

احیا فوتوکاتالیستی کارآمد کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکریستال‌های تثبیت شده‌ی ZnO تحت تابش نور UV: اثر هم افزایی زئولیت HZSM-5 به عنوان پایه

محسن حقیقی^۱، فرهاد رحمانی^۲، روح اله دهقانی^۳، اشرف مظاهری^۴ و محمد باقر میران‌زاده^{۳*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان

۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

۴. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان

دریافت: خرداد ۹۵، بازنگری: مرداد ۹۵ و پذیرش: شهریور ۹۵

چکیده: فرایندهای فوتوکاتالیستی به عنوان یک روش کارآمد می‌تواند برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فلزات سنگین به کار گرفته شود. مطالعه حاضر با هدف سنتز نانوکاتالیست ZnO بر پایه HZSM-5 و بررسی ویژگی فوتوکاتالیستی آن در کاهش موثر Cr(VI) انجام پذیرفت. نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 به روش آب گرمایی/تلقیح سنتز شد و ماهیت آن با روش‌های XRD, FESEM, EDX و BET مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه XRD وجود ZnO و HZSM-5 را به عنوان فاز بلوری در ساختار نانوجندسازه تأیید کرد. تصویر FESEM نشان داد نانوذرات ZnO به صورت یکنواخت در سطح زئولیت پخش شده است. تأثیر pH و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی بر روی فرایند مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها مشخص کرد که کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با کاهش pH و غلظت اولیه کروم افزایش می‌یابد. در نهایت نتیجه‌های به دست آمده از بررسی سینتیک نشان داد که با افزایش pH از ۳ به ۷ ثابت سرعت واکنش از ۰/۱۹ به ۰/۰۷ بر دقیقه کاهش می‌یابد و فرایند از واکنش‌های شبه درجه یک پیروی می‌کند. بنابراین، فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 می‌تواند به عنوان یک روش موثر و سازگار با محیط‌زیست به منظور تصفیه فاضلاب‌های حاوی مقادیر بالای کروم شش ظرفیتی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: نانوجندسازه، کروم شش ظرفیتی، ZnO/HZSM-5، فرایند فوتوکاتالیستی

مقدمه

کروم شش ظرفیتی به دلیل کاربرد وسیع در صنایع متفاوت از جمله صنایع آبکاری، نساجی، رنگسازی، صنایع پردازش چوب و صنایع استیل آلاینده‌ی قابل توجهی ایجاد می‌کند [۳ و ۴]. این ماده به دلیل ویژگی سرطان زایی و جهش‌زایی و در برخی موارد، آسیب به DNA بسیار خطرناک است و آلاینده مهمی در فاضلاب‌های صنعتی به حساب می‌آید. هم‌چنین،

امروزه با افزایش رشد جمعیت و صنایع متفاوت تولید فاضلاب‌های صنعتی که حاوی مقدار بالایی از انواع آلاینده‌هاست، افزایش پیدا کرده است. در این میان، فلزات سنگین به دلیل سمیت بالا و تجزیه‌پذیری پایین به شدت سلامتی انسان و محیط‌زیست را تهدید می‌کنند [۱ و ۲].

با وجود مزایای ذکر شده برای فوتوکاتالیست ZnO، مشکلاتی مانند قدرت جذب پایین و بازترکیبی سریع جفت الکترون-حفره کارایی این فوتوکاتالیست را کاهش می‌دهد. از این رو، برای برطرف کردن این مشکل ZnO و افزایش کارایی آن و همچنین سهولت در راهبری فرایند مربوط توصیه می‌شود فوتوکاتالیست‌ها بر روی پایه مناسبی نشانده شوند که می‌توان به کاربرد شیشه، بسپار و ژئولیت‌ها به عنوان پایه‌ی چندسازه اشاره کرد [۱۷ تا ۱۹]. در بین پایه‌های متفاوت، ژئولیت‌ها به دلیل ساختار و ویژگی‌هایی منحصر به فرد مانند قدرت جذب بالا، سطح ویژه بالا، پایداری حرارتی و ویژگی آب دوستی و آبگریزی برتری بیشتری نسبت به سایر پایه‌ها دارند و عملکرد بهتری را نشان می‌دهند [۲۰ و ۲۱]. ژئولیت HZSM-5 با سطح ویژه بالا و در نتیجه قدرت جذب عالی و همچنین، پایداری شیمیایی یکی از پایه‌های مناسب و موثر برای افزایش کارایی فوتوکاتالیستی ZnO است [۲۲]. در سال‌های اخیر، مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است که می‌توان به کاربرد چندسازه‌های متفاوتی مانند ZnO/Graphene [۲۳] TiO₂/PLC و همچنین، [۲۴] و TiO₂/diatomite [۲۵] به منظور حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی اشاره کرد.

با توجه به مطالعات انجام شده و کاربرد چندسازه‌های متفاوتی به منظور حذف کروم، گزارشی مبنی بر بررسی کارایی نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 در حذف کروم شش ظرفیتی گزارش نشده است. از این رو، هدف از مطالعه حاضر آماده سازی، تعیین ساختار و ماهیت و بررسی کارایی نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 در حذف کروم شش ظرفیتی تحت تابش نور UV از محلول‌های آبی است. به این منظور، نانوجندسازه ZnO(60%)/HZSM-5 با روش آب گرمایی/تلقیح سنتز و ماهیت آن با استفاده از روش‌های XRD، FESEM، EDX و BET مورد بررسی قرار گرفت. کارایی نانوجندسازه مذکور تحت شرایط تابش نور UV

کروم باعث ایجاد اختلال کلیوی و ایجاد حساسیت‌های شدید حتی در غلظت‌های پایین می‌شود [۵ تا ۷]. آژانس حفاظت محیط‌زیست امریکا (EPA)^۱ حداکثر غلظت مجاز را برای کروم در حد ۱۰۰ میکروگرم در لیتر اعلام کرده است، از طرفی، سازمان جهانی بهداشت (WHO)^۲ مقدار قابل قبول کروم شش ظرفیتی را در حد ۵۰ میکروگرم در لیتر برای آب‌های آشامیدنی توصیه کرده است [۸]. با توجه به خطرات ناشی از وجود کروم در فاضلاب صنایع متفاوت تصفیه و حذف کروم شش ظرفیتی قبل از تخلیه به منابع آب‌های سطحی ضروری به نظر می‌رسد [۹]. از این رو، روش‌های بسیاری به منظور حذف کروم شش ظرفیتی از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است، که از این روش‌ها می‌توان به رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، تبادل یونی، جداسازی غشایی و فرایندهای جذب اشاره کرد [۱۰]. اما روش‌های مذکور دارای معایب و محدودیت‌هایی هستند که می‌توان به مواردی از جمله هزینه راهبری بالا، تولید لجن مازاد حین فرایند و در نهایت، حذف ناقص کروم و نرسیدن به حد استاندارد برای تخلیه به منابع آبی اشاره کرد [۱۱]. یک روش جایگزین مناسب و سازگار با محیط‌زیست برای حذف کروم شش ظرفیتی که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است، احیا فوتوکاتالیستی آن در حضور مواد نیم رسانا مانند ZnO، TiO₂، CdS، WO₃ تحت تابش نور مرئی یا UV است [۹]. فرایندهای فوتوکاتالیستی به دلایل متفاوتی از قبیل هزینه پایین، عدم نیاز به مواد اکسنده قوی و عدم تولید پسماند حین فرایند جزء فرایندهای با کارایی بالا به حساب می‌آیند [۱۲]. نانوذرات روی اکسید (ZnO) با پهنای نوار ۳/۴ الکترون ولت و انرژی اکسایش بالا (۶۰ میلی‌الکترون ولت) به دلیل دارا بودن مزایایی از قبیل ویژگی کاتالیستی بالا، جذب طیف وسیعی از نور UV، ویژگی ویژه فوتوشیمیایی، سمی نبودن و هزینه پایین به‌طور وسیع در حذف آلاینده‌ها از محیط‌های آبی استفاده شده است [۱۳ تا ۱۶].

1 Environmental Protection Agency

2. World Health Organization

ژل به خود بگیرد. پس از این زمان ژل نهایی با نسبت مولی $0.0023Al_2O_3/1SiO_2/0.1Na_2O/0.1TPABr/35H_2O$ داخل اتوکلاو استیل با لایه داخلی تفلون ریخته شد و به مدت ۷۲ ساعت در دمای $180^\circ C$ داخل آون قرار گرفت. در نهایت فراورده تولیدی پس از صاف کردن با آب مقطر شسته و سپس در دمای $110^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت عملیات کلسینه کردن در دمای $550^\circ C$ به مدت ۵ ساعت انجام شد. در مرحله بعد، به این منظور، ۱۰ گرم ژئولیت NaZSM-5 به دست آمده با ۱۰۰ میلی لیتر از محلول یک مولار آمونیم نیترات به مدت ۱۲ ساعت و در دمای $80^\circ C$ مخلوط شد. به منظور کامل شدن عملیات تبادل یونی، این مرحله دو بار تکرار شد. در ادامه، فراورده خشک شده به دست آمده از صاف کردن در دمای $500^\circ C$ و به مدت ۴ ساعت کلسینه شد و ژئولیت H-ZSM-5 برای سنتز نانوجندسازه آماده شد. برای تهیه نانوجندسازه ZnO/H-ZSM-5، روی اکسید به روش تلقیح بر روی آن نشانده شد. به این منظور، مقدار ۲ گرم از ژئولیت را به محلول روی استات با غلظت مشخص که معادل ۶۰٪ وزنی روی اکسید در فراورده نهایی بود، افزوده کرده و به مدت ۱ ساعت در دمای $50^\circ C$ مخلوط شد. پس از فرایند تلقیح در دمای $80^\circ C$ ، نانوجندسازه به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در دمای $110^\circ C$ در آون خشک و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای $300^\circ C$ در کوره کلسینه شد تا این که نانوجندسازه مذکور به دست آید. همچنین نانوذرات ZnO خالص نیز به منظور مقایسه کارایی با نانوجندسازه مذکور به روش ترموشیمیایی سنتز شد.

روش‌های تعیین ویژگی‌های نمونه‌های سنتزی

برای بررسی ویژگی ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده از روش XRD استفاده شد. برای این آنالیز از دستگاه Inel diffractometer EQuniox 3000 ساخت کشور آمریکا در گستره 2θ بین ۲ تا 90° درجه و با سرعت روبشی $0.2^\circ/s$

همچنین در شرایط تاریکی بررسی شد. از طرفی کارایی نانوجندسازه مذکور با ZnO خالص در حضور تابش نور UV نیز مقایسه شد. همچنین تأثیر متغیرهای تأثیر گذار بر روی فرایند از جمله pH اولیه محلول (۳، ۵ و ۷) و غلظت اولیه کروم (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت سینتیک واکنش در pHهای متفاوت نیز تعیین شد.

بخش تجربی

مواد و روش

مواد شیمیایی سیلیسیک اسید، سدیم آلومینات ($NaAlO_2$) و روی استات دو آب $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2(H_2O))$ ، به ترتیب به عنوان منبع سیلیکا، آلومینیم و ZnO مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین، تترا پروپیل آمونیم بروماید $(C_{12}H_{28}BrN)$ به عنوان عامل الگوساز برای سنتز ژئولیت به کار گرفته شد. پتاسیم دی کرومات $(K_2Cr_2O_7)$ ، استون و ۵-۱ دی فنیل کاربازاید نیز در مراحل متفاوت آزمایش‌ها استفاده شد. از طرفی، H_2SO_4 و NaOH برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفتند. کلیه واکنشگرها با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت‌های مرک و سیگما آلدریج تهیه شدند.

سنتز نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 به روش آب گرمایی/تلقیح

ابتدا محلول یک مولار سدیم هیدروکسید با حل کردن ۰٫۳۹۳ گرم سدیم هیدروکسید در آب یون زدایی شده تهیه و پس از یکنواخت شدن محلول، مقدار ۰٫۰۳۶ گرم از سدیم آلومینات به محلول افزوده شد. پس از یکنواخت شدن این محلول ۲٫۵۶ گرم تترا پروپیل آمونیم بروماید به آن افزوده شد و محلول آماده شده به مدت ۳۰ دقیقه تحت اختلاط قرار گرفت. پس از زمان مذکور سیلیسیک اسید به آرامی به آن افزوده شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق با استفاده از اختلاط فیزیکی با همزن مغناطیسی همزده شد تا حالت

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

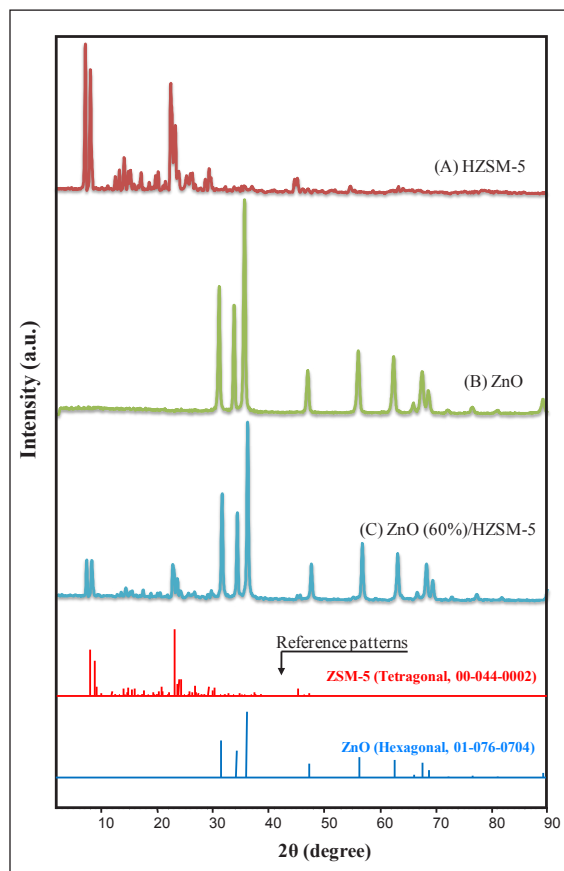
که در این رابطه C_0 غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی و C_1 غلظت نهایی کروم شش ظرفیتی است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های نانو چندسازه سنتزی ZnO/HZSM-5

بررسی الگوهای XRD

شکل ۱ الگوهای XRD ثبت شده برای زئولیت H-ZSM-5، روی اکسید و نانوحندسازه ZnO/HZSM-5 را نشان می‌دهد. با مقایسه الگوهای XRD نمونه نانوحندسازی با الگوهای XRD زئولیت و روی اکسید می‌توان مشاهده کرد که فازهای بلوری مربوط به درستی شکل گرفته‌اند.

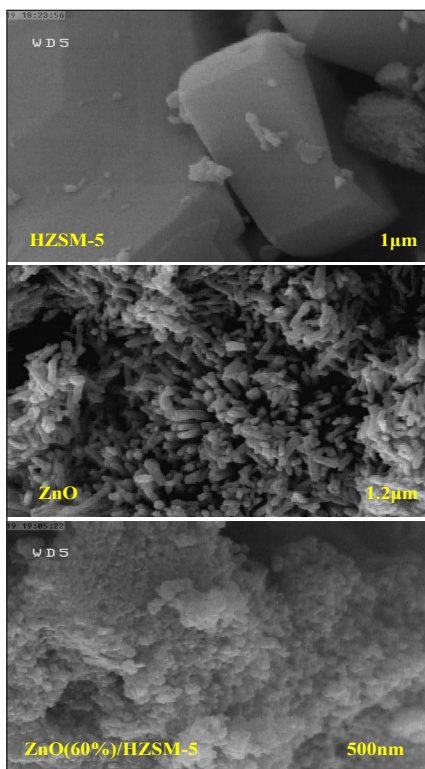


شکل ۱ الگوهای XRD مربوط به (A) زئولیت HZSM-5، (B) نانوذرات ZnO و (C) نانوحندسازه ZnO/HZSM-5

استفاده شد. ریخت سطح نمونه‌های سنتزی با میکروسکوپ FESEM و به کمک دستگاه HITACHI S-4160 ساخت کشور ژاپن مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر سطح ویژه کاتالیست به کمک روش BET و به وسیله دستگاه Quantachrom ChemBET-3000 ساخت کشور آمریکا به دست آمد. تجزیه عنصری با روش EDX برای تعیین عناصر موجود و مقدار پراکندگی آن‌ها بر روی سطح کاتالیست با استفاده از دستگاه موجود بر روی میکروسکوپ الکترونی مذکور انجام شد.

آماده‌سازی فوتوکاتالیست و آزمایش‌های فوتوکاتالیستی

آزمایش‌های فوتوکاتالیستی در یک واکنشگاه شیشه‌ای به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. واکنشگاه نیز درون جعبه‌ای شیشه‌ای قرار داشت و اطراف آن با فویل آلومینیمی پوشیده شده بود تا از عبور نور به خارج از واکنشگاه و همچنین، نفوذ نور به داخل واکنشگاه جلوگیری شود. لامپ UV توان مورد نظر (۱۲۵ وات) در داخل واکنشگاه قرار داده شد. پس از تهیه محلول کروم با غلظت مورد نظر، pH محلول با استفاده از سولفوریک اسید و محلول سدیم هیدروکسید تنظیم شد و نانوحندسازه ZnO/H-ZSM-5 با وزن ۰٫۸ گرم بر لیتر به محلول اضافه شد و وارد فوتوکاتالیست شد. در مرحله بعد، محلول حاوی نانوحندسازه در شرایط تاریکی به منظور برقراری تعادل واکنش و انجام جذب و واجذب قبل از انجام فرایند به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. در نهایت، پس از گذشت زمان تعادل، محلول درون فوتوکاتالیست تحت تابش نور UV قرار گرفت و در کل طول فرایند محلول با همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از پایان زمان واکنش، محلول صاف و برای اندازه‌گیری غلظت کروم باقی مانده آماده شد. غلظت باقی مانده کروم شش ظرفیتی به روش رنگ سنجی، با دستگاه اسپکتروفوتومتر (امریکا، HACH) و در طول موج ۵۴۰ نانومتر تعیین شد. درصد حذف کروم بر طبق فرمول زیر محاسبه شد:



شکل ۲ تصویرهای FESEM مربوط به زئولیت HZSM-5، نانوذرات ZnO و نانوجندسازه ZnO/HZSM-5

تجزیه عنصری EDX

به منظور آگاهی از ماهیت و کمیت عناصر مورد استفاده و نیز میزان پخش شدگی ذرات روی اکسید در نانوجندسازه سنتز شده از تجزیه EDX استفاده شد که نتیجه‌های به‌دست آمده از آن در شکل ۳ ارائه شده است. نتیجه‌های تجزیه عنصری نانوجندسازه سنتزی حضور تمامی عناصر ادعا شده و مورد استفاده در سنتز (Al, Si, Zn, O) و همچنین عدم وجود ناخالصی در ساختار نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طوری که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، ترکیب درصد وزنی عنصر روی سطحی روی پایه HZSM-5 و نیز نسبت Si/Al در چندسازه ZnO/HZSM-5 به مقدار اسمی در نظر گرفته شده در سنتز آن‌ها (Si/Al=۲۲۰ و Zn=۴۷٫۳ wt.%) نزدیک بوده که در کنار مشاهده‌های بالا و اطمینان از تشکیل

پیک‌های موجود در گستره‌ی 2θ برابر ۷٫۶۷، ۸٫۶۱، ۱۴٫۷، ۲۳٫۱، ۲۳٫۳۵، ۲۳٫۷۲ و ۲۳٫۹۶ مربوط به فاز بلوری تتراگونال زئولیت HZSM-5 (JCPDS0002-044-00) و پیک‌های ثبت شده در گستره‌ی 2θ برابر ۳۱٫۸۹، ۳۴٫۵۵، ۳۶٫۳۹، ۴۷٫۶۹، ۵۶٫۷۷، ۶۳٫۰۳ و ۶۸٫۲۲ نشانگر تشکیل فاز هگزاگونال ZnO (JCPDS NO.1-076-0704) است. حالت تیز و کشیده پیک‌های مشاهده شده برای چندسازه سنتزی نشان دهنده بلورینگی بالای این ماده است. شناسایی ZnO و HZSM-5 به عنوان تنها فازهای بلورهای تشکیل شده در نمونه ZnO/HZSM-5، صحت سنتز آن را تأیید می‌کند.

بررسی تصویرهای FESEM

تصویرهای FESEM برای نانوذرات ZnO، زئولیت HZSM-5 و نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد، میکرو ذرات سطحی HZSM-5 تابوتی شکل هستند که این امر با گزارشات سایر مطالعاتی که پیش از این انجام گرفته است مطابقت دارد [۲۶ و ۲۷]. همچنین، تصویر FESEM مربوط به ZnO به وضوح نشان می‌دهند که نانوذرات روی اکسید دارای ساختار میله‌ای شکل هستند. در اثر نشانیدن روی اکسید بر روی زئولیت HZSM-5 همان‌طور که در تصویر مربوط نیز قابل رویت است، سطح زئولیت به‌طور قابل توجهی با نانوذرات ZnO پوشیده شده است و این ذرات به‌طور همگن و یکسان بر روی سطح زئولیت قرار گرفته‌اند. با مقایسه نمونه ZnO با نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 مشاهده می‌شود که نانوذرات مربوط به ZnO در ساختار نانوجندسازه ریزتر شده‌اند و کلوخه‌های کمتری بروی سطح زئولیت ایجاد شده است. از طرفی، با قرار گرفتن نانو ذرات ZnO بر روی پایه‌ی زئولیت تغییری در ساختار زئولیت ایجاد نشده است که این ادعا توسط نتیجه‌های آنالیز XRD اثبات شد.

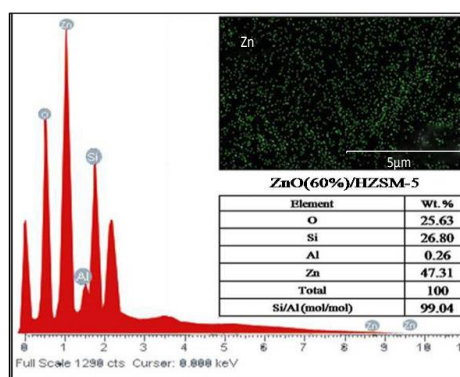
در نتیجه نشان دادن ذرات روی به روش تلقیح بر روی آن و هم‌چنین سطح ویژه پایین روی اکسید است.

بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 در حذف کروم شش ظرفیتی

عملکرد فوتوکاتالیستی چندسازه‌ها به‌طور اساسی به جذب نوری آن و انتقال موثر فوتوالکترون که مانع از بازترکیبی جفت الکترون-حفره می‌شود بستگی دارد [۲۸]. از این رو، کارایی نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 در احیا کروم شش ظرفیتی تحت شرایط تابش نور UV و شرایط تاریکی مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین عملکرد نانوجندسازه مذکور با ZnO خالص نیز مقایسه شد (شکل ۵). تمام آزمایش‌ها تحت شرایط یکسان pH برابر ۳، زمان برابر ۶۰ دقیقه و با تغییر غلظت اولیه کروم صورت گرفت. بر طبق نتیجه‌های به دست آمده (شکل ۵)، در شرایط pH برابر ۳ و با غلظت کروم شش ظرفیتی ۲۰ mg/l بازده حذف کروم در شرایط جذب در تاریکی و حذف فوتوکاتالیستی تحت تابش نور UV پس از گذشت ۶۰ دقیقه زمان واکنش به ترتیب برابر ۶۱٫۶۵٪ و ۳۵٫۲٪ است. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده می‌توان استنباط کرد که در این فرایند به‌طور عمده احیاء فوتوکاتالیستی کروم رخ می‌دهد و جذب فیزیکی کروم بر روی نانوجندسازه رخ نمی‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، تابش نور UV به سطح نانوجندسازه موجب آزاد شدن جفت الکترون-حفره می‌شود و در نتیجه الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانایی منتقل می‌شوند و در پی آن الکترون برانگیخته‌ی بیشتری برای احیا کروم شش ظرفیتی به کروم سه ظرفیتی ایجاد می‌شود [۲۹]. این نتیجه‌ها با یافته‌های Naimi-Joubani و همکارانش مطابقت دارد [۳۰].

هم‌چنین نتیجه‌ها نشان داد که نانوذرات ZnO (۶۰٫۴٪) در مقایسه با نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 (۸۵٫۲۵٪) در غلظت کروم ۱۰ mg/l از کارایی پایین‌تری برخوردار هستند.

فازهای بلوری روی اکسید و ژئولیت HZSM-5 با تجزیه XRD صحت سنتز نانوجندسازه مذکور را تأیید می‌کند. افزون بر این، تصویر مربوط به پراکندگی ذرات (EDX.mapping) روی اکسید در چندسازه سنتزی بیانگر توانایی ژئولیت سنتزی HZSM-5 در توزیع هر چه بهتر ذرات روی است. نزدیکی ترکیب درصد وزنی Zn سطحی روی پایه HZSM-5 به مقدار اسمی Zn مورد استفاده نیز به نحوی مؤید این یافته است. براین اساس، می‌توان انتظار داشت که در شرایط فعلی به کارگیری پایه ژئولیتی HZSM-5 کارایی فوتوکاتالیستی بهتری را سبب شود.



شکل ۳ طیف EDX نانوجندسازه ZnO/HZSM-5

جدول ۱ نتیجه‌های به دست آمده باروش BET برای تعیین سطح ویژه

نمونه	ZnO (%)	SBET (m ² /g)	روش سنتز
HZSM-5	۰	۳۷۲	آب گرمایی
ZnO	۱۰۰	۱۶	ترموشیمیایی
ZnO(60%)/HZSM-5	۶۰	۲۱۸	آب گرمایی / تلقیح

بررسی سطح ویژه BET

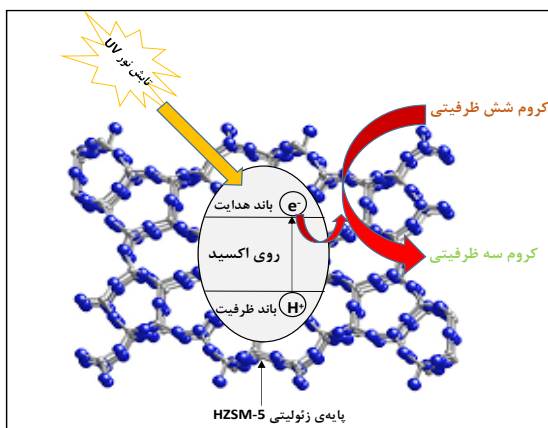
نتیجه‌های به دست آمده از تعیین سطح ویژه نمونه‌های سنتزی در جدول (۱) داده شده است. مشاهده می‌شود که سطح ویژه بالای HZSM-5 با افزودن روی اکسید کاهش می‌یابد که به دلیل بسته شدن منافذ و حفرات ژئولیت

اثر سینرژیستی آن با زئولیت HZSM-5 منجر به جداسازی موثر جفت الکترون-حفره می‌شود. بهبود فرایند انتقال فوتوالکترون و تحرک و پویایی بالای الکترون در انتقال به سطح HZSM-5 موجب می‌شود که بازترکیبی جفت الکترون-حفره به حداقل کاهش پیدا کند. از این رو، فعالیت فوتوکاتالیستی به‌طور چشمگیری با افزودن HZSM-5 به ZnO به عنوان پایه نانوجندسازه افزایش پیدا می‌کند و روند الکترون‌گیری به وسیله کروم شش ظرفیتی و احیاء آن به کروم سه ظرفیتی آسان می‌شود [۳۲ و ۳۳].

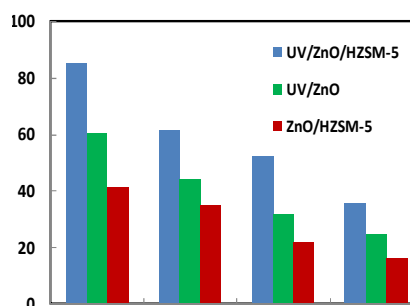
بررسی عامل‌های تأثیرگذار بر روی فرایند

تأثیر pH بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی

تأثیر pH بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی با تغییر در pH اولیه ۳، ۵ و ۷ (جدول ۲) بررسی شد. نتیجه‌ها نشان داد که تغییرات pH تأثیر چشمگیری بر روی بازده فرایند دارد (شکل ۶). با استناد به این یافته‌ها، با افزایش pH بازده حذف کروم شش ظرفیتی کاهش پیدا می‌کند و برعکس با کاهش pH بازده حذف کروم شش ظرفیتی به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. به‌طوری که وقتی pH از ۳ به ۵ افزایش پیدا کرد در طول ۶۰ دقیقه زمان واکنش بازده حذف از ۲۵٫۸۵٪ به ۵۸٫۵٪ کاهش یافت، هم‌چنین این مقدار با افزایش pH در حدود ۷ به ۴۱٪ کاهش یافت. در تأیید نتیجه‌های به دست آمده لازم است بدانیم که ZnO در pH برابر ۸٫۳ حالت بی بار داشته و این pH برای ZnO به عنوان PZC شناخته می‌شود، در این pH سطح کاتالیست به وسیله بارهای مثبت و منفی بطور یکسان تحت تأثیر قرار می‌گیرد. از آنجایی که سطح نانوجندسازه با ZnO پوشیده شده است از این رو PZC برای نانوجندسازه نیز ۸٫۳ در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است زمانی که pH کاهش می‌یابد سطح کاتالیست به دلیل جذب یون‌های H^+ به‌طور مثبت باردار می‌شود و کارایی آن افزایش می‌یابد. اما در شرایطی که $pH > PZC$ باشد عکس فرایند اتفاق می‌افتد، به



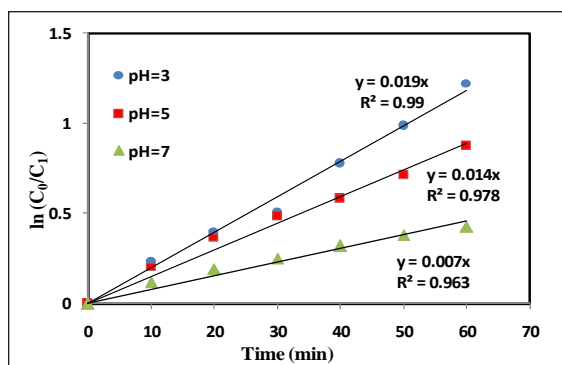
شکل ۴ طرح واره احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوجندسازه ZnO/HZSM-5



شکل ۵ نمودار مربوط به نتیجه‌های کارایی ZnO/HZSM-5 و ZnO در حذف کروم شش ظرفیتی (زمان برابر ۶۰ دقیقه و pH=۳)

این امر را می‌توان به افزایش سطح فعال و قدرت جذب در نانوجندسازه به دلیل حضور HZSM-5 نسبت به ZnO خالص و هم‌چنین به کاهش بازترکیبی جفت الکترون-حفره در طول فرایند نسبت داد [۲۲ و ۳۱].

طبق نتیجه‌های به دست آمده از بررسی‌های سطح ویژه، زئولیت HZSM-5 که از سطح ویژه‌ی بالایی برخوردار است توانسته است سطح ویژه نانوجندسازه را ارتقاء داده و طی آن قدرت جذب نانوجندسازه را نسبت به ZnO خالص بهبود ببخشد. هم‌چنین توزیع یکنواخت نانو ذرات ZnO و تشکیل کلوخه کمتر در سطح نانوجندسازه موجب افزایش کارایی نانوجندسازه مذکور نسبت به ZnO خالص شده است. افزون بر این، سطوح انرژی مناسب ZnO (۳٫۴ الکترون ولت) و



شکل ۷ نمودار بررسی سینتیک واکنش حذف فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی در pHهای متفاوت

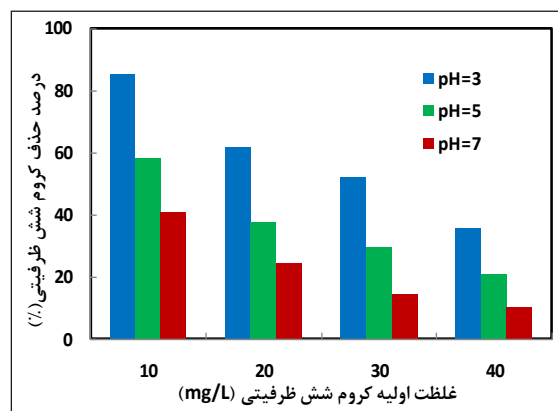
همان‌طور که مشاهده می‌شود واکنش مذکور از واکنش‌های شبه درجه یک پیروی کرده و ثابت سرعت واکنش در احیا کروم در pH برابر ۳، pH برابر ۵ و pH برابر ۷ به ترتیب ۰٫۰۱۹، ۰٫۰۱۴ و ۰٫۰۰۷ بر دقیقه است. بنا به دلایل ذکر شده، pH برابر ۳ به عنوان شرایط بهینه برای فرایند فوتوکاتالیستی ZnO/HZSM-5 انتخاب شد. این نتایج با یافته‌های Wang و هم‌چنین Devika و همکارانش مطابقت دارد [۳۹ و ۴۰].

تأثیر غلظت اولیه کروم بر روی کارایی حذف کروم شش ظرفیتی تأثیر تغییرات غلظت اولیه کروم بر روی بازده حذف کروم در غلظت‌های متفاوت ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی شد (جدول ۳). نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که درصد حذف کروم شش ظرفیت به‌طور چشمگیری با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد. به‌طوری که در pH ثابت برابر ۳ با گذشت زمان ۶۰ دقیقه با افزایش غلظت اولیه از ۲۰ mg/l به ۴۰ mg/l بازده حذف کروم از ۶۱٫۶۵٪ به ۳۵٫۵۵٪ کاهش یافت (شکل ۸). دلیل این امر، آن است که در غلظت‌های پایین کروم شش ظرفیتی مکان‌های فعال بیشتری در سطح نانوجندسازه در اختیار کروم قرار می‌گیرد و کروم می‌تواند سریعتر جذب سطح چندسازه شده و فرایند احیا سریعتر انجام گیرد ولی با

عبارتی سطح کاتالیست به‌طور منفی باردار شده و کارایی فرایند کاهش می‌یابد [۳۴ و ۳۵]. از طرفی، در pHهای پایین گونه غالب کروم در محلول از نوع HCrO_4^- است که با افزایش pH در گستره قلیایی به گونه $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ تبدیل می‌شود که پایداری بیشتری دارد و باعث می‌شود بازده فرایند احیا کروم کاهش یابد [۳۶]. هم‌چنین کاهش بازده احیا کروم در pHهای بالا را می‌توان به ته‌نشینی $\text{Cr}(\text{OH})_3$ تولید شده حین فرایند احیا کروم در سطح نانوجندسازه نسبت داد [۱۴ و ۳۷]. این نتیجه‌ها با یافته‌های پژوهشی که توسط DAS و همکارانش انجام شد، همخوانی دارد [۳۸].

جدول ۲ نتیجه‌های میانگین و انحراف معیار حذف کروم بر حسب pH و زمان در غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر

زمان (دقیقه)	۳ $\bar{X} \pm S.D$	۵ $\bar{X} \pm S.D$	۷ $\bar{X} \pm S.D$
۲۰	۴۸ ± ۳٫۴۵۷	۴۴٫۶ ± ۳٫۴۵۷	۲۷٫۴ ± ۳٫۴۵۷
۴۰	۷۰٫۹ ± ۷٫۱۳۶	۶۱ ± ۷٫۱۳۶	۴۲٫۸۵ ± ۷٫۱۳۶
۶۰	۸۵٫۲۵ ± ۱۴٫۸۶۳	۶۶٫۵ ± ۱۴٫۸۶۳	۴۸ ± ۱۴٫۸۶۳



شکل ۶ نمودار تأثیر تغییرات pH بر روی فرایند حذف کروم شش ظرفیتی (زمان برابر ۶۰ دقیقه)

هم‌چنین شکل ۷ نتیجه‌های به دست آمده از بررسی سینتیک احیا فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 در pHهای متفاوت را نشان می‌دهد.

مقایسه عملکرد چندسازه‌های متفاوت در احیا فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی

به منظور بررسی عملکرد نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 نسبت به سایر چندسازه‌های گزارش شده در مطالعات متفاوت برای حذف فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی مقایسه‌ای انجام شد. همان‌طور که در جدول ۴ می‌توان مشاهده کرد عملکرد چندسازه‌های متفاوت به منظور حذف کروم از محلول‌های آبی بررسی شده است. طبق اطلاعات مربوط به فعالیت فوتوکاتالیستی و شرایط متفاوت راهبری فرایند که در جدول ۴ اشاره شده است، به نظر می‌رسد نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 عملکرد بهتری در احیا کروم شش ظرفیتی نسبت به سایر چندسازه‌های ارایه شده دارد. همچنین عملکرد مناسبی از چندسازه‌های ZnO/Graphene و TiO_2 /diatomite نیز می‌توان مشاهده کرد، ولی باید توجه داشت که شرایط عملیاتی بهتری به خصوص از لحاظ زمان واکنش و شدت تابش برای چندسازه‌های مذکور منظور شده است که این امر می‌تواند بازده فرایند را به‌طور چشمگیری بهبود ببخشد. از طرفی چندسازه PLC/TiO_2 با وجود داشتن شرایط عملیاتی بهتر نسبت به مطالعه حاضر از بازده پایین‌تری برخوردار است.

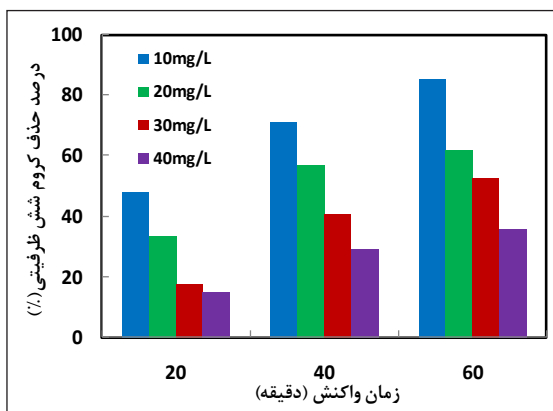
نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 با روش آب گرمایی/تلقیح سنتز شد. نتیجه‌های آنالیزهای XRD و FESEM حاکی از ساختار صحیح نانوجندسازه و حضور یکنواخت و همگن نانو ذرات ZnO بر روی سطح HZSM-5 بود. از طرفی نتیجه‌های آزمون‌های واکنشگاهی نشان دادند که با کاهش مقدار pH بازده حذف کروم افزایش می‌یابد و بیشترین بازده در pH اسیدی مشاهده شد، همچنین افزایش مقدار غلظت اولیه کروم بازده حذف را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد. همچنین یافته‌ها تأیید کردند که نانوجندسازه تحت شرایط تابش نور UV عملکرد

افزایش غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی مولکول‌های کروم بیشتری بر روی سطح نانوجندسازه اکسید و احیا می‌شوند که این امر منجر به کاهش و محدودیت سایت‌های فعال سطح نانوجندسازه می‌شود و در پی آن بازده حذف کاهش می‌یابد [۳۰]. از طرفی کروم شش ظرفیتی ضریب جذب بالایی در گستره‌ی نور UV دارد و این امر باعث می‌شود که با افزایش غلظت اولیه بخش زیادی از نور جذب کروم شود و موجب اختلال در رسیدن نور UV به سطح نانوجندسازه شود و بازده کاهش پیدا کند [۳۴ و ۳۸]. افزون بر این، در مقدار ثابت چندسازه (۰٫۸ گرم بر لیتر) مقدار جفت الکترون-حفره ایجاد شده برای احیا کروم در غلظت‌های بالا محدود می‌شود که در نتیجه مقدار احیاء کروم شش ظرفیتی نیز کمتر می‌شود [۴۱]. این نتیجه‌ها با مطالعات Wu و [۴۲] Ku & Jung و همکارانش همخوانی دارد [۴۳].

جدول ۳ نتیجه‌های میانگین و انحراف معیار حذف کروم بر حسب pH و غلظت اولیه کروم در زمان ۴۰ دقیقه

کروم (mg/L)	۳ $\bar{X} \pm S.D$	۵ $\bar{X} \pm S.D$	۷ $\bar{X} \pm S.D$
۱۰	70.9 ± 7.136	61 ± 7.136	42.85 ± 7.136
۲۰	56.75 ± 7.136	38.25 ± 7.136	25.5 ± 7.136
۳۰	40.465 ± 7.136	25.45 ± 7.136	17.5 ± 7.136
۴۰	29.025 ± 7.136	18.75 ± 7.136	12.625 ± 7.136



شکل ۸ نمودار تأثیر تغییرات غلظت اولیه کروم بروی فرایند حذف کروم شش ظرفیتی (pH برابر ۳)

جدول ۴ مقایسه عملکرد چندسازه‌های متفاوت برای احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی در شرایط متفاوت عملیاتی

مرجع	بازده (%)	غلظت اولیه‌ی کروم (میلی گرم بر لیتر)	زمان (دقیقه)	شدت تابش (وات)	pH	مقدار کامپوزیت (گرم بر لیتر)	کامپوزیت
مطالعه حاضر	۸۵٫۲۵	۱۰	۶۰	۱۲۵	۳	۰٫۸	ZnO/HZSM-5
[۴۴]	۹۶	۱۰	۲۴۰	۵۰۰	-	۱	ZnO/Graphene
[۲۳]	۴۰	۵	۱۵۰	-	۲	۱۶	TiO ₂ /PCL
[۱۶]	۷۸	۱۵	۱۲۰	۱۲۵	۷	۱	ZnO
[۲۵]	۵۷٫۸۳	۱۰	۱۸۰	۳۰۰	۲٫۱	۲	TiO ₂ /diatomite

این فرایند می‌تواند به عنوان یکی از روش‌های موثر در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی مقادیر بالای کروم مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کاشان و نیز از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به خاطر حمایت مالی از این پژوهش و فراهم کردن امکانات لازم تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

بهتری نسبت به شرایط تاریکی دارد. لازم به ذکر است که نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 نسبت به نانوذرات ZnO بازده بهتری را در حذف کروم از خود نشان داد. هم‌چنین، بررسی سینتیک واکنش احیاء فوتوکاتالیستی کروم در pHهای متفاوت (۳، ۵ و ۷) نشان داد که ثابت سرعت واکنش با افزایش pH به ترتیب از ۰٫۱۹ به ۰٫۱۴ و در نهایت به ۰٫۰۷ بر دقیقه کاهش می‌یابد و فرایند از واکنش‌های شبه درجه یک پیروی می‌کند. با توجه به عملکرد مناسب نانوجندسازه ZnO/HZSM-5 در احیاء کروم شش ظرفیتی

مراجع

- [1] Guo, J., Li, Y., Dai, R., Lan, Y., Journal of hazardous materials, 243, 265-71, 2012.
- [2] Ramazanpour Esfahani, A., Hojati, S., Azimi, A., Farzadian, M., Khataee, A., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 49, 172-82, 2015.
- [3] Shams Khorramabadi, G., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Rezaee, A., Khataee, A.R., Jonidi Jafari, A., The Canadian Journal of Chemical Engineering, (6)90, 46-1539, 2012.
- [4] Jin, X., Jiang, M., Du, J., Chen, Z., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(5), 3025-32, 2014.
- [5] Sayyaf, H., Mostafaii, G.R., Iranshahi, L., Mosavi, G.A., Aseman, E., Desalination and Water Treatment, 1-8, 2015.
- [6] Nandi, I., Mitra, P., Banerjee, P., Chakrabarti, A., Ghosh, M., Chakrabarti, S., Ecotoxicology and environmental safety, 86, 7-12, 2012.
- [7] Farzana, M.H., Meenakshi, S., International journal of biological macromolecules, 72, 1265-71, 2015.
- [8] Qiu, B., Xu, C., Sun, D., Wang, Q., Gu, H., Zhang, X., et al., Applied Surface Science, 334, 7-14, 2015.
- [9] Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Ray, A.K., Dutta, B.K., Chemical Engineering Journal. (1)153, 93-86, 2009.

- [10]Marinho, B.A., Cristóvão, R.O., Loureiro, J.M., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., Applied Catalysis B: Environmental, 192, 208-19, 2016.
- [11]Zelmanov, G., Semiat, R., Separation and purification technology, 80(2), 330-7, 2011.
- [12]El-Bahy, Z.M., Mohamed, M.M., Zidan, F.I., Thabet, M.S., Journal of hazardous materials, 153(1), 364-71, 2008.
- [13]Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., Palmisano, L., Journal of hazardous materials, 211, 3-29, 2012.
- [14]Shao, D., Wang, X., Fan, Q., Microporous and Mesoporous Materials, 117(1), 243-8, 2009.
- [15]İkizler, B., Peker, S.M., Thin Solid Films, 2015.
- [16]Shirzad Siboni, M., Samadi, M., Yang, J., Lee, S., Environmental technology, 32(14), 1573-9, 2011.
- [17]Shankar, M., Anandan, S., Venkatachalam, N., Arabindoo, B., Murugesan, V., chemo-sphere, 63(6), 1014-21, 2006.
- [18]Khatamian, M., Alaji, Z., Desalination, 286, 248-53, 2012.
- [19]Cai, R., Wu, J.g., Sun, L., Liu, Y.j., Fang, T., Zhu, S., et al., Materials & Design, 90, 839-44, 2016.
- [20]Yang, J., Yu, S., Hu, H., Zhang, Y., Lu, J., Wang, J., et al., Chemical engineering journal, 166(3),1083-9, 2011.
- [21]Nezamzadeh-Ejhih, A., Khorsandi, S., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(3), 937-46, 2014.
- [22]Wang, Q., Hui, J., Yang, L., Huang, H., Cai, Y., Yin, S., et al., Applied Surface Science, 289, 224-9, 2014.
- [23]Akkan, Ş., Altın, İ., Koç, M., Sökmen, M., Desalination and Water Treatment, 56(9), 2522-31, 2015.
- [24]Lu, M., Cheng, Y., Pan, S.I., Yang, T.I., Zhang, Z.z., Water, Air, & Soil Pollution, (9)226, 10-1, 2015.
- [25]Sun, Q., Li, H., Zheng, S., Sun, Z., Applied Surface Science, 311, 369-376, 2014.
- [26]Lu, J., Roeffaers, M.B., Bartholomeeusen, E., Sels, B.F., Schryvers, D., Microscopy and microanalysis: the official journal of Microscopy Society of America, 20(1), 42-9, 2014.
- [27]Seijger, G., Oudshoorn, O., Van Kooten, W., Jansen, J., Van Bekkum, H., Van Den Bleek, C., et al., Microporous and Mesoporous Materials, 39(1), 195-204, 2000.
- [28]Pawar, RC., Lee, CS., Materials Chemistry and Physics, 141 (2):686-693, 2013.
- [29]Wei, S., Chen, Y., Ma, Y., Shao, Z., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 331(1), 112-6, 2010.
- [30]Naimi-Joubani, M., Shirzad Siboni, M., Yang, J.K., Gholami, M., Farzadkia, M., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 22, 23-317, 2015.
- [31]Yu, C., Yang, K., Xie, Y., Fan, Q., Jimmy, C.Y., Shu, Q., et al., Nanoscale,5(5), 2142-51, 2013.
- [32]Huang, X., Yuan, J., Shi, J., Shangguan, W., Journal of hazardous materials. 171(1), 827-832, 2009.
- [33]Yu, Y-J., Zhao, Y., Ryu, S., Brus, LE., Kim, KS., Kim P., Nano letters. 9(10), 3430-3434, 2009.
- [34]Behnajady, M.A., Mansoriieh, N., Modirshahla, N., Shokri, M., Environmental technology, 33(3), 265-71, 2012.
- [35]Shirzad Siboni, M., Farrokhi, M., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A., Tajassosi,

- S., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(3), 1079-1087, 2014.
- [36] Ballav, N., Choi, H., Mishra, S., Maity, A., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4085-4093, 2014.
- [37] Selli, E., De Giorgi, A., Bidoglio, G., *Environmental science & technology*, 30(2), 598-604, 1996.
- [38] Das, D.P., Parida, K., De, B.R., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 245(1), 217-24, 2006.
- [39] Sil, D., Chakrabarti, S., *Solar Energy*, 84(3), 476-85, 2010.
- [40] Wang, Q., Shi, X., Xu, J., Crittenden, J.C., Liu, E., Zhang, Y., et al., *Journal of Hazardous Materials*, 307, 213-20, 2016.
- [41] Tuprakay, S., Liengcharernsit, W., *Journal of Hazardous Materials*, 124(1-3), 53-58, 2005.
- [42] Ku, Y., Jung, I.L., *Water Research*, 35(1), 42-135, 2001.
- [43] Wu, Q., Zhao, J., Qin, G., Wang, C., Tong, X., Xue, S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 142, 142-8, 2013.
- [44] Liu, X., Pan, L., Zhao, Q., Lv, T., Zhu, G., Chen, T., et al, *Chemical Engineering Journal*, 183, 238-243, 2012.

Efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) over Immobilized ZnO nanocrystals under UV Light illumination: synergetic effect of HZSM-5 zeolite as support

M. Haghghi¹, F. Rahmani², R. Dehghani³, A. Mazaheri-Tehrani⁴ and M.B. Miranzadeh^{3,*}

1. MSc. Student of Environmental Health Engineering, Health Faculty, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran
2. Assistant Prof. of Chemical Engineering Department, Engineering Faculty, Kurdistan University, Kurdistan, Iran
3. Prof. of Environmental Health Engineering Department, Health Faculty, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran
4. Instructor of Environmental Health Engineering Department, Health Faculty, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran

Abstract: The Photocatalytic processes can be used as an efficient method for the purification of wastewaters containing heavy metals. The goal of present study was the synthesis of ZnO nanoparticles immobilized on HZSM-5 and investigation of its photocatalytic properties in efficient reduction of Cr(VI). ZnO/HZSM-5 nanocomposite was synthesized by hydrothermal/impregnation method and characterized by XRD, FESEM, BET and EDX techniques. The XRD analysis confirmed the existence of ZnO and HZSM-5 as crystalline phases in the nanocomposite structure. Also, FESEM images illustrated that fine nanoparticles of ZnO were uniformly dispersed over HZSM-5 support. The effects of pH and initial concentration were evaluated. The results indicated that the removal rate of chromium was increased with decreasing pH value and initial concentration of chromium. Finally, in order to obtain the kinetic information, the experimental results indicated that with increasing pH from 3 to 7 the reaction rate constant was decreased from 0.019 to 0.007 (1/min) and the photo-reduction of chromium process was fitted with a pseudo-first-order. Therefore, the photocatalytic process that uses ZnO/HZSM-5 nanocomposite can be employed as an effective and eco-friendly process is excellent candidate for treatment of the wastewater containing high levels of hexavalent chromium.

Keywords: ZnO/HZSM-5 nanocomposite, Hexavalent chromium, Photocatalytic process.