاده از فتوکاتالیست و یا کاتالیست در تلفیق با پلاسمای شده است. در مطالعه Kang و همکاران حذف تولوئن در غلظت ۱۰۰۰ ppm با استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم ۳ درصد وزنی بر پایه گوی‌های شیشه‌ای در ولتاژهای مختلف بررسی شد. افزایش ولتاژ روند افزایشی را در راندمان حذف نشان داد که تایید کننده نتایج مطالعات حاضر است. در این درصد وزنی در ولتاژ ۱۳ کیلوولت، تلفیق فتوکاتالیست /پلاسمای توانست ۷۰ درصد از تولوئن ورودی را حذف کند که افزایش قابل توجهی را نسبت به ۲۰ درصد راندمان حذف در حالت بدون کاتالیست نشان داد و تأیید کننده افزایش قابل توجه راندمان با اضافه کردن فتوکاتالیست به پلاسمای است. در مطالعه حاضر در این درصد وزنی راندمان حذف، ۷۵ درصد به دست آمد (۴۸). مطالعه Haung و Daiqi نیز نشان داد که افزودن فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم (۰/۲۵ درصد وزنی) و ازن خالص بعد از پلاسمای توانست ۷۷/۶ درصد از تولوئن ورودی در غلظت ۵۰ ppm با دبی ۰,۲ لیتر بر دقیقه را حذف کند. درحالی که در مطالعه حاضر بدون استفاده از جریان گاز ازن خالص به همراه آلاینده ۷۵ درصد از آلاینده ورودی حذف گردید (۴۹). در مطالعه Lee و همکاران ترکیب فتوکاتالیست  $TiO_2/Al_2O_3$  راندمان بالاتری در حذف بنزن نسبت به

در مطالعه حاضر سیستم تلفیقی فتوکاتالیست / پلاسمای توانست ۷۵/۶۳ درصد از غلظت تولوئن ورودی را حذف کند. در هر سه حالت با افزایش ولتاژ، راندمان حذف بخارات تولوئن نیز روند افزایشی را نشان داد، زیرا با افزایش ولتاژ، انرژی در منطقه فعال پلاسمای افزایش می‌یابد و سبب افزایش انرژی و تعداد الکترون‌ها می‌گردد که در نهایت منجر به بهبود فرایند حذف آلاینده‌ها می‌شود (۴۲). پایین‌ترین درصد حذف تولوئن در پلاسمای تنها به دست آمد. پس از اضافه کردن فتوکاتالیست راندمان حذف افزایش قابل‌ملاحظه‌ای را نشان داد، چرا که در پلاسمای تنها الکترون‌های پر انرژی تنها گونه‌های تخریب کننده تولوئن را تشکیل می‌دهند. در فرایند های فتوکاتالیستی و یا کاتالیستی در کنار الکترون‌های پر انرژی مسیره‌های واکنشی بیشتری برای تخریب مولکول‌های تولوئن بوجود می‌آید. در این فرایندها ازن به دلیل قدرت اکسیداسیون بالایی که دارد به‌عنوان اکسیدکننده اصلی عمل می‌کند. مولکول‌های ازن می‌توانند توسط کاتالیست تجزیه شده و اتم‌های اکسیژن با انرژی بالا را تولید کنند. از طرفی ترکیب فتوکاتالیستی مورد استفاده دارای قدرت جذب بالایی برای بخارات تولوئن است و این موضوع سبب افزایش زمان ماند آلاینده در منطقه فعال پلاسمای می‌شود. بنابراین زمان طولانی‌تری برای برخورد مولکول‌های آلاینده با گونه‌های فعال واکنشی فراهم می‌شود (۲۲). (۴۳). Futamura و همکاران برای تجزیه ازن توسط فتوکاتالیست و تولید اکسیژن اتمی که گونه بسیار مؤثری در واکنش‌های حذف است مسیر واکنشی زیر را پیشنهاد کردند (۴۴) (معادلات ۴-۲):



نور جهت فعال کرد دی اکسید تیتانیوم بر روی زغال فعال استفاده کردند، افزایش ولتاژ سبب افزایش راندمان حذف شد. در مطالعه آن‌ها بالاترین راندمان حذف در ۸ کیلوولت ۷۷/۸۹ درصد و در ولتاژ ۱۰ کیلوولت ۸۰/۹۱ درصد به دست آمد (۵۲)، در حالی که در این پژوهش، در ۷ کیلوولت، ۷۵ درصد از تولوئن ورودی حذف شد، که مقدار قابل قبول و مطلوبی است.

### نتیجه گیری

تلفیق فتوکاتالیست /پلاسما در این مطالعه توانست ۷۵ درصد از غلظت تولوئن ورودی را حذف کند که نتیجه قابل قبول و مطلوبی است؛ بنابراین این تلفیق، روشی مناسب برای حذف آلاینده‌های فرار از جمله تولوئن است. این راهکار می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های نیازمند به زمان، هزینه و انرژی بالا باشد. این مطالعه نشان داد که استفاده از تلفیق پلاسما/فتوکاتالیست حتی بدون نیاز به منبع اشعه ماوراء بنفش خارجی، توانایی حذف درصد بالایی از بخارات تولوئن را دارد و می‌تواند روش مقرون به صرفه‌ای برای این منظور باشد. هرچند که انجام مطالعات دیگری جهت بهینه‌سازی هر چه بیشتر این سیستم مورد نیاز است.

### تشکر و قدردانی

از گروه بهداشت حرفه‌ای دانشگاه تربیت مدرس که زمینه را برای انجام این مطالعه فراهم کردند تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

### REFERENCES

- Shams SR, Jahani A, Moeinaddini M, Khorasani N. Air carbon monoxide forecasting using an artificial neural network in comparison with multiple regression. *Modeling Earth Systems and Environment*. 2020;6(3):1467-75.
- Jiang N, Hu J, Li J, Shang K, Lu N, Wu Y. Plasma-catalytic degradation of benzene over Ag-Ce bimetallic oxide catalysts using hybrid surface/packed-bed discharge plasmas. *Applied Catalysis B: Environmental*.

حالات فتوکاتالیست تنها و پلاسمای تنها نشان داد، این ترکیب توانست حدود ۵۰ درصد از تراکم بنزن ۱۰۰ ppm به راکتور DBD را حذف کند که نسبت به حالت بدون فتوکاتالیست ۱۰ درصد افزایش را نشان داد (مقاله LEE). در مطالعه Maciucă و همکاران که با عنوان اثر تقویتی تلفیق فتوکاتالیست/پلاسما در حذف غلظت‌های پایین VOC در سال ۲۰۱۲ انجام شد، ۵۰ ppm از ایزووالرآلدئید با استفاده از تلفیق فتوکاتالیست دی تیتانیوم سوار شده بر فایبرگلاس مورد آزمایش قرار گرفت. در حالت پلاسمای بدون فتوکاتالیست این سیستم تنها قادر بود ۳۹/۲ درصد را حذف کند و با استفاده از تلفیق فتوکاتالیست /پلاسما، ۴۴/۲ درصد از آلاینده را حذف کرد (۴۵، ۵۰). از طرفی در صورت عدم استفاده از فتوکاتالیست با پلاسما برای رسیدن به این درصد از راندمان حذف قطعاً به مقادیر بالایی از ولتاژ برای دستیابی به انرژی کافی، نیاز است، لذا استفاده از فتوکاتالیست سبب صرفه‌جویی در مصرف انرژی شده است. یکی دیگر از دلایل بالا بودن راندمان حذف این است که استفاده از تخلیه مانع دی‌الکترون سبب توزیع یکدست الکترون‌های پرانرژی در سرتاسر منطقه تخلیه و بنابراین بهبود برخورد این الکترون‌ها با آلاینده و دیگرگونه‌ها می‌شود (۴۷، ۵۱). در مطالعه Kang و همکاران تلفیق فتوکاتالیست/پلاسما توانست در ولتاژ ۱۳ کیلوولت میزان ۷۰ درصد از تولوئن ورودی با غلظت ۱۰۰۰ ppm را حذف کند (۴۸) که در مقایسه با مطالعه حاضر با وجود اختلاف ولتاژ بیش از ۶ کیلوولت، راندمان پایین‌تری حاصل شد. در پژوهش Sun و گروهش که از پلاسما به‌عنوان منبع

2016;184:355-63.

- Fan X, Zhu T, Wang M, Li X. Removal of low-concentration BTX in air using a combined plasma catalysis system. *Chemosphere*. 2009;75(10):1301-6.
- Zhu B, Li X-S, Liu J-L, Liu J-B, Zhu X, Zhu A-M. In-situ regeneration of Au nanocatalysts by atmospheric-pressure air plasma: Significant contribution of water vapor. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;179:69-77.
- Sahranavard Y, Zare S, Kalantary S, Omidi L, Karami

- M. Determining Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes (BTEX) Concentrations in the Hydrometallurgical Environment of Sarcheshmeh Copper Complex. *Journal of Occupational Hygiene Engineering*. 2016;2(4):9-13.
6. Zhang Z, Jiang Z, Shangguan W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. *Catalysis Today*. 2016;264:270-8.
  7. Wu J, Sun W, Cao L, Yang J. Removal of highly concentrated toluene from flue gas by an anode-supported solid oxide fuel cell reactor to generate electricity. *Chemical Engineering Journal*. 2016;301:334-41.
  8. Dorsey A. Toxicological profile for toluene. 2000.
  9. Agency. USEP. Integrated Risk Information System (IRIS) on Toluene. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 2005.
  10. SERVICES USDOHAH. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR TOLUENE. 2017.
  11. Li Y, Fan Z, Shi J, Liu Z, Shangguan W. Post plasma-catalysis for VOCs degradation over different phase structure MnO<sub>2</sub> catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2014;241:251-8.
  12. Sharma A, Lee B-K. Structure and activity of TiO<sub>2</sub>/FeO co-doped carbon spheres for adsorptive-photocatalytic performance of complete toluene removal from aquatic environment. *Applied Catalysis A: General*. 2016;523:272-82.
  13. Harling AM, Glover DJ, Whitehead JC, Zhang K. The role of ozone in the plasma-catalytic destruction of environmental pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;90(1):157-61.
  14. Fiedler J, Lietz E, Bendix D, Hebecker D. Experimental and numerical investigations of a plasma reactor for the thermal destruction of medical waste using a model substance. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2004;37(7):1031.
  15. E. Gomeza b, D. Amutha Rania,b, C.R. Cheesemanb, D. Deeganc, M. Wisec, A.R. Boccaccinia,. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161:614-26.
  16. Veerapandian SK, Leys C, De Geyter N, Morent R. Abatement of VOCs using packed bed non-thermal plasma reactors: a review. *Catalysts*. 2017;7(4):113.
  17. Nehra V, Kumar A, Dwivedi H. Atmospheric non-thermal plasma sources. *International Journal of Engineering*. 2008;2(1):53-68.
  18. Tang X, Feng F, Ye L, Zhang X, Huang Y, Liu Z, et al. Removal of dilute VOCs in air by post-plasma catalysis over Ag-based composite oxide catalysts. *Catalysis today*. 2013;211:39-43.
  19. Mok Y, Kim D. Treatment of toluene by using adsorption and nonthermal plasma oxidation process. *Current Applied Physics*. 2011;11(5):S58-S62.
  20. Whitehead JC. Plasma catalysis: a solution for environmental problems. *Pure and Applied Chemistry*. 2010;82(6):1329-36.
  21. Dang X, Huang J, Cao L, Zhou Y. Plasma-catalytic oxidation of adsorbed toluene with gas circulation. *Catalysis Communications*. 2013;40:116-9.
  22. Huang H, Ye D, Leung DY, Feng F, Guan X. Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011;336(1):87-93.
  23. Vandenbroucke AM, Morent R, De Geyter N, Leys C. Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement. *Journal of hazardous materials*. 2011;195:30-54.
  24. Kim H-H, Teramoto Y, Negishi N, Ogata A. A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: A review. *Catalysis Today*. 2015;256:13-22.
  25. Van Durme J, Dewulf J, Demeestere K, Leys C, Van Langenhove H. Post-plasma catalytic technology for the removal of toluene from indoor air: Effect of humidity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009;87(1):78-83.
  26. Yao S, Kuo H. Photocatalytic Degradation of Toluene on SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Photocatalyst in a Fluidized Bed Reactor. *Procedia Engineering*. 2015;102:1254-60.
  27. Pham T-D, Lee B-K. Novel adsorption and photocatalytic oxidation for removal of gaseous toluene by V-doped TiO<sub>2</sub>/PU under visible light. *Journal of hazardous materials*. 2015;300:493-503.
  28. Kim K-D, Dey NK, Seo HO, Kim YD, Lim DC, Lee M. Photocatalytic decomposition of toluene by nanodiamond-supported TiO<sub>2</sub> prepared using atomic layer deposition. *Applied Catalysis A: General*. 2011;408(1):148-55.

29. Haider AJ, Jameel ZN, Al-Hussaini IH. Review on: titanium dioxide applications. *Energy Procedia*. 2019;157:17-29.
30. Najarian F, Golbabaie F, Ghahri A, Azam K. Comparative study of the Sevoflurane Adsorption Capacity on Carbon Media Impregnated with Titanium Oxide Nanoparticles. *Journal of Health and Safety at Work*. 2019;9(4):283-97.
31. Czaplewski KF, Reitz TL, Kim YJ, Snurr RQ. One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002;56(1):55-64.
32. Schüth F, Schmidt W. Microporous and mesoporous materials. *Advanced Materials*. 2002;14(9):629-38.
33. Bekkum Hv. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials. *Progress and Prospects*. 2005;157.
34. Simakova I, Demidova YS, Simonov M, Niphadkar P, Bokade V, Devi N, et al. Mesoporous carbon and microporous zeolite supported Ru catalysts for selective levulinic acid hydrogenation into  $\gamma$ -valerolactone. *Catalysis for Sustainable Energy*. 2019;6(1):38-50.
35. Irvani H, Jafari MJ, Zendehtdel R, Khodakarim S, Rafiepour A. Removing H<sub>2</sub>S gas from the air stream using zeolite ZSM-5 substrate impregnated with magnetite and ferric nanoparticles. *Journal of Health and Safety at Work*. 2020;10(1):24-36.
36. Hu C, Zhang H, Wu S, Xiao R. Molecular shape selectivity of HZSM-5 in catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors: The effective pore size. *Energy Conversion and Management*. 2020;210:112678.
37. Argauer RJ, and Landolt, G. It., U. S. Patent 3,702,886. 1972.
38. Guo Y-f, Ye D-q, Chen K-f, He J-c. Toluene removal by a DBD-type plasma combined with metal oxides catalysts supported by nickel foam. *Catalysis today*. 2007;126(3-4):328-37.
39. Takeuchi M, Kimura T, Hidaka M, Rakhmawaty D, Anpo M. Photocatalytic oxidation of acetaldehyde with oxygen on TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 photocatalysts: effect of hydrophobicity of zeolites. *Journal of Catalysis*. 2007;246(2):235-40.
40. Xu X, Wang P, Xu W, Wu J, Chen L, Fu M, et al. Plasma-catalysis of metal loaded SBA-15 for toluene removal: Comparison of continuously introduced and adsorption-discharge plasma system. *Chemical Engineering Journal*. 2016;283:276-84.
41. Treacy MM, Higgins JB, von Ballmoos R. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Zeolites*. 1996;5(16):330-802.
42. Krisnandi YK, Nurani DA, Reza M, Samodro BA, Susianto N, Putrananda AT, et al. Partial Oxidation of Methane to Methanol on Cobalt Oxide-Modified Hierarchical ZSM-5. *Methane-Synthesis, Conversion and Utilization*: IntechOpen; 2019.
43. Klionsky DJ, Abdelmohsen K, Abe A, Abedin MJ, Abeliovich H, Acevedo Arozena A, et al. Guidelines for the use and interpretation of assays for monitoring autophagy. *Autophagy*. 2016;12(1):1-222.
44. Futamura S, Einaga H, Kabashima H, Hwan LY. Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition. *Catalysis Today*. 2004;89(1):89-95.
45. Maciuca A, Batiot-Dupeyrat C, Tatibouët J-M. Synergetic effect by coupling photocatalysis with plasma for low VOCs concentration removal from air. *Applied catalysis B: environmental*. 2012;125:432-8.
46. Byung-Yong Lee a S-HPa, Sung-Chul Lee a, Misook Kangb, Suk-Jin Chounga. Decomposition of benzene by using a discharge plasma-photocatalyst hybrid system. *Catalysis Today*. 2004;93-95:769-76.
47. Delagrangé S, Pinard L, Tatibouët J-M. Combination of a non-thermal plasma and a catalyst for toluene removal from air: Manganese based oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;68(3):92-8.
48. Misook Kang B-JK, Sung M. Cho1, Chan-Hwa Chung, Byung-Woo Kim, Gui Young Han, Ki Joon Yoon. Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO<sub>2</sub> catalytic system *Journal of Molecular Catalysis A*. 2002;180:125-32.
49. H Huang DY. Combination of photocatalysis downstream the non-thermal plasma reactor for oxidation of gas-phase toluene. *Journal of hazardous materials*. 2009.
50. An HTQ, Huu TP, Le Van T, Cormier JM, Khacef A. Application of atmospheric non thermal plasma-catalysis hybrid system for air pollution control: Toluene removal. *Catalysis Today*. 2011;176(1):474-7.
51. Karatum O, Deshusses MA. A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2016;294:308-15.
52. Sun R-B, Xi Z-G, Chao F-H, Zhang W, Zhang H-S, Yang D-F. Decomposition of low-concentration gas-phase toluene using plasma-driven photocatalyst reactor. *Atmospheric Environment*. 2007;41(32):6853-9.