



The removal of toluene vapors using metal-organic framework adsorbent

Parisa Mohammad-Gholikhan-Khalaj ¹, Somayeh Farhang Dehghan ^{2*}, Mahdi Hasanzadeh ³,

Davoud Panahi¹

1. School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
2. Environmental and Occupational Hazards Control Research Center, Research Institute for Health Sciences and Environment, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
3. Department of Textile Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

Received: 2023/09/03

Accepted: 2023/10/31

Abstract

Background and Aim: Toluene (methylbenzene) is a volatile organic compound (VOC) that, when chronically exposed to low concentration, can cause a variety of adverse health effects, including immunological and neurological disorders. In addition, the release of toluene in the atmosphere causes various environmental problems, including the reduction of stratospheric ozone, the production of photochemical smog, and the increase of the greenhouse effect. The purpose of this research was to remove toluene from the air flow using imidazolate zeolite framework (ZIF-8) in order to be used in air purification processes and to prevent and reduce the risk of exposure to this hazardous pollutant in occupational settings and environments.

Methods: Zeolite imidazolate framework (ZIF-8) was synthesized in situ, and its structure was investigated using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscopy, and BET testing. The absorption performance of toluene by ZIF-8 in the gas phase was studied using a dynamic adsorption system developed according to BS EN ISO 10121-1:2014 and previous studies.

Results: The results of the structural tests showed that the synthesis of ZIF-8 was successful. Its specific area has also increased compared to several similar articles. The average toluene adsorption capacity of ZIF-8 at a temperature of 30.5 degrees Celsius, a relative humidity of 33%, and a flow rate of 300 ml/min, with a mass of 10 mg, was equal to 2828.91 mg/g. In addition, the initial removal efficiency is reported to be 88.67%. The breakthrough time for 100% of ZIF-8 was determined to be 21,660 seconds. The recovery rate after 6 cycles of ZIF-8 remained as high as 84.7%.

Conclusion: ZIF-8 exhibits a high adsorption capacity for toluene in the gas phase, along with a high initial removal efficiency and breakdown time. Due to its effective ability to adsorb toluene, this MOF can be considered for use in air purification and purification processes. However, further studies are needed to fully evaluate its potential as an industrial adsorbent, taking into account relevant considerations.

Keywords: air pollution, purification, prevention, toluene, metal-organic framework

Please cite this article as:

Mohammad-Gholikhan-Khalaj P, Farhang Dehghan S, Hasanzadeh M, Panahi D. The removal of toluene vapors using metal-organic framework adsorbent. Irtiqa Imini Pishgiri Masdumiyat. 2023;11(2):116-127. **Doi:** 10.22037/iipm.v11i1.43147

* **Corresponding Author:** somayeh.farhang@sbmu.ac.ir



بررسی حذف بخارات تولوئن با استفاده از جاذب چارچوب آلی-فلزی

پریسا محمد قلی خان خلج^۱، سمیه فرهنگ دهقان^{۲*}، مهدی حسن زاده^۳، داود پناهی^۱

- ۱- گروه مهندسی بهداشت حرفه‌ای و ایمنی کار، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.
۲- مرکز تحقیقات کنترل عوامل زیان آور محیط و کار، پژوهشکده علوم بهداشتی و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران.
۳- بخش شیمی نساجی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۹

چکیده

سابقه و هدف: تولوئن (متیل بنزن) یک ترکیب آلی فرار (VOCs) است که مواجهه مزمن با غلظت‌های پایین آن ممکن است باعث طیف وسیعی از اثرات سوء سلامتی مانند اختلالات ایمنونولوژیک و عصبی شود. علاوه بر این، انتشار تولوئن در اتمسفر باعث ایجاد مشکلات زیست‌محیطی مختلفی از جمله کاهش ازن استراتوسفر، تولید مه دود فتوشیمیایی و افزایش اثر گلخانه‌ای می‌شود. هدف از این تحقیق حذف تولوئن از جریان هوا با استفاده از چارچوب ایمیدازولات زئولیت (ZIF-8) به منظور کاربرد در فرایندهای پاکسازی هوا و پیشگیری و کاهش ریسک مواجهه با این آلاینده مخاطره‌آمیز محیط‌های شغلی و محیط‌زیست بود.

روش کار: چارچوب ایمیدازولات زئولیتی (ZIF-8) به روش سنتز درجا ساخته شد و ساختار آن توسط آزمون‌های ساختاری (پراش اشعه X و طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی و آزمون BET) بررسی گردید. عملکرد جذب تولوئن بر روی جاذب در فاز گاز با استفاده از یک سیستم جذب دینامیکی در مقیاس آزمایشگاهی مطابق روش استاندارد ایزو BS EN ISO 10121-1:2014 و مطالعات پیشین مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج آزمون‌های ساختاری نشان داد سنتز ماف موفقیت آمیز بوده است. مساحت ویژه آن نیز در مقایسه با تعدادی از مقالات مشابه بیشتر تعیین شد. میانگین ظرفیت جذب تولوئن (سه بار تکرار آزمایش) ماف ZIF-8 در دمای ۳۰/۵ درجه سانتی گراد، رطوبت نسبی ۳۳٪ و دبی ۳۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه با جرم ۱۰ میلی‌گرم برابر با ۲۸۲۸/۹۱ میلی‌گرم در گرم بود. علاوه بر آن راندمان حذف اولیه ماف ZIF-8 برابر با ۸۸/۶۷٪ بود. زمان شکست ۱۰۰ درصد ZIF-8 برابر ۲۱۶۶۰ ثانیه تعیین شد. میزان بازیابی جاذب پس از ۶ چرخه همچنان تا ۸۴/۷٪ گزارش شد.

نتیجه‌گیری: ماف ZIF-8 دارای ظرفیت جذب بالایی برای تولوئن از فاز گازی است، ضمن آنکه راندمان حذف اولیه و زمان شکست بالایی نیز برخوردار است. به سبب عملکرد مناسب این ماف در جذب تولوئن، می‌تواند با انجام مطالعات تکمیلی و مد نظر قرار دادن ملاحظات مربوط به جاذب‌های صنعتی، در فرایندهای تصفیه و پاکسازی هوا مورد توجه واقع شود.

واژگان کلیدی: آلودگی هوا، پاکسازی، پیشگیری، تولوئن، چارچوب آلی-فلزی

به این مقاله، به صورت زیر استناد کنید:

Mohammad-Gholikhan-Khalaj P, Farhang Dehghan S, Hasanzadeh M, Panahi D. The removal of toluene vapors using metal-organic framework adsorbent. Irtiqa Imini Pishgiri Masdumiyat. 2023;11(2):116-127. Doi: 10.22037/iipm.v11i1.43147

مقدمه

هیدروکربن‌های آروماتیک تک حلقه‌ای مانند بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن (BTEX)، گروهی از ترکیبات آلی فرار (VOCs) هستند که از منابع مانند پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، میادین استخراج نفت و گاز و صنایع رنگ و چسب تولید می‌شوند. این ترکیبات حتی در غلظت‌های نسبتاً کم نیز می‌توانند باعث مشکلات جدی بهداشتی و مشکلات زیست‌محیطی شوند (۱، ۲).

تولوئن (متیل بنزن) ماده‌ای سمی و موتاژنیک می‌باشد و مواجهه مزمن با دزهای پایین آن ممکن است باعث طیف وسیعی از اثرات سوء سلامتی مانند اختلالات ایمنولوژیک و عصبی شود. تولوئن به‌عنوان یک محرک پوست و غشای موکوسی می‌تواند منجر به ضعف اعصاب، خستگی، سرگیجه، ضعف، بی‌خوابی، کم‌اشتهایی و کم شدن دید و کاهش شنوایی شود (۳، ۴). گرچه سمیت تولوئن نسبت به بنزن کمتر است و به‌عنوان ماده سرطان‌زا تلقی نشده است اما همراه با ترکیبات دیگر اثر سرطان‌زایی آن‌ها را افزایش می‌دهد. سازمان تحقیقات سرطان (IARC) تولوئن را در گروه سه از مواد سرطان‌زا قرار داده و انجمن متخصصین بهداشت صنعتی آمریکا (ACGIH) آن را در گروه A4 مواد شیمیایی، طبقه‌بندی کرده است (۵، ۶).

برای حذف VOCs از جریان هوا و کنترل این آلاینده، انواع اکسیدکننده‌های حرارتی کاتالیستی، فوتوکاتالیست‌ها و جاذب‌ها توسعه یافته‌اند (۷). این روش‌ها، هنگام کاربرد در فرایندهای تصفیه هوا دارای مزایا و معایب خاصی هستند. به‌عنوان مثال، اکسیدکننده‌های حرارتی کاتالیستی می‌توانند VOCs را به‌طور مؤثر از طریق فرایند اکسیداسیون حذف کنند، اما هزینه‌های عملیاتی نسبتاً زیادی دارند (۸، ۹). فوتوکاتالیست‌ها نیز، اغلب فقط تا حدی اکسید می‌شوند و محصولات باقی‌مانده روی سطح فوتوکاتالیست‌ها می‌توانند منجر به غیرفعال شدن یا مسمومیت شوند (۱۰، ۱۱).

در میان این موارد، فرایند جذب به‌عنوان یک روش مؤثر برای حذف VOCs (به‌ویژه در غلظت کم) با تأکید بر راندمان حذف بالا، مصرف انرژی پایین و ساده بودن عملیات شناخته می‌شود. در این فرایند، جاذب نقش کلیدی ایفا می‌کند و از این‌رو انتخاب آن در دستیابی به ظرفیت جذب بهینه، انتخاب پذیری، مقرون‌به‌صرفه بودن و قابلیت ساخت از اهمیت بسزایی برخوردار است. جاذب‌های متخلخل مختلفی مانند سیلیس، زئولیت، کربن فعال، نانوکامپوزیت‌ها و چارچوب‌های

آلی-فلزی (ماف‌ها-MOFs) برای حذف آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود (۵). در این میان، چارچوب‌های آلی-فلزی به‌عنوان جاذب متخلخل جدید به دلیل مساحت فوق‌العاده بالا، ویژگی‌ها و اندازه منافذ قابل تنظیم، اخیراً توجه بیشتری را در زمینه جذب و جداسازی جلب کرده‌اند. گزارش شده است که برخی از ماف‌ها نسبت به بسیاری از مواد متخلخل معمولی دارای قابلیت جذب فوق‌العاده بالا و عالی برای حذف VOCs هستند (۷).

چارچوب‌های آلی-فلزی ترکیباتی هستند که با سرعت بالا در حال توسعه می‌باشند. چارچوب‌های آلی-فلزی از مواد ترکیبی آلی-معدنی هستند که از لیگندهای آلی که پل‌های یون فلزی را ایجاد می‌کنند، ساخته شده‌اند. با طراحی سیستماتیک و تنظیم دقیق MOFs، ساختارهای دارای تخلخل و منافذ قابل دسترس با ابعادی در محدوده چندین انگستروم تا نانومتر به دست آمده‌اند. این ویژگی‌های منحصر به فرد و برجسته MOFs برای طیف وسیعی از برنامه‌های کاربردی بالقوه امیدوارکننده مانند ذخیره گاز، جداسازی، رهاسازی دارو، کاتالیست و موارد دیگر مورد توجه می‌باشند (۷). ماف‌ها به‌عنوان کلاس جدیدی از جاذب‌ها برای جذب، ذخیره‌سازی و انتشار بخارهای آلی به صورت کنترل شده ظاهر شده‌اند. حداکثر ظرفیت جذب و سینتیک جذب VOC به چندین عامل کلیدی مانند مساحت سطحی موجود، گروه‌های شیمیایی سطح، حجم منافذ و اندازه منافذ جاذب بستگی دارد (۱۲).

چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی (ZIF) گروهی از ماف‌ها هستند که دارای ساختار بلوری بوده و یک شبکه چهار وجهی مشابه زئولیت‌ها هستند اما از فلزات انتقالی استفاده می‌کنند که با لیگندهای ایمیدازولات لینک شده است. در ساختار ZIF، یک یون فلزی (M) ($M = Zn^{2+}$) یا (Co^{2+}) جایگزین Si و Al tetrahedral و یک پیوند Imidazolate (Im) جایگزین اکسیژن پل زئولیت می‌شود. زاویه تشکیل شده M-Im-M، 145° است که مشابه زاویه Si-O-Si ساختار بلوری زئولیت است. ماف ZIF و به ویژه ZIF-8، در طیف وسیعی از شرایط دارای استحکام پایداری استثنایی حرارتی و شیمیایی بوده و مقاومت در مقابل آب نشان‌دهنده نوید بزرگی برای کاربردهای جذب صنعتی آن است. ماف ZIF-8 از نظر ظرفیت ذخیره گاز نسبت به دیگر ماف‌ها بهبود یافته و آبگریزی و پایداری آن نسبت به رطوبت در مقایسه با سایر ماف‌ها بی‌نظیر است (۱۳). ماف ZIF-8 متشکل از روی

مایع (۷۷ درجه کلون) انجام شد. شرایط آزمون عملکرد ماف در حذف تولوئن، مطابق مطالعات پیشین مانند لیو و همکارانش در سال ۲۰۲۱ (۱۶)، خوش اخلاق و همکارانش در ۲۰۲۰ (۱۷)، روش استاندارد ایزو BS EN ISO 10121-1:2014 (۱۸) و همچنین شرایط آزمایشگاهی قابل دسترس، مشخص گردید. انجام آزمایش‌ها در غلظت‌های پایین برای ورود به جاذب، به زمان آزمایشی بسیار طولانی (برابر طول عمر فیلتر) نیاز دارند. غلظت‌های بالا در استاندارد به منظور محدود کردن زمان آزمایش استفاده می‌شود (۱۹). بنابراین غلظت ورودی تولوئن به جاذب PPM ۳۰۰ انتخاب شد. میزان دما، رطوبت، دبی و جرم جاذب به ترتیب برابر ۳۰/۵ درجه سانتی گراد، ۳۳٪، ۳۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و ۱۰ میلی‌گرم از جاذب براساس مطالعات بهینه‌سازی قبلی (۱۵) تعیین گردید و آزمون با سه بار تکرار انجام شد.

کارایی حذف، کسر یا درصد آلاینده تستی است که توسط جاذب در زمان مشخص نگه داشته می‌شود (۱۸). غلظت گاز تولوئن بلافاصله در لحظه‌ی اولیه ورود به بستر جاذب و همچنین در پایین دست (خروجی لوله جاذب) توسط فوچک (Phocheck) (IONSCIENCE/Tiger;England) غلظت آن قرائت می‌شد و مطابق فرمول ۱، میزان راندمان حذف در لحظه ابتدایی ورود آلاینده به جاذب محاسبه گردید. به جهت اعتبارسنجی دستگاه فوچک علاوه بر دریافت گواهی کالیبراسیون از شرکت ارائه دهنده خدمات کالیبراسیون تجهیزات که در دمای ۲۴ درجه سلسیوس، فشار هوا ۶۶۰ میلیمتر جیوه و رطوبت نسبی ۳۵٪ و با گاز ایزوبوتیلن طبق استاندارد ایزو ۶۱۴۴ اجرا شد (۲۰) در آزمایشگاه با غلظت سازی در کیسه تدار و تزریق به گاز کروماتوگرافی GC (ساخت شرکت Shimadzu ژاپن سری 17-A) مجهز به آشکارساز FID به کار گرفته شد و رسم منحنی کالیبراسیون آن صورت گرفت (معادله کالیبراسیون فوچک از طریق تهیه غلظت‌های معین در کیسه‌های تدار برابر $Y=0.7463X$ ، $R^2=0.9855$ بدست آمد).

میزان جذب اشاره دارد به مقدار (جرم یا مول) ماده جذب شونده که می‌تواند در جاذب در شرایط تست نگه داشته شود. برای این تست زمان شکست ۵۰٪، غلظت پایین دست جاذب پیوسته پایش می‌شد تا غلظت نهایی به ۵۰٪ مقدار اولیه خود برسد. شکل ۱ طرح شماتیک ستاپ آزمون مورد استفاده برای تعیین عملکرد جاذب‌های مورد

(II) که با پل‌های ۲-متیل ایمیدازولات مرتبط است، ساختاری شبیه سودالیت - شبیه به انواع Y و X ساختارهای زئولیت ایجاد می‌کند. در مطالعه‌ای سنتز و اصلاح نانوذرات چارچوب ایمیدازولات زئولیت (ZIF-8) با استفاده از اتیلن دی آمین (ED) به عنوان جاذب بسیار کارآمد برای حذف H_2S و CO_2 از مخلوط گاز طبیعی مد نظر قرار گرفت (۱۴).

هدف از این تحقیق حذف تولوئن از هوا با استفاده از چارچوب ایمیدازولات زئولیت (ZIF-8) برای اهداف تصفیه هوا بود. علاوه بر این، تعیین ویژگی‌های ساختاری جاذب سنتز شده و پاسخ‌های عملکردی شامل ظرفیت جذب و زمان شکست ۵۰ درصد و راندمان حذف مد نظر قرار گرفته است.

روش کار

برای سنتز ZIF-8، ۲-متیل ایمیدازول (جرم مولی ۸۲/۱۱ گرم بر مول)، نیترات روی ۶ آبه (جرم مولی ۲۹۷/۴۹ گرم بر مول)، متانول ۹۹/۹۹ درصد و تولوئن (جرم مولی ۹۲/۱۴ گرم بر مول)، از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. در ابتدای فرایند سنتز، ۴ گرم نیترات روی شش آبه در ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول و به صورت مجزا ۸ گرم ۲-متیل ایمیدازول در ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول برای ۳ ساعت هم زده شدند، پس از انحلال کامل، نیترات روی شش آبه به ۲-متیل ایمیدازول اضافه گردید و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس و برای ۱۴۰ دقیقه در هم آمیخته شدند. محلول ایجاد شده از طریق سانتریفیوژ با سرعت ۶۰۰۰ دور بر دقیقه و برای ۱۵ دقیقه پراکنده شدن و دو بار با متانول شسته و داخل دستگاه آون در دمای ۵۰ درجه و برای ۲۴ ساعت خشک گردید (۱۵). از دستگاه پراش اشعه ایکس (PHILIPS/ (XRD (PW1730; Netherlands) برای مشخص کردن نوع و ساختار ماف و کریستالی بودن مواد در محدوده زاویه تابش $5^\circ - 80^\circ$ استفاده شد. نوع و ساختار ماف با طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) (ThermoAvatar; USA) انجام گرفت. اندازه و توزیع سائیزی ذرات جاذب توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) (TESCAN / MIRA III; Czech) در بزرگنمایی ۲۰۰ نانومتر به دست آمد.

پورسایز (قطر منافذ) و مساحت سطحی جاذب‌ها با کمک آنالیز BET (BELSORP / MINI II; Japan) بر اساس سنجش حجم گاز نیتروژن جذب و واجذب شده توسط سطح ماده در دمای ثابت نیتروژن

پایین دست و بالادست جاذب و وزن جاذب داخل لوله بستر جاذب با طول ۷۰ و قطر داخل (OD) ۶ میلی متر صورت گرفت. نقطه شکست ۵۰ درصد، مدت زمانی است که طول می کشد غلظت تولوئن خروجی از بستر جاذب به نصف میزان غلظت ورودی برسد. جاذبها قبل از انجام آزمون توزین می گردد، سپس جاذب در مدار قرار می گرفت.

$$E_c (\%) = \frac{C_U - C_D}{C_U} \times 100 \quad (1)$$

C_U : غلظت تولوئن در بالا دست جاذب (PPM)

C_D : غلظت تولوئن در پایین دست جاذب (PPM)

به منظور تعیین ظرفیت جذب جاذبهای مورد مطالعه از رابطه (فرمول ۲) استفاده شد. در معادله زیر q ظرفیت جذب (mg. g-1)، C غلظت خروجی (mg.m³)، C_0 غلظت ورودی (mg.m³)، سرعت جریان گاز حامل (m³.h⁻¹)، t_e زمان تعادل جذب (h) است.

$$q = \frac{Q}{M} \int_0^{t_e} (C_0 - C) dt \quad (2)$$

q : ظرفیت جذب (mg. g-1)

C : غلظت خروجی (mg.m³)

C_0 : غلظت ورودی (mg.m³)

Q : سرعت جریان گاز حامل (m³.h⁻¹)

t_e : زمان تعادل جذب (زمان شکست ۵۰٪) (h) (۱۷).

آزمایش واجذب و احیا ماف با استفاده از بازیابی حرارتی در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۴ ساعت در اتمسفر N₂ واجذب شد. آزمایش جذب- احیا شش بار انجام شد (۱۷).

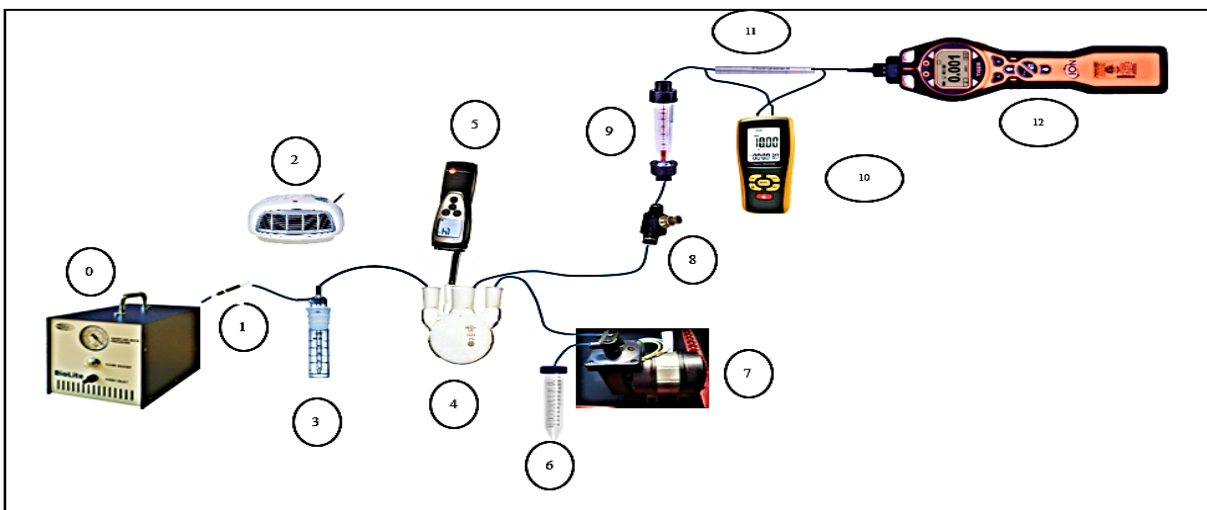
یافته‌ها

نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، به منظور بررسی فازهای بلوری جاذب سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. این تست در رنج ۵-۸۰° 2θ و شیب ۰/۵ درجه ای انجام گردید. برای ZIF-8 پیشنهادیهای شاخص و اصلی در ۲θ برابر ۱۰/۲۹، ۷/۲۹، ۱۰/۲۹، ۱۲/۶۹، ۱۷/۹، ۲۶/۷۴ (۲۰) مشاهده شد. نسبت به نمونه‌های مرجع مطابقت داشته و نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز ماف ZIF-8 با ساختار کریستالی در این مطالعه می باشد. همانطور که از نتایج XRD مشاهده می شود، ZIF-8 بلورینگی بالایی ارائه می دهد (۲۲).

بررسی را در حذف بخارات تولوئن را نشان می دهد (۲۱، ۱۸). اجزا ستاپ آزمایشگاهی شامل پمپ (دمنده هوا به ستاپ)، چارکول (زغال فعال) به جهت پاکسازی ورودی هوا، هیتر (گرم کن) برای تنظیمات دما و رطوبت، رطوبت ساز (ایمپینجر محتوی آب مقطر)، میکسر برای یکنواخت سازی دما و رطوبت و هوای ورودی و همچنین تولوئن ورودی از دوزینگ پمپ، ترموهیگرومتر (دما-رطوبت سنج) به جهت پایش آنلاین دما و رطوبت در کل ران آزمایشی (داخل مخزن هم وزن قرار گرفت)، یک دوزینگ پمپ متصل به مخزن تولوئن برای ایجاد غلظت ثابت تولوئن در کا ران آزمایش، اوریفیس (پیچ تنظیم دبی) و روماتر برای پایش دبی ورودی به بستر جاذب و یک مانومتر تفصیلی درخصوص بررسی اختلاف فشار که به دلیل محدودیت کار و کم بودن جاذب قابل پایش نبود و در دو سر بستر جاذب و در انتهای ستاپ بستر جاذب و فوچک در انتهای خروجی آن به منظور پایش آنلاین غلظت تولوئن در سراسر اجرای آزمایش متصل گردید.

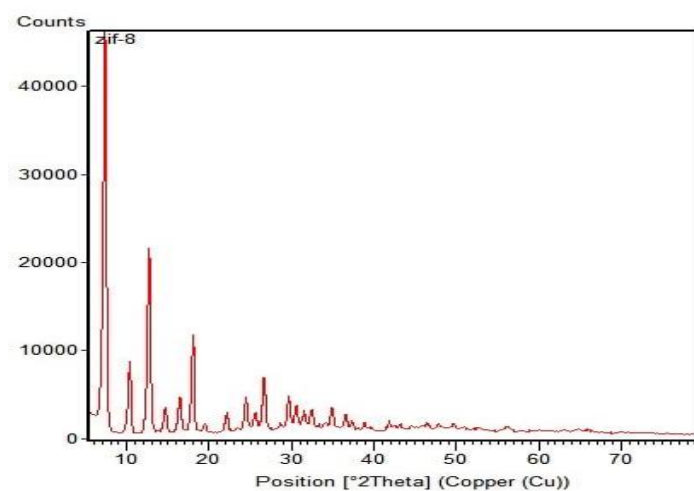
دما و رطوبت بالادست و پایین دست توسط هیگروترمو متر (TESTO 615; Germany)، دبی هوای عبوری با پمپ ایجاد و نهایتاً توسط روماتر بطور مداوم پایش شدند.

غلظت سازی از طریق روش دینامیک با تبخیر تولوئن مایع و استفاده از Charles Austen Pumps/CAPEX2; England) Dosing Pump صورت گرفت. حجم مشخصی از تولوئن مایع در داخل یک بابلر ریخته می شود و با عبور مقدار هوا از داخل آن و اختلاط آن با هوای تصفیه شده، غلظت مورد نظر در بالا دست تهیه گردید. قبل از نصب جاذب در هولدر خود، نشتی سیستم چک و از صحت دستگاههای اندازه گیری اطمینان حاصل می شود. برای رسیدن به حد مطلوب غلظت تولوئن ورودی، دبی هوای عبوری از جاذب، حجم تولوئن داخل بابلر و حجم هوا تنظیم می شد. بعد از رسیدن به غلظت PPM ۳۰۰، غلظت پایین دست آن تا رسیدن به زمان شکست ۵۰٪ پایش شد. قبل از شروع تست، دما، رطوبت بالادست و پایین دست مرتباً (حداقل ۱۵ دقیقه) اندازه گیری شد. اختلاف ۳٪ رطوبت نسبی و ۰/۵ درجه ای دما (سانتیگراد) قابل پذیرش بود (۱۸). اندازه گیری های غلظت در بالادست و پایین دست جاذب انجام می شود و مقادیر به طور مداوم ثبت می شد. محاسبه کارایی حذف اولیه (۱۸)، ظرفیت جذب (۱۷) طبق معادلات ۱، ۲ با در دست داشتن غلظت

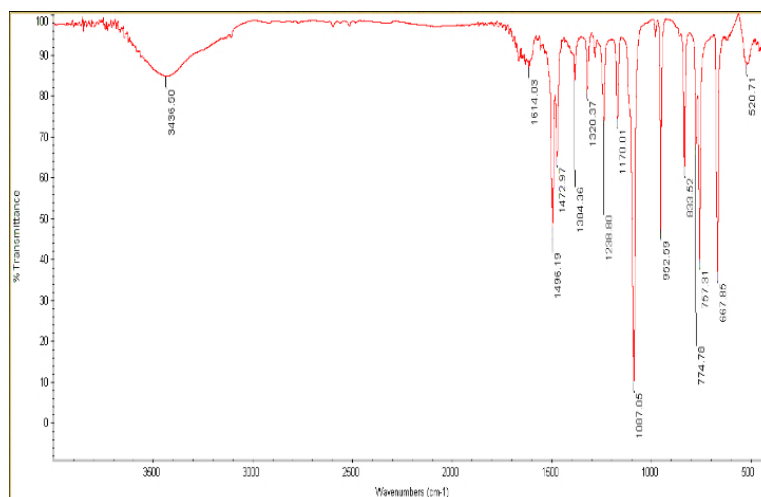


شکل ۱. طرحواره ستاپ آزمون (۱۵)

(۰ پمپ، ۱ چارکول (پاکسازی هوای ورودی)، ۲ هیتر، ۳ رطوبت ساز، ۴ میکسر، ۵ ترموهیگرومتر، ۶ مخزن تولوئن، ۷ دوزینگ پمپ، ۸ اوریفیس (پیچ تنظیم دبی)، ۹ روتامتر، ۱۰ مانومتر تفاضلی، ۱۱ بستر جاذب، ۱۲ فوچک



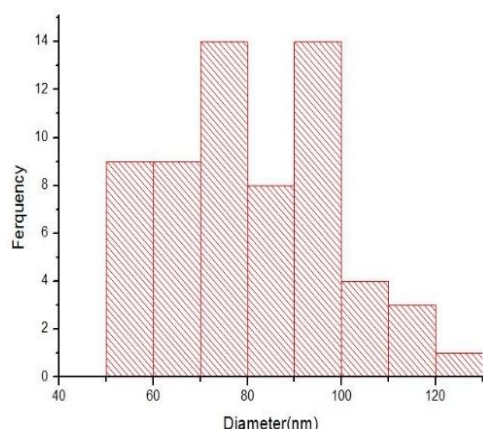
شکل ۲. نتیجه آزمون پراش اشعه (XRD) چارچوب آلی فلزی ZIF-8 (۱۵)



شکل ۳. طیف FTIR چارچوب آلی فلزی ZIF-8 (۱۵)

می‌توان به انواع کششی و خمشی حلقه ایمیدازول اختصاص داد. پیک در 1569 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی $\text{C}=\text{N}$ در 2-MIM بود. پیک‌های 1178 cm^{-1} را می‌توان پیوند کششی $\text{C}-\text{N}$ نسبت داد. پیک در 2925 و 3137 cm^{-1} ممکن است از حالت کشش $\text{C}-\text{H}$ در 2-MIM، به ترتیب در داخل حلقه معطر و زنجیره آلیفاتیک به دست آید. قله‌هایی از 3000 cm^{-1} تا 3500 به آب مرتبط هستند. یک قله گسترده در 3400 cm^{-1} پیوندهای کششی متقارن و نامتقارن H_2O را تأیید کرد (۲۶). همانطور که مشخص است پیک‌های ضروری ZIF-8 در طیف FT-IR دیده می‌شوند.

نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترونی (FESEM) نیز در شکل ۴ مربوط به ماف را مشاهده می‌کنید. برای این جاذب با توجه به عکس‌های حاصل از میکروسکوپ روبشی ساختار ذرات به صورت چند وجهی و رشد بلوری ZIF-8 (۲۰) به وضوح مشاهده می‌شود. شکل مکعبی کریستال‌های ZIF-8 را می‌توان از تصویر FESEM به وضوح دید (۲۴). هیستوگرام توزیع اندازه ذرات جاذب‌ها در شکل با کمک هیستوگرام میانگین اندازه ذرات ماف ZIF-8 حدوداً $81/39$ نانومتر است.

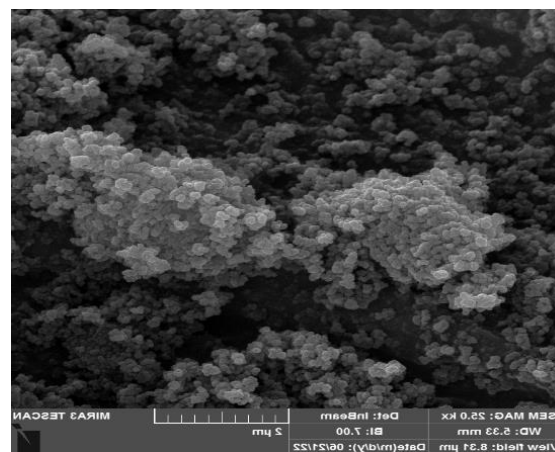


شکل ۴. آزمون FESEM / تصویر ZIF-8 و توزیع اندازه ذرات آن

جدول ۱. نتایج آنالیز BET جاذب مورد بررسی (۱۵)

نام ماده	BET surface area (m^2/g)	Average diameter of cavities (nm)	The volume of cavities (cm^3/g)
ZIF-8	۱۵۶۸	۳/۲۵	۱/۲۶

نتایج حاصل از آزمون طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) در شکل ۳ برای ماف به‌منظور بررسی ساختار و گروه‌های عاملی تشکیل‌شده برای آن اشاره شده در محدوده طول‌موج 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} نشان داده شده است. در ماف محدوده طول‌موج بین 830 cm^{-1} تا 1150 cm^{-1} پیک‌هایی وجود دارد که مربوط به پیوندهای $\text{C}=\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}$ است. پهن‌ترین قله موجود در نمودار هر آن در محدوده 3150 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} مربوط به گروه کربوکسیل و پیونده OH (گروه کربوکسیلیک OH) می‌باشد (۲۳). نوارهای جذب برای ZIF-8 در 2929 و 3135 cm^{-1} را می‌توان به ترتیب به کشش آروماتیک و آلیفاتیک $\text{C}-\text{H}$ ایمیدازول اختصاص داد. نوار در 1584 cm^{-1} متعلق به کشش $\text{C}=\text{N}$ است و قله در 1606 cm^{-1} را می‌توان به کشش $\text{C}=\text{C}$ اختصاص داد. نوار 421 cm^{-1} برای حالت کشش $\text{Zn}-\text{N}$ است. علاوه بر این، قله‌ها در منطقه $1350-1500 \text{ cm}^{-1}$ متعلق به کل کشش حلقه هستند. خمش درون صفحه حلقه در $900-1350 \text{ cm}^{-1}$ یافت می‌شود در حالی که موارد زیر 800 cm^{-1} با خمش خارج از صفحه حلقه مرتبط هستند (۲۴). طیف FTIR در محدوده $600-4000 \text{ cm}^{-1}$ به لیگاند 2-MIM نسبت داده شد. این پیک‌ها مطابق با سایر مطالعات بود (۲۵). قله‌های 600 تا 1500 cm^{-1} را



نتایج حاصل از آزمون BET در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده مساحت سطح ZIF-8 برابر $1568 \text{ g}/\text{m}^2$ اندازه‌گیری شد. همچنین همان‌طور که ملاحظه می‌کنید حجم کل حفرات (منافذ) ایجاد شده در آن $P/P_0 = 0/990$ برابر $1/26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد. میانگین قطر منافذ نیز برابر است با $3/25$ نانومتر می‌باشد.

در جدول ۲ نتایج پارامترهای عملکردی جاذب ماف نشان داده شده است. ظرفیت جذب برای تولوئن توسط سه MOF، MIL-101، MIL-53 و CPM-5 را به ترتیب برابر با ۲۱۱/۵، ۷۳۰/۴ و ۳۸۸/۵ میلی گرم در گرم مورد مطالعه قرار دادند (۲۷). در سال ۲۰۱۸ ظرفیت جذب تولوئن بر جاذب ZIF-8/Air/300°C را ۴۱۰/۹ mg/g (۲۴)، در ۲۰۲۱ مقدار ۶/۳ mg/g (۲۸) و در سال ۲۰۲۱ ظرفیت جذب برای تولوئن را مقدار ۳۲۱/۸ بر ZIF-8 گزارش کردند (۲۸). نتایج مطالعه حاضر نشان داد که حفرات میکروپور عامل مهمی برای حذف تولوئن می‌باشد و مطابق با گزارش‌ها در سایر متون می‌باشد. همچنین ساختار میکروپور یک ویژگی مهم تلقی می‌شود که ثابت شده است رفتار غالب جذب سطحی ترکیبات آلی فرار بر روی جاذب‌ها می‌باشد (۲۹).

مطالعه محمدی و همکارانش در سال ۲۰۲۲ نشان داد بالاترین راندمان حذف تولوئن ۲۲/۸۵٪ و ۲۷/۴٪ در دبی عبوری ۰/۰۱۵ L/min و رطوبت نسبی ۳۰٪ به ترتیب توسط SrTiO₃ و SrTiO₃/rGO بدست آمد. مشاهده می‌شود که رطوبت به شدت بر راندمان حذف در هر دو SrTiO₃ و SrTiO₃/rGO تأثیر می‌گذارد. این را می‌توان به میل ترکیبی بالای بخار آب به کاتالیزورها نسبت داد که آن را در رقابت برای مکان‌های جذب فوتوکاتالیست‌ها غالب می‌کند (۳۰).

جدول ۲. نتایج پارامترهای عملکردی جاذب

نوع جاذب	پاسخ	آزمایش ۱	آزمایش ۲	آزمایش ۳	میانگین	انحراف معیار
ZIF-8	کارایی حذف اولیه (%)	۸۹/۹۴	۸۷/۶	۸۸/۵	۸۸/۶۸	۰/۰۹
	زمان شکست ۵۰٪ (s)	۱۰۳۶۲/۴	۹۹۲۸/۹۲	۹۷۳۸/۵۵	۱۰۰۰۲	۲۶۱/۰۵
	ظرفیت جذب (mg/g)	۲۹۲۸/۵۳	۲۸۰۶	۲۷۵۲/۲	۲۸۲۸/۹۱	۷۳/۷۸

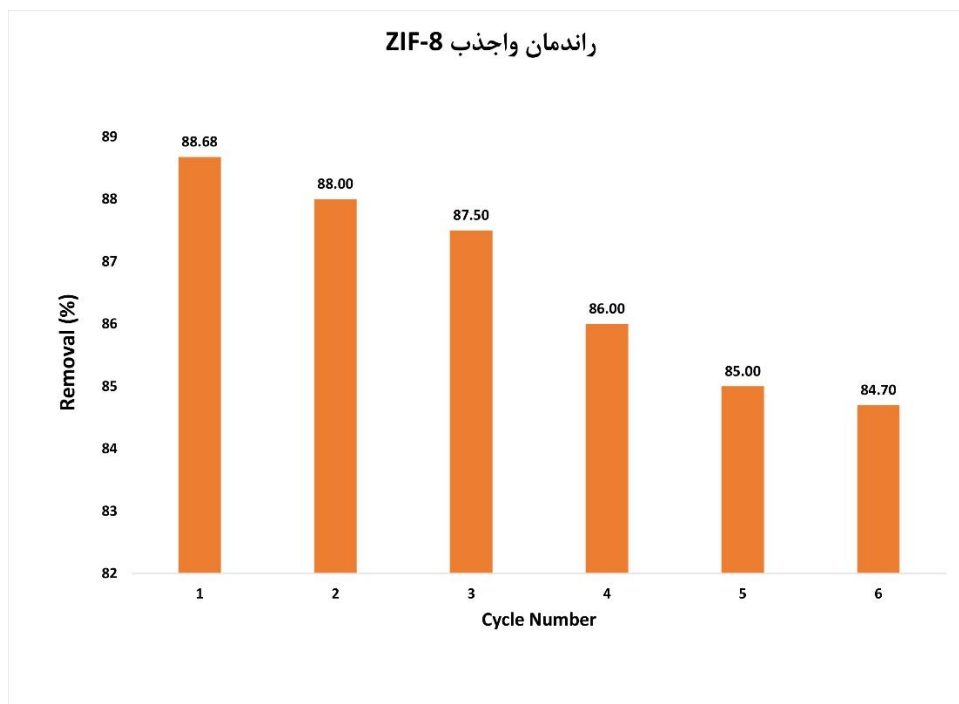
برای ارزیابی جاذب‌های کیفیت بالا، بررسی ظرفیت احیا آنها ضروری است که یک شاخص قابل توجه است (۳۳). شکل ۵ اثر چرخه‌های احیا را بر عملکرد حذف جذبی تولوئن گازی بر روی ماف ZIF-8 را نشان می‌دهد. قابلیت احیا متناظر ماف پس از شش چرخه، ۸۴/۷٪ بود. در روش واجذب و احیا با حرارت با افزایش دما سطح BET و حجم منافذ کاهش می‌یابد. روند مشابهی نیز در حجم کل منافذ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تخریب قابل توجه ساختار منافذ در دمای بالاتر بیشتر است. استفاده از گرما برای واجذب منجر به افزایش قابل توجهی در منافذ کوچکتر از ۰/۲ نانومتر (منطقه میکرو حفره)

در مطالعه خوش اخلاق و همکارانش در سال ۲۰۲۱، نشان داده شد که رطوبت نسبی موجود در جریان گاز ورودی در پارامترهای جذب و همچنین نقطه شکست تأثیرگذار می‌باشد. در خصوص جذب در شرایط رطوبت نسبی ۸۰٪ پارامترهای جذب نسبت به شرایط رطوبت نسبی ۳۰٪ و ۵۰٪ به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت (۳۱) که با نتایج مطالعه حاضر هم خوانی دارد. ساختار چارچوب‌های فلز-آلی مس دو خصلتی می‌باشد. بدین معنا که در چارچوب‌های فلز-آلی، خوشه‌های فلزی مس آبدوست و لیگاندهای آلی آبگریز هستند. از طرف دیگر ساختارهای ترکیبات چارچوب‌های فلز-آلی به عنوان محل‌های جذب عمل می‌کنند و جذب مولکول‌های دارای حلقه بنزنی توسط لیگاندها یا بخش آلی ترکیبات چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل ایجاد پیوند نسبتاً قوی رخ می‌دهد. در شرایط رطوبت نسبی، ۳۰٪ جذب مولکول‌های آب تأثیر کمی بر محل‌های جذب تولوئن داشتند اما در شرایط رطوبت ۸۰٪، گرادیان غلظتی آب و محل‌های جذب در ساختار جاذب نسبت به شرایط قبلی بسیار بالاتر بوده، به طوری که در هر کدام از محل‌های جذب تعداد بسیار زیادی از مولکول‌های آب جذب می‌شوند. حضور مولکول‌های آب در ساختار جاذب، مانع از جذب مولکول‌های تولوئن می‌شود (۳۲).

می‌شود، که نشان می‌دهد که اثر اصلی این روش بازیابی منافذ با عرض کمتر از ۰/۲ نانومتر است. این نتیجه با افزایش سطح ریز منفذ (Smi) و حجم ریز منافذ سازگار است (۳۴). نتیجتاً میزان واجذب بعد از شش مرحله مقدار قابل توجهی است. در سایر مطالعات بررسی احیا و استفاده مجدد از جاذب در تعداد مراحل و یا با شرایط اجرا آزمون متفاوت انجام شد. لی و همکارانش استفاده مجدد از CF-1100 در طی سه مرحله بررسی کردند و ظرفیت جذب تولوئن آن به ۸۳/۸٪ رسید (۲۸). همچنین خوش اخلاق و همکارانش درصد حذف تولوئن

در جاذب Fe-MIL-101/ OAC پس از ۶ مرحله حدود ۷۲٪ (رسیدن

به ظرفیت جذب $91/9 \text{ mg g}^{-1}$) گزارش کردند (۱۷).



شکل ۵. گراف واجذب چرخه‌های بازیابی برای جذب تولوئن توسط ماف (۱۵)

عملکردی در ستاپ نیاز به چک کردن منظم داشت و دقت بسیار زیادی را می‌طلبید. کنترل دما و رطوبت و ثابت نگهداشتن این دو متغیر نیز در صورت داشتن سیستم‌های اتومات تنظیم نیز سهولت و کاربری آسان تری را می‌توانست ایجاد کند. به‌منظور کاربردی‌تر کردن نتایج این مطالعه و استفاده اختصاصی‌تر از این جاذب می‌توان بر مطالعات با محوریت موضوعات زیر متمرکز شد:

- بررسی ویژگی‌های جاذب ماف برای حذف سایر VOCs
- بررسی اثر غلظت ورودی تولوئن در خارج از رنج مورد بررسی این مطالعه (غلظت کمتر و بیشتر) بر عملکرد جاذب
- انجام آزمون‌های تکمیلی جهت کاربردی‌پذیری ماف برای اهداف نمونه‌برداری
- انجام آزمون‌های تکمیلی جهت کاربردی‌پذیری ماف توسعه یافته برای اهداف ساخت کارتریج تنفسی

نتیجه‌گیری

بر اساس آزمون BET، سطح ZIF-8 برابر 1568 g^{-1} بر متر مربع بود. حجم کل منافذ و میانگین قطر منافذ ZIF-8 به ترتیب برابر cm^3/g و $3/25$ و $1/26$ نانومتر بود. ایزوترم جذب-واجذب جاذب شباهت زیادی

در نهایت مطالعه حاضر نشان داد تنها با 10 میلی‌گرم از جاذب ZIF-8 که در مقایسه با سایر مطالعات که ظرفیت جذب و زمان شکست را با میزان جرم بیشتری از جاذب و غلظت ورودی کمتر از 300 پی‌پی‌ام مورد بررسی قرار می‌دهند، جاذب مورد مطالعه توانست ظرفیت بالاتری را نشان دهد. از نقاط قوت این مطالعه می‌توان به سنتز ماف ZIF-8 به روش درجا و بررسی ویژگی‌های ساختاری آن اشاره کرد. همچنین پاسخ‌های عملکردی شمال ظرفیت جذب، زمان شکست راندمان حذف اولیه و همچنین واجذب در تایید چند بار مصرف بودن این چارچوب آلی - فلزی می‌توان اشاره کرد که همگی موید سنتز موفق یک جاذب کارآمد بود.

از محدودیت‌ها و مشکلات این مطالعه می‌توان به این موارد اشاره کرد که با توجه به اینکه بررسی غلظت خروجی برای تعیین زمان شکست فرآیندی زمانبر بوده و از طرفی منبع تامین انرژی در دستگاه قرائت مستقیم از نوع منبع جریان مستقیم DC (باتری) بود، بعضاً در هنگام پایش مشکلاتی را ایجاد می‌نمود که در صورت داشتن دستگاه آنالیز آنالین، سهولت بیشتری در کسب نتایج امکان پذیر بود. غلظت‌سازی اولیه و کنترل ثابت بودن غلظت تولوئن به دلیل فرار بودن تولوئن اگرچه که با پمپ سرنگی انجام می‌شد اما در طی بررسی پاسخ‌های

ملاحظات اخلاقی

تأییدیه اخلاقی این مطالعه از کمیته اخلاق دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم اعصاب دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی با کد IR.SBMU.PHNS.REC.1401.052 اخذ شده است.

تضاد منافع

نویسندگان این مقاله، اعلان می‌دارند که در طول فرآیند تهیه و نگارش این مقاله، هیچ تضاد منافع مالی، شخصی یا سازمانی وجود نداشته است که ممکن است تأثیری بر نتایج و استنباطات ارائه شده در این مقاله داشته باشد.

منابع مالی

این مطالعه با حمایت مالی مرکز تحقیقات کنترل عوامل زیان آور محیط و کار دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (شماره گرنت ۳۳۱۹۲) انجام شده است.

نقش نویسندگان

سمیه فرهنگ دهقان و پریسا محمد قلی خان خلج، نویسندگان اصلی مقاله هستند که مسئولیت اصلی تهیه و نگارش مقاله را برعهده داشته اند. سیمیه فرهنگ دهقان مسئولیت کلی پروژه و هماهنگی بین اعضای تیم را برعهده داشته است. پریسا محمد قلی خان خلج نقش‌هایی مثل تحقیق، تجزیه و تحلیل داده‌ها، تدوین استنباطات و مرور نهایی مقاله را برعهده داشته است. مهدی حسن زاده و داود پناهی در طول فرآیند انجام پایان نامه و تهیه مقاله مشاوره‌هایی ارائه کرده‌اند و به تدوین محتوا و روند کلی مقاله کمک کرده‌اند. همه نویسندگان تأکید می‌کنند که همه اعضای تیم با اخلاق و قوانین صنعت علمی پایبند بوده و به صداقت و شفافیت در ارائه نتایج و استنباطات پژوهشی متعهد هستند.

به ایزوترم های ZIF-8 اصلی دارد که نشان‌دهنده ایزوترم نوع IV از مواد مزوپور است. آزمایش XRD پیک‌های پراش اصلی ZIF-8 را شناسایی کرد. ویژگی‌های کریستالی و ساختار ZIF-8 طبق مطالعات پیشین تأیید شد. الگوهای XRD برای ZIF-8 با الگوی استاندارد سازگار بود. با توجه به FTIR، پیک‌های ضروری ZIF-8 مشاهده شد و گروه‌های عاملی این جاذب طبق مطالعات قبلی تأیید شد. تجزیه و تحلیل FESEM نشان داد ذرات ZIF-8 ساختاری چندوجهی داشته و به صورت کریستال‌های چند وجهی نشان داده شد. میانگین اندازه ذرات (هیستوگرام) ZIF-8 تقریباً ۸۱/۳۹ نانومتر محاسبه شد. میانگین ظرفیت جذب تولون (سه بار تکرار آزمایش) ماف ZIF-8 در دمای ۳۰/۵ درجه سانتی گراد، رطوبت نسبی ۳۳٪ و دبی ۳۰۰ میلی لیتر بر دقیقه با جرم ۱۰ میلی گرم به ترتیب برابر با ۲۸۲۸/۹۱ میلی گرم در گرم بود. علاوه بر آن راندمان حذف اولیه ماف ZIF-8 به ترتیب برابر با ۸۸/۶۷٪ بود. زمان شکست ۱۰۰ درصد ZIF-8 ۲۱۶۶۰ ثانیه تعیین شد. میزان ریکآوری جاذب پس از ۶ چرخه ZIF-8 همچنان تا ۹۹/۹٪ بود. ماف ZIF-8 دارای ظرفیت جذب بالایی برای تولون از فاز گازی است، ضمن آنکه راندمان حذف اولیه و زمان شکست بالایی دارد. به سبب عملکرد مناسب این ماف در جذب تولون، می‌تواند با انجام مطالعات تکمیلی و مد نظر قرار دادن ملاحظات مربوط به جاذب‌های صنعتی، در فرایندهای تصفیه و پاکسازی هوا مورد توجه واقع شود. با این حال به سبب هزینه بالای سنتز ماف و همچنین در جهت رفع اشکالات موجود مانند انتخاب پذیری پایین آن در حذف ترکیبات آلی فرار در جاذب‌های صنعتی فعلی مانند کربن فعال، سنتز کامپوزیت ZIF-8 و AC می‌تواند در مطالعات آتی مد نظر قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از بخشی از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی (شماره ۳۳۱۵۱) است و نویسندگان از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی برای حمایت مالی از این مطالعه قدردانی می‌نمایند.

References

- Neghab M, Tayefeh Rahimian J, Jahangiri M, Karimi A, Nasiri G, Aghabeigi M, et al. Evaluation of hematotoxic potential of benzene, toluene, xylene, ethyl benzene and n-hexane in petrochemical industries. *Irtiqa Imini Pishgiri Masdumiyat (Safety Promotion and Injury Prevention)*. 2015; 2(4):293-302.
- Wang J, Muhammad Y, Gao Z, Shah SJ, Nie S, Kuang L, et al. Implanting polyethylene glycol into MIL-101 (Cr) as hydrophobic barrier for enhancing toluene adsorption under highly humid environment. 2021; 404:1.۲۶۵۶۲
- Chen PW, Kuo TC, Liu ZS, Lu HF. Assessment of the mutagenicity of two common indoor air pollutants, formaldehyde and toluene. *Indoor air*. 2021; 31(5):1353-63.
- Ansari S, Jafari MJ, Sedghi R, Rezazadeh Azari M, Zendehdel R. Toluene vapors adsorption in the fixed and fluidized bed by Nano-Zeolite. *Irtiqa Imini Pishgiri Masdumiyat (Safety Promotion and Injury Prevention)*. 2016; 3(3):160 - 55.
- Heydari M, Sabbaghi S, Zeinali SJJoES, Technology. Adsorptive removal of toluene from aqueous solution using metal-organic framework MIL-101 (Cr): removal optimization by response surface methodology. 2019; 16(10):6217-26.
- Allahabady A, Yousefi Z, Mohammadpour Tahamtan RA, Payandeh Sharif ZJEHE, Journal M. Measurement of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) concentration at gas stations. 2022; 9(1):23-31.
- Saqlain S, Zhao S, Kim SY, Kim YDJJoHM. Enhanced removal efficiency of toluene over activated carbon under visible light. 2021:126317.
- Carabineiro S, Chen X, Martynyuk O, Bogdanchikova N, Avalos-Borja M, Pestryakov A, et al. Gold supported on metal oxides for volatile organic compounds total oxidation. *Catalysis Today*. 2015; 244:103-14.
- Cha BJ, Kim SY, Choi CM, Sung JY, Choi MC, Seo HO, et al. Ultra-low loading of iron oxide on Pt/Al₂O₃ for enhanced catalytic activity of CO oxidation at room temperature: A simple method for applications. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 404:126560.
- Djurišić AB, He Y, Ng AM. Visible-light photocatalysts: prospects and challenges. *APL Materials*. 2020; 8(3).
- Weon S, Kim J, Choi W. Dual-components modified TiO₂ with Pt and fluoride as deactivation-resistant photocatalyst for the degradation of volatile organic compound. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018; 220:1-8.
- Zhang Y, Cui X, Xing H. Recent advances in the capture and abatement of toxic gases and vapors by metal-organic frameworks. *Materials Chemistry Frontiers*. 2021.
- McEwen J, Hayman J-D, Yazaydin AOJCP. A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite 13X and BPL activated carbon. 2013; 412:72-6.
- Jameh AA, Mohammadi T, Bakhtiari O, Mahdyarfar MJJoECE. Synthesis and modification of Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) nanoparticles as highly efficient adsorbent for H₂S and CO₂ removal from natural gas. 2019; 7(3):103058.
- Mohammad-Gholikhan-Khalaj P, Hasanzadeh M, Panahi D, Yazdankhah Z, Dehghan SFJoECE, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2011.08.085>. Feasibility study on the removal of toluene from the air stream by activated carbon/zeolite imidazolate framework composite material. 2023.
- Liu B, Younis SA, Kim K-H. The dynamic competition in adsorption between gaseous benzene and moisture on metal-organic frameworks across their varying concentration levels. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 421:127813.
- Khoshakhlagh AH, Beygzadeh M, Golbabaie F, Saadati Z, Carrasco-Marín F, Shahtaheri SJ. Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies for dynamic adsorption of toluene in gas phase onto porous Fe-MIL-101/OAC composite. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020; 27(35):44022-35.
- ISO 10121-1:2014, Test method for assessing the performance of gas-phase air cleaning media and devices for general ventilation — Part 1: Gas-phase air cleaning media. Geneva, Switzerland ISO: International Organization for Standardization; 2014.
- Ligotski R, Sager U, Schneiderwind U, Asbach C, Schmidt F. Prediction of VOC adsorption performance for estimation of service life of activated carbon based filter media for indoor air purification. *Building and Environment*. 2019; 149:146-56.
- Pellejero I, Almazán F, Lafuente M, Urbiztondo MA, Drobek M, Bechelany M, et al. Functionalization of 3D printed ABS filters with MOF for toxic gas removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020; 89:194-203.
- Khoshakhlagh AH, Beygzadeh M, Golbabaie F, Saadati Z, Carrasco-Marín F, Shahtaheri SJ. Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies for dynamic adsorption of toluene in gas phase onto porous Fe-MIL-101/OAC composite. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020; 27:44022-35.
- Zhang C, Zhang J, Ou K, Liu Y, Guo Z, Chen X, et al. ZIF-8-coated CdS popcorn-like photocatalyst with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for degradation of toluene. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021; 615:126257.
- Khoshakhlagh AH, Golbabaie F, Beygzadeh M, Carrasco-Marín F, Shahtaheri SJ. Toluene adsorption on porous Cu-BDC@ OAC composite at various operating conditions: optimization by response surface methodology. *RSC Advances*. 2020; 10(58):35582-96.
- Jafari S, Ghorbani-Shahna F, Bahrami A, Kazemian H. Effects of post-synthesis activation and relative humidity on adsorption performance of ZIF-8 for capturing toluene from a gas phase in a continuous mode. *Applied Sciences*. 2018; 8(2):310.
- Lin K-YA, Chang H-A. Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere*. 2015; 139:624-31.

26. Khoshnamvand N, Jafari A, Kamarehie B, Faraji M. Optimization of adsorption and sonocatalytic degradation of fluoride by zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) using RSM-CCD. *Desalin Water Treat.* 2019; 171:270-80.
27. Bahri M, Haghighat F, Kazemian H, Rohani S. A comparative study on metal organic frameworks for indoor environment application: Adsorption evaluation. *Chemical Engineering Journal.* 2017; 313:711-23.
28. Hunter-Sellars E, Saenz-Cavazos PA, Houghton AR, McIntyre SR, Parkin IP, Williams DR. Sol–Gel Synthesis of High-Density Zeolitic Imidazolate Framework Monoliths via Ligand Assisted Methods: Exceptional Porosity, Hydrophobicity, and Applications in Vapor Adsorption. *Advanced Functional Materials.* 2021; 31(5):2008357.
29. Khoshakhlagh AH, Golbabaie F, Beygzadeh M, Shahtaheri SJ. Study of the dynamic adsorption process of toluene by a microporous copper metal-organic framework. *Journal of Health and Safety at Work.* 2021; 11(4):556-76.
30. Mohammadi P, Ghorbani Shahna F, Bahrami A, Rafati AA, Farhadian M. Enhanced photocatalytic activity of hydrothermally synthesised SrTiO₃/rGO for gaseous toluene degradation in the air: modelling and process optimisation using response surface methodology. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry.* 2022; 102(1):222-42.
31. Khoshakhlagh AH, Golbabaie F, Beygzadeh M, Shahtaheri SJ. Study of the dynamic adsorption process of toluene by a microporous copper metal-organic framework %J *Journal of Health and Safety at Work.* 2021; 11(4):556-76.
32. Baytar O, Şahin Ö, Horoz S, Kutluay SJES, Research P. High-performance gas-phase adsorption of benzene and toluene on activated carbon: response surface optimization, reusability, equilibrium, kinetic, and competitive adsorption studies. 2020; 27:26191-210.
33. Xie L, Liu D, Huang H, Yang Q, Zhong C. Efficient capture of nitrobenzene from waste water using metal–organic frameworks. *Chemical Engineering Journal.* 2014; 246:142-9.
34. Nahm SW, Shim WG, Park Y-K, Kim SC. Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene. *Chemical engineering journal.* 2012; 210:500-9.