



حذف بخارات اتیل بنزن با استفاده از نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشی شده بر

روی بستر زئولیت HZSM-5

مریم فیض عارفی^۱، فرشید قربانی شهنا^۲، عبدالرحمان بهرامی^۳، حسین ابراهیمی^۴

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۴/۰۳

تاریخ ویرایش: ۹۵/۱۲/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۳/۲۸

چکیده

زمینه و هدف: اتیل بنزن یکی از ترکیبات آلی فرار خطرناک سرطان‌زا است که در صنایع مختلف تولید یا مورد استفاده قرار می‌گیرد، لذا کاهش استفاده و کنترل انتشار آن دارای اهمیت است. هدف این مطالعه تعیین اثربخشی نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشی شده بر روی بستر زئولیت HZSM-5 برای کنترل اتیل بنزن است.

روش بررسی: نانو کامپوزیت پوشی شده بر روی زئولیت به روش سل ژل سنتز شده و ویژگی‌های مورفولوژی آن با استفاده از الگوی XRD، طیف FTIR و تصاویر SEM تعیین شده است. تأثیر غلظت اولیه آلاینده، رطوبت نسبی و زمان ماند بر بازده نانو کامپوزیت در کنترل اتیل بنزن مورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی اثرات اصلی و اثرات متقابل و به منظور بهینه نمودن تعداد آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ استفاده گردیده و آزمایش‌ها به وسیله نرم‌افزار Design Expert 9 طراحی شد.

یافته‌ها: نتایج مطالعه نشان داد اندازه ذرات نانو کامپوزیت پوشی شده بر روی بستر زئولیت کمتر از ۸۰ نانومتر بوده است. شرایط بهینه حذف اتیل بنزن در رطوبت نسبی ۵۰٪، زمان ماند ۱۹ ثانیه و غلظت اولیه ۳۰۰ ppm حاصل شد. در این شرایط نانو کامپوزیت قادر به حذف ۹۵٪ بخارات اتیل بنزن شد.

نتیجه‌گیری: نانو کامپوزیت سنتز شده در شرایط مورد مطالعه دارای راندمان بالا بوده و مناسب جهت حذف اتیل بنزن در فاز گازی است. از جمله مزایای این نانو کامپوزیت واکنش در دمای اتاق، راندمان بالا حتی در غلظت‌های بالا است. نتایج نشان داد که پوشش نانو کامپوزیت بر روی بستر زئولیتی HZSM-5 قابلیت جذبی بالایی اتیل بنزن در فاز گازی است.

کلیدواژه‌ها: نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ ، جذب، اتیل بنزن، زئولیت HZSM-5.

مقدمه

مهم‌ترین مزیت روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی آن است که واکنش در دماهای پایین‌تر صورت می‌گیرد. امروزه روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی یک روش سریع و مقرون‌به‌صرفه برای پالایش VOC ها محسوب می‌شود [۴]. از روش‌های تخریبی دیگر این ترکیبات می‌توان به جذب شیمیایی، اکسیداسیون حرارتی و کاتالیستی، پلاسماهای غیرحرارتی و تجزیه زیستی اشاره نمود [۵-۹].

از جمله روش‌های غیر تخریبی می‌توان به روش جذب آلاینده اشاره نمود که تنها سبب شده تا آلاینده از هوا جدا شده و به یک جاذب منتقل گردد. در فرایند

اتیل بنزن از جمله ترکیبات آلی فرار خطرناک بوده که به دلیل استفاده در صنایع شیمیایی و پتروشیمی مواجهه با آن اتفاق می‌افتد [۱] از جمله اثرات مواجهه با اتیل بنزن: تحریک پوست، مشکلات تنفسی، سرطان و تأثیر بر سیستم عصبی مرکزی و سیستم گردش خون است [۲، ۳]، بنابراین کنترل این آلاینده حائز اهمیت است. روش‌های متنوعی جهت حذف ترکیبات آلی فرار وجود داشته که به دو دسته کلی روش تخریبی و غیر تخریبی طبقه‌بندی می‌شوند از جمله روش‌های تخریبی متداول، روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی است. در واقع

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، قطب علمی بهداشت حرفه‌ای و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، همدان، ایران.

۲- (نویسنده مسئول) دانشیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، قطب علمی بهداشت حرفه‌ای و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، همدان، ایران. fghorbani@umsha.ac.ir

۳- استاد، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، قطب علمی بهداشت حرفه‌ای و مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، همدان، ایران.

۴- استادیار، گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران.

روش بررسی

طراحی آزمایش: به منظور ارزیابی اثرات اصلی و اثرات متقابل و بهینه نمودن تعداد آزمایش‌ها از روش سطح پاسخ^۱ استفاده گردید. سه متغیر در سه سطح شامل: غلظت ۲۰۰، ۱۰۰ و ۳۰۰ ppm، رطوبت (۳۰، ۵۰ و ۷۰ درصد) و زمان ماند (۱، ۱۰ و ۱۹ ثانیه) در نظر گرفته شده است. در مجموع تعداد ۱۷ حالت آزمایش برآورد گردید. آزمایش‌ها به وسیله نرم‌افزار Design Expert 9 طراحی شد.

در این مطالعه دو شرایط بهینه بررسی شده است که شامل شرایط بهینه برای زمان‌ماندهای کوتاه (قابلیت کاربرد در شرایط واقعی صنعت) و شرایط بهینه آزمایشگاهی که در آن زمان‌ماندهای بیشتر آزمایش شده تا میزان افزایش راندمان در شرایط ایده آل آزمایشگاهی بررسی شود.

تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از روش رگرسیونی حذفی رو به عقب با مقدار $\alpha = 0.10$ برای خروج عامل از مدل، صورت گرفت؛ که بیانگر آن است که متغیرهای با p-value بیشتر از ۰.۱ از تجزیه و تحلیل کنار گذاشته می‌شوند.

سنتز نانو کامپوزیت به روش سل ژل:

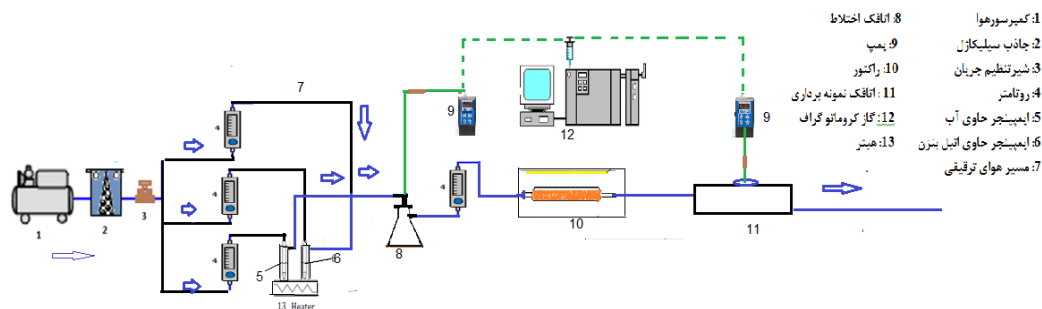
به منظور سنتز نانو کامپوزیت $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ از روش سل ژل استفاده شده است [۱۶] به این منظور: مقدار ۲۸/۲۸ گرم $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ را درون بشر حاوی ۲۸ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته هم زده تا کامل حل شود. سپس ۷/۵۰ گرم $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ را درون بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۸ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و تا حل شدن کامل به وسیله همزن مغناطیسی هم زده می‌شود. در مرحله بعدی ۰/۸۷ گرم MnO_2 در بشر حاوی ۴ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته سپس محلول به دست آمده در یک بشر ۲۰۰ میلی‌لیتری ریخته می‌شود و به منظور همگن‌سازی به طور مرتب با همزن مغناطیسی هم زده شد، سپس ۲۰ میلی‌لیتر بوتانول به محلول افزوده و هم زده شد. سپس ۳ میلی‌لیتر اسید

جذب ماده جاذب بدون تخریب آلاینده و اینکه تغییری در ساختار آلاینده ایجاد شود موجب حذف آلاینده می‌گردد [۹].

در فرایندهای فتوکاتالیستی نیز جذب آلاینده تا حدی وجود دارد. مطالعات نشان داده کاتالیست‌هایی که دارای بستر باشند فرایند حذف آلاینده در آن‌ها بهتر انجام می‌شود که به علت خاصیت بستر در افزایش مدت‌زمان تماس آلاینده با کاتالیست است. در واقع بستر به عنوان جاذب، عمل جذب آلاینده بر روی کاتالیست را تسهیل می‌کند. در میان بسترهای مرسوم، زئولیت یک ماده متخلخل با قابلیت جذب فوق‌العاده بالا است [۸، ۱۰، ۱۱] که علاوه بر خواص مربوط به یک بستر مناسب، به دلیل افزایش مدت‌زمان تماس آلاینده با کاتالیست خواص فتوکاتالیستی را نیز افزایش می‌دهد [۱۳ و ۱۲]. به نظر می‌رسد استفاده از زئولیت HZSM-5 به عنوان بستر کاتالیست علاوه بر ارتقا خاصیت فتوکاتالیستی سبب افزایش عمر مفید آن نیز بشود. مطالعات متعددی از کاربرد کاتالیست‌هایی همچون اکسیدهای آهن و منگنز و نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی در جهت حذف آلاینده‌هایی همچون فرمالدهید و بنزن صورت گرفته است [۱۴].

$\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ یک کاتالیست جدید است که در پژوهش‌هایی جهت حذف فتوکاتالیستی فنول و مالاشیت سبز در تصفیه پساب، مورد مطالعه قرار گرفته است. [۱۵، ۱۶] با توجه به اینکه ترکیبات آلی فرار بیشتر به شکل گاز و بخار در محیط وجود دارند و از طرفی مواجهه استنشاقی در محیط کاری مهم‌ترین نوع مواجهه است و تاکنون مطالعه‌ای در زمینه استفاده از این نانو کامپوزیت در حذف آلاینده‌های هوا برد صورت نگرفته است هدف از مطالعه حاضر حذف بخارات اتیل بنزن با استفاده از نانو کامپوزیت $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ پوشش شده بر روی بستر زئولیت HZSM-5 و بررسی عوامل مؤثر بر بازده حذف اتیل بنزن است.

^۱Response Surface



شکل ۱- پایلوت آزمایش نانو کامپوزیت

پایلوت نمونه برداری: پایلوت آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است. در این مطالعه محفظه‌ای به شکل مکعب مستطیل به ابعاد 8×35 سانتی متر مورد استفاده قرار گرفته است. سطوح محفظه از آینه ساخته شده بود تا نور به تمام سطح راکتور منعکس شود. در داخل این محفظه یک راکتور استوانه‌ای شکل از جنس پیرکس به طول ۳۲ میلی متر با سطح مقطع ۱۰ میلی متر و دارای حجم ۲۵ میلی متر قرار داده شد. ۴ گرم نانو کامپوزیت در داخل راکتور ریخته شد. برای فعال نمودن فتوکاتالیست از لامپ LED دارای طول موج در محدوده نور مرئی، در بالای محفظه استفاده شد.

سنجش کارایی نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی بستر زئولیت HZSM-5 در حذف بخارات اتیل بنزن: به منظور سنجش کارایی نانو کامپوزیت غلظت‌های مورد نیاز از بخارات اتیل بنزن به روش دینامیک تولید و وارد راکتور می شد. تولید غلظت‌های مورد نیاز به روش تبخیر آلاینده با استفاده از ایمپینجر و یک ایمپینجر حاوی ماده اتیل بنزن جهت تولید بخارات اتیل بنزن و یک ایمپینجر حاوی آب جهت تأمین رطوبت استفاده شد. با تنظیم دبی هوای عبوری از اتیل بنزن و دمای محلول میزان تبخیر آلاینده کنترل شده و غلظت مورد نیاز تولید شد. همه آزمایش‌ها در دمای اتاق (۲۵ درجه سانتی گراد) انجام شد.

جهت حصول اطمینان از رسیدن به غلظت مورد نظر بعد از مدت زمان حدود ۱۵ دقیقه کار کردن مدار در

نیتریک ۶۵٪ افزوده شده و با یک همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه هم زده می شود تا حل گردد. تمام مواد اولیه محصول شرکت مرک با درجه خلوص بیش از ۹۵ درصد بوده است. در نهایت محلول برای مدت ۵ روز در دمای اتاق نگهداری می شود تا ژل تشکیل شود. بعد از تشکیل ژل قبل از قرار دادن نمونه در داخل خشک کن الکتریکی مقدار ۴۰ گرم از پودر زئولیت ZSM-5 با قطر ذرات ۲۵ نانومتر و نسبت Si/Al ۲۵ (شرکت اسپگ) به داخل ژل افزوده شده و هم زده می شود تا به طور یکنواخت کاتالیست بر روی این بستر پوشش شود. بعد از تشکیل ژل، ماده مورد نظر جهت تبخیر بیشتر محلول و خشک شدن ژل در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۶ ساعت در خشک کن الکتریکی گرم می شود. ژل خشک شده به بوتله چینی منتقل شده و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد برای مدت زمان ۳ ساعت در کوره الکتریکی قرار داده شده که جهت سوختن مواد آلی غیر ضروری و کلسینه شدن است. نمونه‌ها با استفاده از هاون آسیاب می شود تا پودری به رنگ زرد مایل به نارنجی به دست آید. نانو کامپوزیت سنتز شده تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شد. به منظور تعیین مشخصات ریخت شناسی نانو کامپوزیت سنتز شده، از طیف FTIR، (دستگاه اسپکترومتر FT-IR مدل PerkinElmer)، الگوی XRD (دستگاه پراش پرتو X مدل ADP2000 ساخت شرکت ITALSTRUCTURE) تصاویر SEM و EDX (میکروسکوپ الکترونی روبشی، مدل MIRA3 شرکت TESCAN) استفاده شد.

K فاکتور شکل (۰/۹۴) و λ طول موج XRD (برابر با β کل عرض در نصف حداکثر شدت تابش پرتو برحسب رادیان و θ زاویه تابش برحسب رادیان است.

تعیین نقطه شکست جذب: برای تعیین نقطه شکست جذب، غلظت آلاینده در شرایط بهینه افزایش داده شد و راندمان نانو کامپوزیت مورد پایش قرار گرفت تا بدین ترتیب غلظتی که در آن راندمان نانو کامپوزیت کاهش می‌یابد تعیین گردد.

به‌منظور تعیین میزان فعالیت نانو کامپوزیت بعد از تعیین شرایط بهینه، مدار آزمایش به‌طور پیوسته فعالیت داشته و آلاینده به داخل راکتور تزریق شده است. به‌این ترتیب در طی این مدت در بازه‌های زمانی ۴ ساعته راندمان راکتور سنجیده شد. این روند تا کاهش راندمان به حدود ۲۰ درصد عملکرد نانو کامپوزیت پایش شده است.

یافته‌ها

مشخصات ریخت شناسی نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ بستری زئولیت HZSM-5: مشخصات ریخت‌شناسی نانو کامپوزیت سنتز شده به تفکیک بیان شده است.

طیف FTIR: به‌منظور تعیین ساختار باند نمونه نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ دارای بستری زئولیتی از طیف FTIR استفاده شد. با توجه به مطالعات گذشته عدد موجی $500-4000\text{ cm}^{-1}$ برای بررسی مشخصات نانو کامپوزیت سنتز شده استفاده شد. طیف FTIR نانو کامپوزیت در شکل ۲ ارائه شده است. شدت باندهای به‌دست آمده از نمونه نشان داده پیک 3435 cm^{-1} مربوط به مولکول‌های آبی است که به داخل کریستال جذب شده‌اند و پیک 1623 مولکول‌های آزاد آب می‌باشند. پیک 553 مربوط به پیوند Fe-O و باند 797 مربوطه به پیوند Al-O است [۱۶]. پیک‌های $1223/53$ و $1096/12$ مربوط به ارتعاشات ساختاری زئولیت ZSM-5 است و پیک‌های کوچک مربوط به اکسید آهن و آلومینیوم و عدم رؤیت پیک جذبی مربوط به

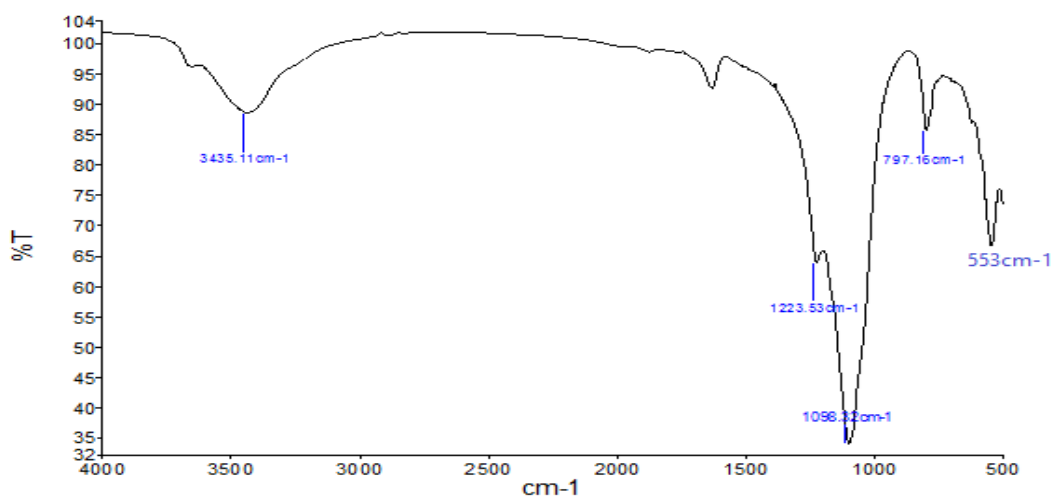
غلظت مشخص، با استفاده از جاذب زغال فعال از درون اتاقک‌های تعبیه‌شده قبل و بعد از راکتور، به‌وسیله پمپ‌های دبی پایین که دبی آن‌ها روی 100 میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم شده بود نمونه‌برداری از هوا به مدت 15 دقیقه انجام شد. به‌این ترتیب، به‌طور هم‌زمان میزان آلاینده قبل و بعد از راکتور سنجش و میزان حذف آلاینده در اثر واکنش روی سطح نانو کامپوزیت سنجیده شده است. بعد از اتمام نمونه‌برداری زغال فعال درون ویالی ریخته شده و یک میلی‌لیتر دی سولفید کربن افزوده شد و به مدت نیم ساعت نمونه‌ها در داخل شیکر قرار داده شده است تا آلاینده به‌طور کامل استخراج گردد. به‌منظور تعیین میزان فعالیت فتوکاتالیستی غلظت CO_2 قبل و بعد از راکتور با استفاده از دستگاه قرائت مستقیم CO_2 (مدل KIMO-AQ 100) سنجیده شده و میزان فعالیت فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سنتز شده بررسی شده است. همچنین به‌منظور تعیین دیگر محصولات ناشی از واکنش اتیل بنزن و این نانو کامپوزیت نمونه بعد از راکتور به دستگاه GC-MASS مدل Varian با استفاده از ستون موئین RTX-624 با مشخصات (0.25mm ID , $1.4\mu\text{m}$ 30m) تزریق شده است.

به‌منظور تعیین میزان کارایی نانو کامپوزیت سنتز شده از طریق فرایند جذب نیز از عبور گاز بی‌اثر نیتروژن، خاموش کردن لامپ LED و حذف رطوبت و توانایی نانو کامپوزیت در حذف اتیل بنزن در غلظت 300 ppm به مدت 15 دقیقه استفاده شد. جهت محاسبه راندمان حذف اتیل بنزن از رابطه ۱ استفاده شد.

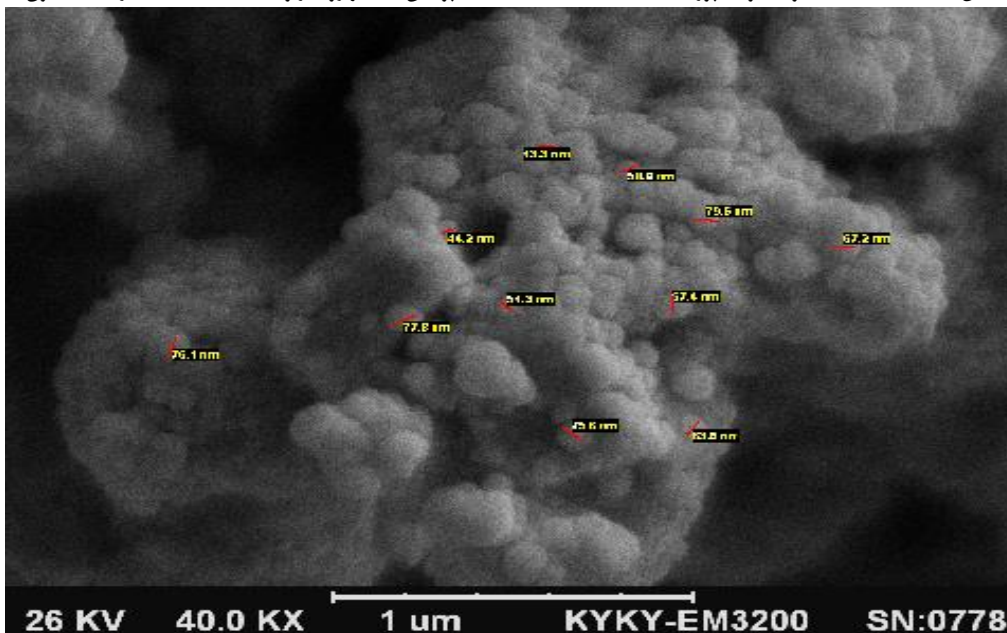
$$1) \quad E(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

تعیین سایز ذرات (D) نانو کامپوزیت سنتز شده با استفاده از الگوی XRD مطابق با رابطه ۲ محاسبه می‌گردد [۲].

$$2) \quad D = k \lambda \div \beta \cos \theta$$



شکل ۲- طیف FTIR، نمونه نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5 بعد از کلسیناسیون

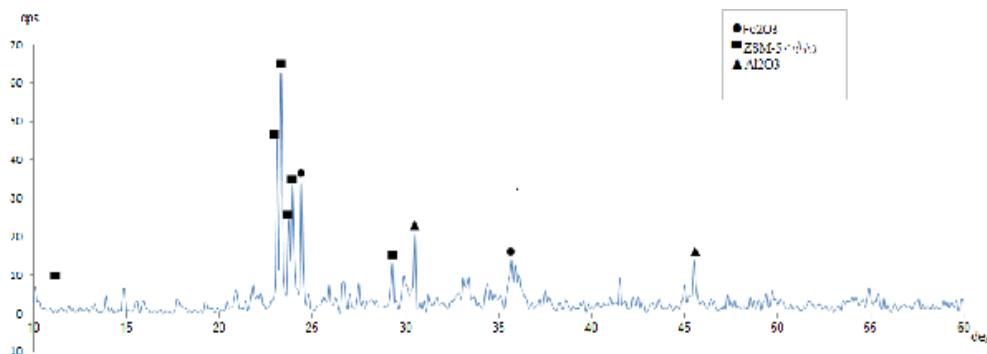


شکل ۳- تصاویر SEM از نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5 با بزرگنمایی‌های مختلف

منگنز نشان‌دهنده توزیع مناسب این ترکیبات بر روی زئولیت ZSM-5 است.

تصاویر SEM: تصاویر SEM تهیه‌شده از سطح نانو کامپوزیت نشان داده سایز ذرات نانو کامپوزیت کمتر از ۸۰ نانومتر (رنج ۴۳٫۳-۷۹٫۶nm) بوده است. با توجه به EDX به دست آمده درصد عنصری اکسید آلومینیوم و اکسید آهن کمتر از ۱۰ درصد و اکسید منگنز بسیار جزئی (کمتر از ۳ درصد) بوده است (شکل

۳).
الگوی XRD: جهت تعیین اندازه ذرات و ساختار نمونه $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی بستر زئولیت، با استفاده از دستگاه پراش پرتوایکس، الگوی XRD تهیه شده است. نتایج نشان‌دهنده وجود پیک‌های مربوط به زئولیت ZSM-5 در الگو است و پیک‌های مربوط به عناصر Al_2O_3 و Fe_2O_3 به میزان جزئی و MnO_2 اصلاً مشاهده نمی‌شود، به این علت که



شکل ۴- الگوی XRD مربوط به نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5

نتایج آزمایشات نشان داده راندمان حذف اتیل بنزن با استفاده از نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5، حداقل $55/96\%$ و حداکثر $98/93\%$ به دست آمده است و 97% فعالیت جذبی داشته است.

شرایط بهینه: در زمان ماند ۱ ثانیه حداکثر راندمان در غلظت 300 ppm و رطوبت نسبی 50% حدود $77/22\%$ به دست آمده است (شرایط بهینه برای زمان ماند کوتاه) و در زمان ماند ۱۹ ثانیه حداکثر راندمان در غلظت 300 ppm و رطوبت نسبی 50% حدود $98/95\%$ به دست آمده است (شرایط ایده آل آزمایشگاهی).

محصولات حاصل از واکنش اکسیداسیون فتوکاتالیستی اتیل بنزن به وسیله نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5 فقط CO_2 بوده است. میزان تولید CO_2 در شرایط بهینه (آزمایشگاهی) $30-40\text{ ppm}$ بوده است.

تأثیر رطوبت بر راندمان حذف اتیل بنزن: در این مطالعه نشان داده شده است که افزایش رطوبت نسبی از 30% تا 70% تأثیر معنی داری بر راندمان حذف نداشته است ($p=0/311$). اما با افزایش رطوبت تا 90% درصد هم زمان با افزایش غلظت تا حدود 3000 ppm موجب کاهش راندمان از 98% به 92% شده است.

تأثیر زمان ماند بر راندمان حذف اتیل بنزن: در این مطالعه نتایج نشان داده که زمان ماند تأثیر مثبت و معنی داری بر راندمان حذف اتیل بنزن داشته است

این ترکیبات در ساختار متخلخل زئولیت لایه نشانی شده اند و در الگوی XRD حضور ندارند (شکل ۴). با استفاده از رابطه ۲ حداکثر سایز ذرات سنتز شده در الگوی XRD $86/97$ نانومتر به دست آمده است. بر مبنای طرح آزمایش شرح داده شده، لیست ۱۷ آزمایش که شامل مقادیر متغیرهای غلظت، زمان ماند و رطوبت نسبی در هر آزمایش است و همچنین نتایج محاسبه راندمان حذف آلاینده در جدول ۱ ارائه شده است.

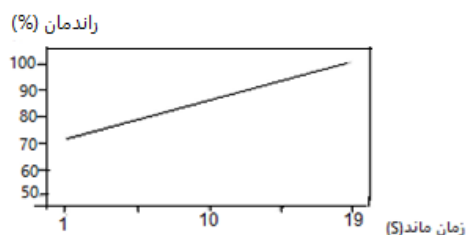
جدول ۱- آزمایش های طراحی شده و درصد حذف آلاینده

شماره آزمایش	متغیرها			راندمان حذف آلاینده (%)
	زمان ماند (s)	غلظت (ppm)	رطوبت (%)	
۱	۱۰	۱۰۰	۵۰	۹۶,۴
۲	۱۹	۲۰۰	۵۰	۹۷,۵۶
۳	۱	۲۰۰	۳۰	۶۴,۴۳
۴	۱	۲۰۰	۷۰	۵۵,۹۶
۵	۱۰	۳۰۰	۵۰	۹۸,۸۵
۶	۱۰	۲۰۰	۳۰	۹۸,۲۶
۷	۱۹	۱۰۰	۷۰	۹۶
۸	۱۹	۲۰۰	۵۰	۹۷,۵۹
۹	۱	۳۰۰	۵۰	۷۷,۲۲
۱۰	۱۹	۲۰۰	۵۰	۹۷,۳
۱۱	۱۹	۱۰۰	۳۰	۹۶,۷
۱۲	۱۹	۲۰۰	۵۰	۹۷,۸۵
۱۳	۱۹	۳۰۰	۷۰	۹۸,۹۳
۱۴	۱	۱۰۰	۵۰	۶۵,۳۵
۱۵	۱۹	۳۰۰	۳۰	۹۸,۸۳
۱۶	۱۹	۲۰۰	۵۰	۹۷,۹۷
۱۷	۱۰	۲۰۰	۷۰	۹۷,۷۹

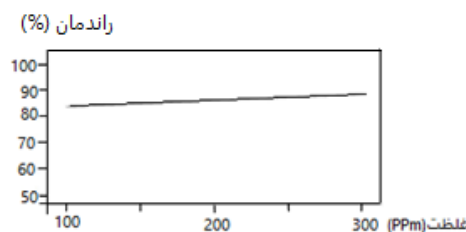
۳۴ ساعت فعالیت مداوم، راندمان نانو کامپوزیت از ۷۷/۲۲٪ به ۲۰٪ کاهش یافته است.

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه الگوهای XRD تهیه شده نشان داده پیک‌های مربوط به ماده زئولیت بیشتر به چشم می‌خورد و دیگر ترکیبات در حد بسیار جزئی به صورت عنصری وجود دارند و این مؤید این مسئله است که عناصر مذکور به خوبی بر روی زئولیت و درون منافذ آن پوشش شده است. این نتایج با نتیجه مطالعه تسفا الوما و همکاران که برای اولین بار این نانو کامپوزیت را سنتز نموده‌اند همخوانی دارد [۱۶]. در مطالعه حاضر رطوبت نسبی در رنج ۷۰-۳۰٪ تأثیر معنی‌داری بر راندمان حذف اتیل بنزن نداشته است ولی زمانی که رطوبت بیش از ۸۰٪ رسیده است راندمان کاهش یافته است که می‌تواند به این دلیل باشد که استفاده از زئولیت به‌عنوان بستر کاتالیست موجب شده تا فعالیت جذبی این کاتالیست غالب بوده و رطوبت عمدتاً در فعالیت فتوکاتالیستی موجب بهبود راندمان حذف آلاینده می‌گردد در حالی که در فرایند جذب رطوبت تأثیر منفی دارد، در مراحل اولیه به دلیل اینکه هنوز جاذب اشباع نشده است رطوبت تأثیری نداشته اما به تدریج با افزایش رطوبت، به دلیل رقابت بین مولکول‌های آب و مولکول‌های آلاینده در اشغال جایگاه‌های فعال سطح نانو کامپوزیت، راندمان کاهش یافته است. در حالی که در مطالعه مهری زاده و همکاران بر روی حذف تولوئن گازی با استفاده از نانو ذرات $ZnFe_2O_4$ افزایش رطوبت موجب افزایش راندمان حذف شده است زیرا در این مطالعه فعالیت فتوکاتالیستی غالب بوده است و رطوبت منبع تولید رادیکال هیدروکسیل بوده است که موجب بهبود راندمان حذف فتوکاتالیستی آلاینده شده است. تأثیر بخار آب بر روی فعالیت فتوکاتالیستی به نوع آلاینده و غلظت و همچنین رطوبت بستگی دارد [۱۸]. به همین دلیل مشاهده می‌شود در بعضی مطالعات رطوبت تأثیر مثبت داشته و در بعضی دیگر رطوبت موجب کاهش راندمان حذف می‌گردد. در مطالعه چنگ و همکاران



شکل ۵- تأثیر زمان ماند بر راندمان حذف اتیل بنزن گازی با استفاده از نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5



شکل ۶- تأثیر غلظت بر راندمان حذف اتیل بنزن گازی با استفاده از نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5

به طوری که با افزایش زمان ماند از ۱ ثانیه به ۱۹ ثانیه به طور معنی‌داری راندمان افزایش یافته است (شکل ۵).

تأثیر غلظت بر راندمان حذف اتیل بنزن: در این مطالعه رنج غلظت ۱۰۰ ppm تا ۳۰۰ ppm بررسی شده است و نتایج نشان داده است غلظت تأثیر مثبت بر راندمان حذف داشته است ($p=0/001$) به طوری که با افزایش غلظت راندمان حذف افزایش یافته است (شکل ۶).

نقطه شکست جذب: با افزایش غلظت تا حدود ۳۰۰۰ ppm، راندمان حذف تغییرات محسوسی نداشته و در حد صدم درصد کاهش داشته است؛ اما با افزایش غلظت به ۳۰۰۰ ppm و همزمان افزایش رطوبت نسبی تا ۹۰ درصد، راندمان حذف اتیل بنزن از ۹۸/۹۵٪ به ۹۲٪ کاهش یافت.

عمر نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$: نتایج نشان داده این نانو کامپوزیت در شرایط بهینه برای زمان‌ماندهای کوتاه که در غلظت ۳۰۰ ppm، رطوبت نسبی ۵۰ درصد و زمان ماند ۱ ثانیه به دست آمده است راندمان ۷۷/۲۲٪ داشته است و در طی مدت

افزایش رطوبت تا ۵۰-۴۰٪ موجب افزایش راندمان و رطوبت‌های بالاتر از ۸۰٪ موجب کاهش راندمان شده است [۱۹]. در مطالعه‌ی ریگنهارد و همکاران با عنوان اکسیداسیون کاتالیستی تتراکلریدکربن با استفاده از Y-Zeolite، نتایج نشان داده حضور بخار آب در هوای ورودی به راکتور برای جلوگیری از تخریب ماتریکس زئولیت و حفظ فعالیت کاتالیست ضروری است [۲۰]. زهیری عبدالله و همکاران مطالعه‌ای بر روی حذف ترکیبات آلی فرار با استفاده از زئولیت HZSM-5 اصلاح‌شده انجام دادند نتایج نشان داده حضور ۹۰۰۰ ppm بخار آب به دلیل ایجاد رقابت بین مولکول‌های آب و آلاینده در جذب جایگاه‌های فعال، موجب کاهش اکسیداسیون آلاینده شده است [۱۱]. در دیگر مطالعات مشابه نیز رقابت آلاینده و رطوبت بر سر جایگاه‌های فعال عامل کاهش راندمان محسوب می‌شود که با مطالعه ما همخوانی دارد [۱۹]. هگر و همکاران اکسیداسیون فتوکاتالیستی ترکیبات شامل تری کلرو اتیلن و تتراکلرو- اتیلن را با استفاده از TiO_2 مورد بررسی قرار دادند. برای تری کلرو اتیلن افزایش غلظت منجر به کاهش راندمان تبدیل آلاینده شده است، از این رو تأثیر آب بر راندمان تبدیل آلاینده بسیار پیچیده است و به سطح رطوبت، ساختار واکنش‌دهنده و غلظت ورودی آن بستگی دارد. تحت شرایط مطالعه هگر احتمال رقابت بین مولکول‌های آب و آلاینده برای جذب در سطح کاتالیست کم به نظر می‌رسد [۲۱]. در مطالعه هانگیو و همکاران بر روی فیلم‌های نانو کامپوزیتی $TiO_2/LDPEB$ کاهش رطوبت موجب کاهش راندمان حذف دی کلرومتان شده است [۲۴]. در مطالعه زهیری عبدالله و همکاران بر روی حذف ترکیبات کلرینه با استفاده از زئولیت ZSM-5 در غلظت ۲۵۰۰ ppm، راندمان در شرایط بدون رطوبت ۹۸٫۳٪ و در حضور رطوبت ۸۵٫۲٪ به دست آمده است [۱۱] که مشابه نتایج مطالعه ما است.

در مطالعه حاضر با افزایش زمان ماند راندمان حذف اتیل بنزن به طور معنی‌داری افزایش یافته است. در مطالعه لی و همکاران در سال ۲۰۱۶ بر روی حذف

بخارات هگزان با افزایش زمان ماند از ۰/۱۳ تا ۱/۳۰ دقیقه راندمان حذف از ۴۳٪ به ۶۸٪ افزایش یافته است [۲۶]. نتایج مطالعه برزگر و همکاران بر روی حذف تولوئن با استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح‌شده با مس نشان داده، افزایش دبی سبب شده کارایی بستر زئولیت تا حدودی کاهش یابد که به دلیل کاهش زمان ماند بوده است [۱۳]. این نتایج با مطالعه ما همخوانی داشته است. در مطالعه حاضر غلظت تأثیر معنی‌داری بر راندمان داشته است به طوری که با افزایش غلظت از ۱۰۰ ppm به ۳۰۰ ppm راندمان افزایش یافته است. در مطالعه‌ای سوانا هانگ و همکاران نتایج حاکی از آن است که در غلظت‌های پایین دی کلرومتان، نرخ حذف آهسته‌تر از غلظت‌های بالا است به این علت که در غلظت‌های پایین، جذب دی کلرومتان بر سطح کاتالیست کاهش می‌یابد [۲۴]. در مطالعه مهبری زاده و همکاران با افزایش غلظت از ۳۰۰ ppm به ۹۰۰ ppm راندمان حذف افزایش یافته است زیرا افزایش غلظت موجب شده مقادیر مولکول‌های تولوئن که به سطح کاتالیست می‌رسد افزایش یافته و راندمان بالا بوده در حالی که بعد از ۹۰۰ ppm فعالیت فتوکاتالیستی کاهش یافته زیرا با اشغال جایگاه‌های فعال سطح کاتالیست، تولید رادیکال هیدروکسیل و گونه فعال کاهش یافته و موجب کاهش راندمان می‌شود [۱۸]. که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد. در مطالعه برزگر و همکاران بر روی حذف تولوئن با استفاده از زئولیت طبیعی اصلاح‌شده با مس افزایش دبی و افزایش غلظت سبب شده کارایی بستر زئولیت تا حدودی کاهش یابد [۱۳]. نتایج مطالعه‌ی ابطحی و همکاران با هدف سنجش کارایی بیو راکتور تلفیقی ستون مایع-بیوفیلتر در حذف دی کلرومتان از جریان گاز آلوده نشان داده بیشترین راندمان در کمترین نرخ بارگذاری دی کلرومتان به داخل بیوراکتور به دست آمده است [۲۷] که با مطالعه ما مطابقت ندارد. در بعضی مطالعات که راندمان حذف با افزایش غلظت آلاینده کاهش یافته است به علت اشغال نمودن جایگاه فعال است [۱۹، ۲۵].

هر دو شرایط بهینه مورد بررسی در مطالعه ما، در

در مطالعه حاضر با افزایش زمان ماند راندمان حذف اتیل بنزن به طور معنی‌داری افزایش یافته است. در مطالعه لی و همکاران در سال ۲۰۱۶ بر روی حذف



بسیار ناچیز بوده و در حد تشخیص دستگاه نبوده و تنها مقادیر بسیار کم CO_2 قابل مشاهده و اندازه‌گیری باشد. از جمله مزایای نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5 شامل: واکنش در دمای اتاق و راندمان بالا حدود ۹۸/۹۵٪ و تحمل غلظت‌های بالا تا ۳۰۰۰ ppm است. رطوبت تأثیر معنی‌داری بر راندمان حذف اتیل بنزن نداشته است. راندمان حذف اتیل بنزن با استفاده از این نانو کامپوزیت تحت تأثیر غلظت آلاینده و زمان ماند است. نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان داده است استفاده از زئولیت ZSM-5 به عنوان بستر نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ بازده حذف بسیار خوبی را برای بخارات اتیل بنزن تأمین نموده است که ناشی از افزایش سطوح جذبی برای نانو کامپوزیت است.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل حمایت مالی از انجام این مطالعه که در قالب طرح پایان‌نامه کارشناسی ارشد به شماره ۹۴۱۱۱۳۶۳۵۵ انجام شده است ابراز می‌دارد.

منابع

1. Hinojosa-Reyes Mariana, Arriaga Sonia, Diaz-Torres LA, Rodríguez-González, V. Gas-phase photocatalytic decomposition of ethylbenzene over perlite granules coated with indium doped TiO_2 . Chemical engineering journal; 2013;224:106-13.
2. Hadei M, Aalipour M, MengliZadeh N, Pourzamani H. Catalyst design for VOCs Catalytic Oxidation by modified Bi-Transition Metals Supported on HZSM-5 using Intelligent Systems Archives of Hygiene Sciences. 2016;5(1). [Persian]
3. Zhuowei Ch, Pengfei S, Lichao L, Jianmeng Ch, Liying J, Jianming Y. The interaction mechanism and characteristic evaluation of ethylbenzene/chlorobenzene binary mixtures treated by ozone-assisted UV 254nm photodegradation. Separation and Purification Technology. 2014;132:62-9.
4. Izadkhan B. Catalyst design for VOCs Catalytic

غلظت ۳۰۰ ppm و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به دست آمده است، تنها با این تفاوت که در زمان ماند ۱ ثانیه راندمان ۷۷/۲۲ درصد و در زمان ماند ۱۹ ثانیه ۹۸/۹۳ درصد بوده است. این نتایج نشان داده زمان ماند نسبت به دیگر متغیرها بر راندمان نانو کامپوزیت تأثیر معنی‌دارتری داشته است. عواملی که در به دست آمدن راندمان‌های بالا موثر بوده‌اند، شامل: سایز ریز ذرات (کمتر از ۸۰ نانومتر) بود که موجب افزایش سطح تماس آلاینده با نانو کامپوزیت و افزایش بازده شده و استفاده از بستر کاتالیست که سبب افزایش مدت‌زمان تماس آلاینده با کاتالیست می‌گردد [۱۰، ۱۲]. انتخاب زئولیت HZSM-5 به عنوان بستر کاتالیست به دلیل داشتن تخلخل بسیار بالا به عنوان یک جاذب فوق‌العاده قوی نقش داشته و موجب بهبود خواص کاتالیستی می‌شود [۱۰، ۱۳] همچنین بستر زئولیتی استفاده شده دارای ذرات با ابعاد نانومتر بوده که تمامی این موارد سبب شده تا راندمان جذب بسیار بالا بوده (حدود ۹۷٪) و راندمان کلی حذف در شرایط بهینه ۹۸/۹۵٪ باشد. از طرفی به منظور جلوگیری از چسبیدن ذرات کاتالیست و جلوگیری از چسبیدن ذرات شیشه خورد شده نیز به آن افزوده شده است، بنابراین تمام سطح فعال کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اثر حذف اتیل بنزن توسط این نانو کامپوزیت به جز مقادیر ناچیز CO_2 محصول جانبی دیگری مشاهده نشده است. در حالی که در مطالعه ایندramانی و همکاران محصولات ناشی از واکنش فتوکاتالیستی اتیل بنزن و کاتالیست TiO_2 شامل: هگزان، بنزن، تولوئن، بنزوئیک اسید، فنول، هیدروکینون و استیل بنزن، استیک اسید و... بوده است [۲۹]. عدم مشاهده محصولات جانبی در مطالعه ما به این دلیل بوده که محصولات در اثر اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلاینده تولید می‌شوند در حالی که در مطالعه ما نانو کامپوزیت $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ پوشش شده بر روی زئولیت HZSM-5 غالباً دارای فعالیت جذبی بوده و حدود ۹۷٪ آلاینده را جذب و فعالیت فتوکاتالیستی ناچیز و کمتر از ۲٪ داشته، این امر موجب شده تا محصولات ناشی از فعالیت فتوکاتالیستی



Destruction of a carbon tetrachloride dense nonaqueous phase liquid by modified Fenton's reagent. *Journal of environmental engineering*. 2005;131(7):1114-9.

16. Logita Haile H, Tadesse A, Kebede T. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of MnO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposite for degradation of malachite green. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. 2015;9(11):211-22.

17. Tesfa Oluma F, Yadav A. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of MnO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃ Nanocomposite for Phenol Degradation. *Chemistry and Materials Research*. 2014;6(10):73-86.

18. Dastranj F, Barkhordari F, Mehrparvar A, Mahmoudi AH. Comparison of the situation of safety, hygiene and work conditions by a participatory ergonomics approach in a pharmaceutical company in Iran. *Occupational Medicine Quarterly Journal*. 2013;5(2):66-73.

19. Mehrizadeh H, Niaei A, Tseng HH, Salari D, Khataee A. Synthesis of ZnFe₂O₄ nanoparticles for photocatalytic removal of toluene from gas phase in the annular reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2017;332:188-95

20. Zhuo-Wei Ch, Li F, Jian-Meng Ch, Jian-Ming Y, Yi-Feng J. Photocatalytic conversion of gaseous ethylbenzene on lanthanum-doped titanium dioxide nanotubes. *Journal of hazardous materials*. 2013;254:354-63.

21. Regenhardt SA, Meyer CI, Trasarti AF, Monzón A, Garetto TF. Catalytic oxidation of carbon tetrachloride on metal exchanged Y-zeolite. *Chemical Engineering Journal*. 2012;198:18-26.

22. Hager S, Bauer R, Kudielka G. Photocatalytic oxidation of gaseous chlorinated organics over titanium dioxide. *Chemosphere*. 2000;41(8):1219-25.

23. Hong GB, Ma CM. Photocatalytic degradation of indoor air pollutants by Pt-TiO₂. *Journal of Nanomaterials*. 2012:88.

24. Hung W, Fu S, Tseng J, Chu H, Ko T. Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO₂ prepared by the sol-gel method. *Chemosphere*. 2007;66(11): 2142-51.

25. Suwannahong K, Liengcharernsit W, Sanongraj W, Krueate J. Application of nano-TiO₂/LDPE composite film on photocatalytic oxidation degradation of dichloromethane; 2012

26. Lexuan Zh, James BJ, Bartlett Bart M, Christopher G. Heterojunction-based two-dimensional N-doped TiO₂/WO₃ composite architectures for photocatalytic treatment of

Oxidation by modified Bi-Transition Metals Supported on HZSM-5 using Intelligent Systems: Tabriz; 2010. [Persian]

5. Ghorbani Shahna F. Design and Application of Scrubbers for Air Pollution Control: Fanavaran Pub Co; 2013.

6. Ghorbani Shahna F, Bahrami A, Alimohammadi I, Yarahmadi R, Jaleh B, Gandomi M, et al. Chlorobenzene degeradation by non-thermal plasma combined with EG-TiO₂/ZnO as a photocatalyst: Effect of photocatalyst on CO₂ selectivity and byproducts reduction. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;324:544-553.

7. Ghorbani Shahna F, Golbabaee F, Hamed J, Mahjub H, Darabi HR, Shahtaheri S J. Bioactive foamed emulsion reactor for the treatment of benzene-contaminated air stream. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2010;33(2): 219-226.

8. Abedi K, Ghorbani-Shahna F, Jaleh B, Bahrami A, Yarahmadi R, Haddadi R, et al. Decomposition of chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) using NTP coupled with TiO₂/GAC, ZnO/GAC, and TiO₂-ZnO/GAC in a plasma-assisted catalysis system. *Journal of Electrostatics*. 2015;73:80-8

9. Louis Th. Air pollution control equipment calculations: John Wiley & Sons; 2008.

10. Shams-Ghahfarokhi Z, Nezamzadeh-Ejhieh, A. As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015;39:265-75.

11. Ahmad Zuhairi A, Mohamad Zailani AB, Subhash Bh. Combustion of chlorinated volatile organic compounds (VOCs) using bimetallic chromium-copper supported on modified H-ZSM-5 catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;129(1-3):39-49.

12. Wallis Anna E, Whitehead J Ch, Zhang K. The removal of dichloromethane from atmospheric pressure nitrogen gas streams using plasma-assisted catalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;74(1):111-6.

13. Barzegar A, Mortazavi B, Asilian H, Kazemian H. Catalytic degradation of toluene by manganese oxide catalyst loaded on a natural zeolite support. *Scientific Journal of Review*. 2014;3(5):345-52.

14. Shaheen WM, Hong KS. Thermal Characterization and Physico-Chemical Properties of Fe₂O₃-Mn₂O₃/Al₂O₃ Systems. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2002;68(1):289-306.

15. Watts RJ, Howsawkung J, Teel AL.



hazardous organic vapor. Journal of Hazardous Materials. 2016;314:22-31.

27. Nazmara Sh. Consolidated liquid bubble column bioreactor performance biofilter to remove dichloromethane from contaminated gas streams. Iranian Journal of Health and Environment. 2014;7(4):455-68. [Persian]

28. Shaheen WM, Hong KS. Thermal characterization and physicochemical properties of $Fe_2O_3-Mn_2O_3/Al_2O_3$ system. Thermo-chimica Acta. 2002;381(2):153-64.

29. Indramani D, Mukesh Sh, Pavan Kumar N. Quantification and human health risk assessment of by-products of photo catalytic oxidation of ethylbenzene, xylene and toluene in indoor air of analytical laboratories. Journal of hazardous materials. 2016;316:1-10.

Removal of ethylbenzene vapors using MnO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposite coated on HZSM-5 zeolite

Maryam Feiz Arefi¹, Farshid Ghorbani Shahna*², Abdulrahman Bahrami³, Hossein Ebrahimi⁴

Received: 2016/06/17

Revised: 2017/03/14

Accepted: 2017/07/01

Abstract

Background and aims: Ethylbenzene (EB) is one of the most hazardous carcinogenic VOCs that is used or produced in various industries. Thus, it is important to reduce its use and control its emissions. The aim of this study was to determine the effectiveness of MnO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃ nanocomposite coated on HZSM-5 Zeolite for the removal of ethylbenzene vapors.

Methods: Nanocomposite coated on HZSM-5 zeolite was synthesized by the sol-gel method, and its morphological characteristics were determined by XRD, FTIR, and SEM.

We investigated the effects of the initial concentration of contaminant, relative humidity, and residence time on the performance of the nanocomposite for the control of ethylbenzene. The Response Surface method was used to estimate the main effects and these variables and their interactions so that we could optimize the number of experiments. The experiments were designed using Design Expert software, version 9.

Results: The result showed that sizes of the nanocomposite particles were less than 80 nanometers. The optimum condition for the removal of EB was found to be in 50% relative humidity, 19 s residence time and an initial concentration of EB of 300ppm. For this condition the nanocomposite removed 98.95% of the EB vapors.

Conclusion: The nanocomposite provided high efficiency removal of EB from the gas phase or the conditions at which the study was conducted. The advantages of using the nanocomposite for this purpose include the reaction at room temperature and the ability to remove high concentrations of contaminants. The results of this study showed coating nanocomposites on HZSM-5 Zeolite provide an effective adsorbent for the removal of EB from the gaseous phase.

Keywords: MnO₂/Al₂O₃/Fe₂O₃ Nanocomposites, Adsorption, Ethylbenzene, HZSM-5 zeolite.

1. Msc student, Department of Occupational Health, Faculty of Health, University of Medical Sciences of Hamadan, Center of Excellence for Occupational Health and Health Sciences Research Center, Hamadan, Iran.

2. (**Corresponding author**) Associate Professor, Department of Occupational Health, Faculty of Health, University of Medical Sciences of Hamadan, Center of Excellence for Occupational Health and Health Sciences Research Center, Hamadan, Iran. fghorbani@umsha.ac.ir

3. Professor, Department of Occupational Health, Faculty of Health, University of Medical Sciences of Hamadan, Center of Excellence for Occupational Health and Occupational Health and Safety Research Center, Hamadan, Iran.

4. Assistant Professor, Department of Occupational Health, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.