

## Investigation Efficiency of $Mn_3O_4/H_2O_2$ Compilative Processes in Removal of Polyvinyl Alcohol from Aqueonse Solutions

Shokoohi R<sup>1</sup>, Vanaei Tabar M\*<sup>2</sup>, Samadi M.T<sup>3</sup>, Asgari G<sup>1</sup>, Ahmadi S<sup>2</sup>

1. Associate Professor of Environmental Health. Department of Health. Health Sciences Research Center, Hamadan University of Medical Sciences

2. M.Sc. Student Environmental Health, Department of Health, Hamadan University of Medical Sciences

3. Professor of Environmental Health. Department of Health. Health Sciences Research Center, Hamadan University of Medical Sciences

\* *Corresponding author*. Tel: +989189140262, E-mail: m.vanaei1367@gmail.com

Received: Apr 26, 2016 Accepted: Jul 12, 2016

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Polyvinyl alcohol is a persistent and water-resistant compound found in effluent of many industries and can be harmful to human health. Its presence in water supplies may cause problems in the process of settlings and removing heavy metals. This study aimed to determine the efficiency of  $Mn_3O_4 / H_2O_2$  process to remove PVA.

**Methods:** This laboratory-scale research done to study the effects variables influencing process of  $Mn_3O_4/H_2O_2$  including pH, hydrogen peroxide concentration, concentration of  $Mn_3O_4$  nanoparticle, reaction time and concentration of PVA. To determine structural characteristics of nanoparticles XRD, BET SEM, and FTIR analyzes were used. Maximum absorption of contaminant by spectrophotometer was determined at 690 nm and the concentrations of PVA were determined by calibration curve.

**Results:** BET analysis showed size of 19 nm for nanoparticles. Laboratory results showed that removal efficiency for  $Mn_3O_4/H_2O_2$  process is 67.98% at; pH=3,  $Mn_3O_4$  concentration=0.4 g/l, concentration of hydrogen peroxide=20 mmol/l, reaction time=120 minutes, initial concentration PVA=100 mg/l. Removal efficiency decreased by increasing initial concentration of PVA and maximum efficiency of 71% observed for  $Mn_3O_4/H_2O_2$  processes at initial concentration of 25 mg/l. UV radiation increased the efficiency of the process to 100% after 40 minutes.

**Conclusion:** In accordance with the results hydrogen peroxide activated by  $Mn_3O_4$  catalyst is a suitable option for pre-treatment of waste water containing polyvinyl alcohol.

**Keywords:** Polyvinyl Alcohol; Hydrogen Peroxide; Catalysts;  $Mn_3O_4$ .

## بررسی کارایی فرآیند تلفیقی نانوذرات تترا اکسید منگنز / پر اکسید هیدروژن در حذف پلی‌وینیل الکل از محیط های آبی

رضا شکوهی<sup>۱</sup>، محمد ونائی تبار<sup>۲\*</sup>، محمد تقی صمدی<sup>۳</sup>، قربان عسگری<sup>۱</sup>، ستار احمدی<sup>۲</sup>

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. دانشجوی دوره کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

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

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۹۱۴۰۲۶۲ ایمیل: m.vanaei1367@gmail.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** پلی‌وینیل الکل یکی از ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر و مقاوم در آب است که در فاضلاب بسیاری از صنایع مشاهده می‌گردد و برای سلامتی انسان مضر بوده و حضور آن در منابع آب باعث اختلال در فرایند ته‌نشینی و حذف فلزات سنگین می‌گردد. این مطالعه باهدف تعیین کارایی فرآیند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  جهت حذف PVA صورت گرفت.

**روش کار:** این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی جهت بررسی متغیرهای مؤثر در فرآیند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  شامل pH، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت نانوذره  $Mn_3O_4$ ، زمان واکنش و غلظت پلی‌وینیل الکل صورت گرفت. جهت نشان دادن ویژگی‌های ساختاری نانوذرات سنتز شده آنالیزهای XRD، SEM BET، FTIR صورت گرفت. ماکزیمم جذب آلاینده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۹۰ نانومتر تعیین شد و غلظت‌های مختلف آن توسط منحنی کالیبراسیون مشخص گردید.

**یافته‌ها:** با توجه به آنالیز BET اندازه نانوذرات تولیدی حدود ۱۹ nm بود. نتایج آزمایشگاهی نشان داد راندمان حذف برای فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  با شرایط: pH ۳، غلظت  $Mn_3O_4$  ۰/۴ g/l و غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol/l، پس از ۱۲۰ دقیقه از واکنش برای غلظت اولیه ۱۰۰ mg/l پلی‌وینیل الکل معادل ۶۷/۹۸ درصد بود. بعلاوه با افزایش غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل کارایی هر دو فرایند کاهش یافت و بیشترین کارایی فرایند در غلظت اولیه ۲۵ mg/l حاصل شد که برابر با ۷۱ درصد بود. تلفیق اشعه UV با این فرایند باعث افزایش راندمان تا ۱۰۰ درصد بعد از ۴۰ دقیقه شد.

**نتیجه‌گیری:** مطابق با نتایج حاصل پر اکسید هیدروژن فعال‌سازی شده با کاتالیست  $Mn_3O_4$  یک گزینه مناسب برای پیش‌تصفیه و حذف پلی‌وینیل الکل از فاضلاب‌های حاوی این آلاینده است.

**واژه های کلیدی:** پلی‌وینیل الکل، پراکسید هیدروژن، کاتالیست،  $Mn_3O_4$

پذیرش: ۹۵/۴/۲۲

دریافت: ۹۵/۲/۷

### مقدمه

پلی‌وینیل الکل یکی از ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر و مقاوم در آب است که از هیدرولیز پلی‌وینیل استات حاصل می‌شود و به‌صورت گسترده در فرآیندهای صنعتی مانند صنایع چسب‌سازی، صنایع نساجی، صنایع کاغذ و دترجنت، مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). غلظت پلی‌وینیل الکل در فاضلاب صنایع نساجی ۱ تا ۵

g/L و COD این ترکیب ۱۰۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰ mg/L گزارش شده است (۳،۲). پلی‌وینیل الکل نسبت به سایر پلیمرهای محلول در آب به مقدار بیشتری تولید و توسط صنایع مصرف می‌شود. میزان تولید این ماده در سراسر جهان به مقدار ۶۵۰۰۰۰ تن در سال است (۱). بنا بر مطالعات انجام شده مقدار تقاضا برای تولید پلی‌وینیل الکل از سال ۲۰۰۹ تا سال ۲۰۱۴

با نرخ ۲/۵ درصد در حال افزایش بوده است (۴). مقدار زیادی از این ماده وارد فاضلاب می‌شود که باعث شده به مشکلی جدی و قابل توجه تبدیل شود. مقادیر زیاد پلی‌وینیل الکل در فاضلاب و پساب صنایع هم برای انسان و هم برای محیط زیست خطرناک است و نیز زدودن آن از فاضلاب مشکل است به همین علت می‌تواند بر روی اکوسیستم اثرات سوء داشته باشد. این ترکیب همچنین می‌تواند وارد زنجیره غذایی شده، در بدن انسان تجمع پیدا کند. پلی‌وینیل الکل می‌تواند در محیط از ته نشین شدن فلزات سنگین که جزء آلاینده‌های درجه اول محسوب می‌شوند در دریاچه‌ها و رودخانه‌ها جلوگیری کند و باعث انتشار این مواد در محیط شود (۵-۸).

یکی دیگر از مشکلات پلی‌وینیل الکل تولید کف در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های حاوی این ترکیب است که باعث کاهش کارایی تصفیه در این روش شده و ثبات عملکرد آن را با مشکل روبه‌رو می‌کند (۹).

با استفاده از روش‌ها و تکنولوژی‌های متداول نظیر تصفیه بیولوژیکی نمی‌توان به کارایی مناسب جهت حذف پلی‌وینیل الکل دست یافت چراکه ظرفیت تجزیه میکروارگانیزم‌ها بر روی پلی‌وینیل الکل بسیار کم است به گونه‌ای که طی مطالعات انجام شده در زمینه حذف بیولوژیکی تنها ۰.۴٪ از پلی‌وینیل الکل طی ۴۸ ساعت حذف شده است (۱۰، ۲). اغلب مطالعات برای حذف این ترکیب بر روی روش‌های الکتروکواگولاسیون (۲) تجزیه به روش بیولوژیکی (۱۱)، جذب فیزیکی (۱۲) است. این روش‌ها هر یک محدودیت‌های خاص خود را دارند به گونه‌ای که فرآیندهای متداول نه تنها به تنهایی کارایی مناسبی ندارند بلکه دارای محدودیت‌هایی شامل: نیاز به زمان راهبری و بهره‌برداری طولانی و هزینه‌های بالا می‌باشند (۱۱). یکی از روش‌های قابل قبول که می‌تواند به صورت مؤثر تمام ترکیبات آلی را در محلول‌های آبی از بین ببرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر فنتون (۱۳)، فتوفنتون (۶) و

اکسیداسیون شیمیایی است (۱۴) که در سال‌های اخیر از طرف محققان مورد توجه بوده و فعالیت‌های زیادی در این سال‌ها در زمینه استفاده از این فرآیندها در حذف پلی‌وینیل الکل انجام شده است. چانگ لین<sup>۱</sup> و همکاران تأثیر فرآیند UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> در حذف پلی‌وینیل الکل در محیط‌های آبی را مورد مطالعه قرار دادند، تأثیرات pH، غلظت Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> و دما در راندمان حذف پلی‌وینیل الکل مورد مطالعه قرار گرفت (۱۵). بر اساس مطالعات انجام شده توسط یون<sup>۲</sup> و همکاران تأثیر پرسولفات فعال شده توسط گرما و Fe<sup>2+</sup> در حذف پلی‌وینیل الکل مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دما از ۲۰°C به ۸۰°C مدت زمان لازم جهت تجزیه کامل پلی‌وینیل الکل از ۳۰ دقیقه به ۱۰ دقیقه کاهش می‌یابد (۱۶). دواراکو<sup>۳</sup> و همکاران تجزیه و حذف پلی‌وینیل الکل را به وسیله فرآیند فنتون و در ادامه حذف بیولوژیک در محیط بی‌هوازی مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. آزمایشات بر اساس مقادیر متفاوت از پر اکسید هیدروژن و Fe<sup>2+</sup> و غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل انجام شده و تأثیر pH و زمان نیز در حذف PVA مورد مطالعه قرار گرفته است که گزارشات دال بر این است که ۶۸-۶۰ درصد PVA توسط فرآیند فنتون حذف می‌شود و سپس مواد اکسید شده در فرآیند بیولوژیکی بی‌هوازی قرار گرفته و نشان می‌دهد که بدین روش تجزیه بیولوژیکی پلی‌وینیل الکل بهبود می‌یابد (۱۷).

بر اساس مطالعات انجام شده توسط آژیر و همکاران، نانو ذرات Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به روش سانتیفریوژ تولید شد و خاصیت فتوکاتالیستی آن در حضور UV و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل از این بررسی تجزیه کامل رنگ متیلن بلو را پس از ۴ ساعت نوردهی نشان می‌دهد (۱۸). در سال‌های اخیر

<sup>1</sup> Chang Lin

<sup>2</sup> Yoon

<sup>3</sup> Dvořák

مطالعه‌ای در زمینه بررسی فرایند اکسیداسیون تراکسید منگنز/پراکسید هیدروژن در حذف پلی وینیل الکل صورت نگرفته است. لذا این مطالعه باهدف تعیین کارایی فرآیند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  جهت حذف PVA<sup>۱</sup> و دستیابی به اطلاعات اجرایی و طراحی این فرآیند صورت گرفت و پارامترهای تأثیرگذار در فرایند مورد بررسی قرار گرفت.

### روش کار

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل: پرمنگنات پتاسیم (۹۹٪)، مونوهیدرات هیدرازین (۹۸٪)، اتانل خالص، پراکسید هیدروژن (۳۰٪)، پلی وینیل الکل (۹۸٪)، اسید بوریک (۹۹/۵٪)، یدید پتاسیم (۹۹/۵٪) و یدید (۹۹/۸٪) از نمایندگی شرکت مرک در کشور تهیه گردیدند.

جهت نشان دادن ویژگی‌های ساختاری نانوذرات  $Mn_3O_4$  از دستگاه پراش پرتو X (XRD) مدل Philips PW1800 استفاده شد و برای بررسی قطر منافذ و سطح ویژه این ترکیب از روش BET<sup>۲</sup> با دستگاه مدل Sorptometer Kelvin 1042 و همچنین جهت نشان دادن تصویر و اندازه نانوذرات تولیدی از دستگاه FESEM<sup>۳</sup> مدل LEO 1455VP scanning microscope استفاده شد و در نهایت نیز طیف مغناطیسی نانوذرات به روش FTIR<sup>۴</sup> توسط دستگاه مدل Bruker IFS66v مورد بررسی قرار گرفت (۱۹). به منظور اندازه گیری غلظت‌های مختلف پلی وینیل الکل در نمونه از دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 مدل HACH با دتکتور UV/VIS استفاده شد (۱۵). همچنین تنظیم pH با استفاده از NaOH و  $H_2SO_4$  ۰/۱، نرمال و با استفاده از pH متر مدل Selecta LaG صورت گرفت.

این تحقیق یک مطالعه‌ی تجربی- کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت در دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۴ انجام گرفت. ابتدا نانوذرات  $Mn_3O_4$  به‌عنوان کاتالیست، به روش ترسیب شیمیایی سنتز شد. به این منظور ۴ mmol از پرمنگنات پتاسیم  $KMnO_4$  در ۲۰۰ ml آب مقطر بر روی میکسر مغناطیسی در دمای محیط (۲۲ درجه) به‌خوبی حل شد. ۲۰۰ ml از محلول مونوهیدرات هیدرازین حاوی ۴۰ mmol مونو هیدرات هیدرازین به‌سرعت و روی میکسر با دور بالا به آن اضافه گردید که حجم محلول به ۴۰۰ ml رسید. در حال هم زدن سریع محلول حاصل، pH آن توسط اسیدسولفوریک ۱ مولار بر روی ۹ تنظیم شد. سپس محلول حاصل در دمای ۷۰ درجه به‌مدت ۱۵ دقیقه به‌آرامی توسط میکسر هم زده شد و در نهایت ترکیب حاصل دو بار توسط آب مقطر و یک بار توسط اتانول شستشو داده شد و به مدت ۸ ساعت در آون در دمای ۵۰ درجه جهت خشک شدن نگه‌داشته شد (۲۰). جهت تهیه نمونه‌های سنتتیک ۱g پلی وینیل الکل خالص در یک لیتر آب مقطر حل گردید. سایر غلظت‌های مورد آزمایش از محلول استوک حاوی ۱۰۰۰ mg/L پلی وینیل الکل تهیه شدند. همچنین جهت قرائت نمونه‌های گرفته شده، ابتدا دستگاه بر روی طول‌موج ۶۹۰ نانومتر تنظیم شد. سپس یکی از سل‌های دستگاه اسپکتروفتومتر بر اساس دستورالعمل با ۲ ml آب مقطر، ۵ ml اسید بوریک ۴ درصد و ۱ ml محلول یدین ۰/۱ مولار تهیه شده از KI پر شده و به‌عنوان نمونه شاهد مورد استفاده قرار گرفت. همچنین سل بعدی نیز به همین ترتیب و با این تفاوت که به‌جای ۲ ml آب مقطر، ۲ ml محلول پلی وینیل الکل پر گردید. همچنین برای ترسیم منحنی کالیبراسیون لازم شد تا غلظت‌های متفاوتی از پلی وینیل الکل ساخته شود. بنابراین به‌منظور تعیین غلظت‌های مختلف پلی وینیل الکل در نمونه‌های مجهول، خط کالیبراسیون ترسیم شد و در طول‌موج

<sup>۱</sup> Polyvinyl Alcohol

<sup>۲</sup> Brunauer-Emmett-Teller

<sup>۳</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope

<sup>۴</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy

پراکسید هیدروژن و غلظت پلی‌وینیل الکل در نظر گرفته شد که شرایط آزمایش در هر مرحله در جدول ۱ قابل مشاهده است.

۶۹۰ نانومتر غلظت نمونه‌های مجهول تعیین گردید (۲۱،۱۵،۲).  
متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق به ترتیب شامل زمان واکنش، pH، غلظت نانوذره  $Mn_3O_4$ ، غلظت

جدول ۱. متغیرها و شرایط آزمایش در هر مرحله

تعداد آزمایشات	غلظت $H_2O_2$ (mmol/L)	غلظت $Mn_3O_4$ (mg/L)	pH	غلظت پلی وینیل الکل (mg/L)	نوع فرایند
۳۰	۳۰	۰/۴	۱۱ - ۹ - ۷ - ۵ - ۳	۱۰۰	$Mn_3O_4 / H_2O_2$
۳۰	۳۰	۰/۶ - ۰/۵ - ۰/۴ - ۰/۳ - ۰/۲	بهینه	۱۰۰	
۳۰	۵۰ - ۴۰ - ۳۰ - ۲۰ - ۱۰	بهینه	بهینه	۱۰۰	
۳۰	بهینه	بهینه	بهینه	۲۰۰ - ۱۵۰ - ۱۰۰ - ۵۰ - ۲۵	
۱۲۰					مجموع آزمایشات

در شکل ۱ قابل مشاهده می‌باشد. جدول ۲ نتایج آنالیز BET را نشان می‌دهد که برای بررسی اندازه منافذ و سطح ویژه این ترکیب صورت گرفته است. همان‌طور که در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود جهت نشان دادن تصویر و اندازه نانوذرات تولیدی از دستگاه FESEM استفاده شده است. در نهایت نیز طیف مغناطیسی نانوذرات از طریق روش FTIR مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ مشهود است.

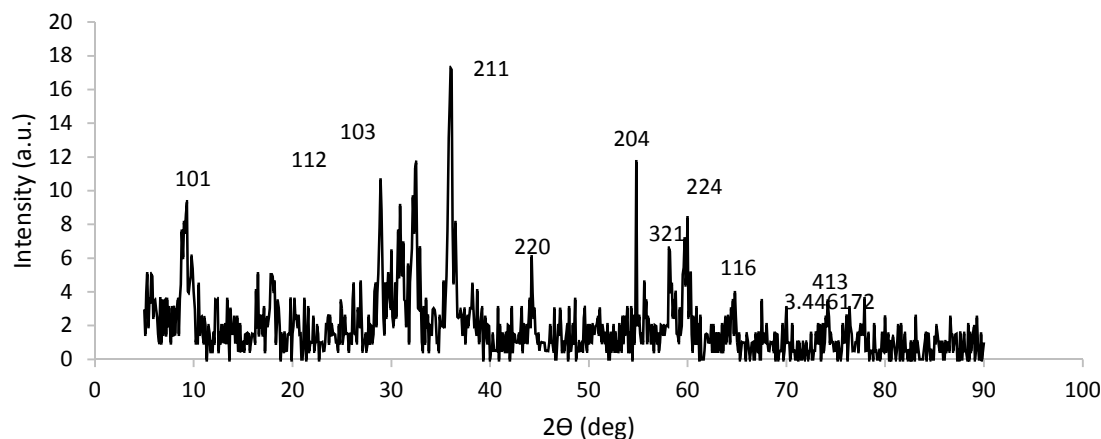
همان‌گونه که در جدول ۲ مشاهده می‌گردد نانوذره تولیدشده دارای اندازه‌ای حدود ۱۹ نانومتر با سطح ویژه ۳۲ مترمربع بر گرم است.

اکسیژن خواهی شیمیایی  $COD^1$  در نمونه‌ها مطابق دستورالعمل استاندارد B ۵۲۲۰ (رنگ سنجی) Standard Method اندازه‌گیری شد (۲۲). همچنین در شرایط بهینه در پایان فرایند سینتیک واکنش حذف PVA مورد مطالعه قرار گرفت. لازم به ذکر است در شرایط بهینه تأثیر اشعه UV در افزایش کارایی فرایند نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

### یافته‌ها

جهت نشان دادن ویژگی‌های ساختاری نانوذره  $Mn_3O_4$  سنتز شده از روش پراش پرتو X (XRD) در محدوده زاویه ۵.۲-۹۰ درجه استفاده گردید که

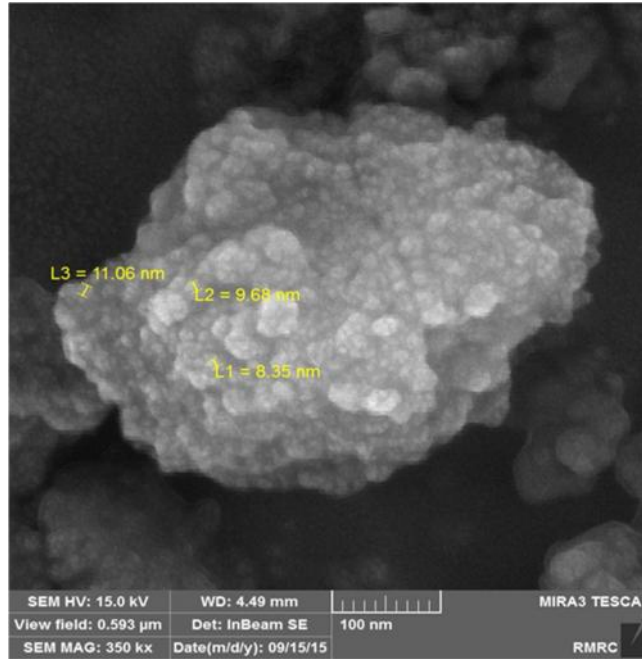
<sup>1</sup> Chemical Oxygen Demand



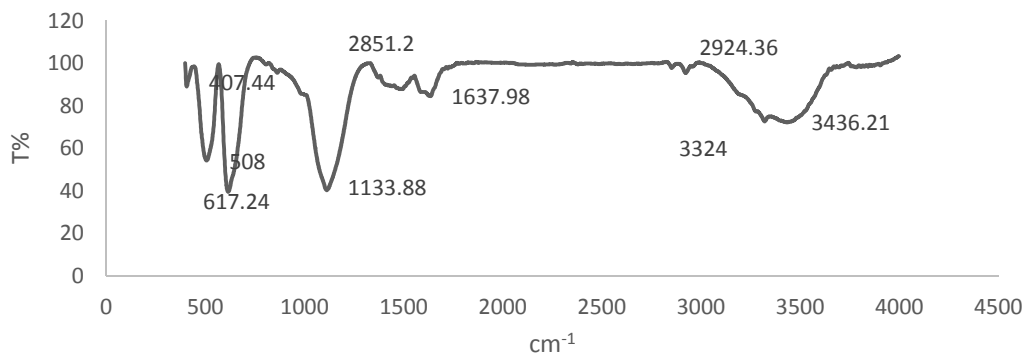
شکل ۱. الگوی پراش پرتو X برای نانوذره  $Mn_3O_4$

جدول ۲. نتایج حاصل از آنالیز BET برای نانوذرات  $Mn_3O_4$

عنوان	واحد	مقدار
مقدار نمونه	گرم	۰/۳
فشار در شرایط آزمایش	کیلو پاسکال	۸۶/۸۳۲
میانگین اندازه منافذ	نانومتر	۱۹/۴۷۹
$A_{SBET}$	مترمربع به ازای هر گرم	۳۲/۱۴۷
$V_0$ (فشار نسبی)		۰/۹۸۳



شکل ۲. تصویر FESEM برای نانوذرات  $Mn_3O_4$



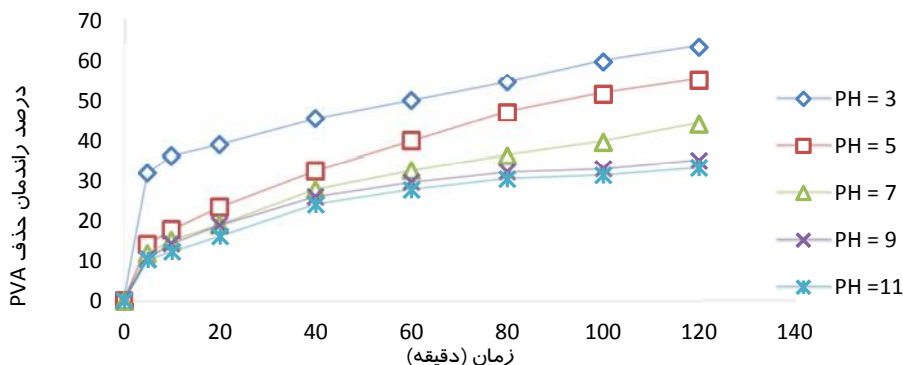
شکل ۳. طیف FTIR برای نانوذرات  $Mn_3O_4$

که در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  راندمان حذف پلی وینیل الکل با شرایط، غلظت اولیه پلی وینیل الکل  $100 \text{ mg/L}$ ، غلظت کاتالیست  $0.4 \text{ g/L}$ ، غلظت  $H_2O_2$  برابر با  $20 \text{ mmol/l}$ ، در  $\text{pH}$  برابر ۳ و ظرف مدت

تأثیر  $\text{pH}$  در حذف PVA در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  به منظور بررسی پارامتر  $\text{pH}$ ، فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  در  $\text{pH}$  های مختلف (۳-۵-۷-۹-۱۱) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۴ بیانگر آن است

زمان ۱۲۰ دقیقه میزان ۶۳/۴ درصد بوده است، اما راندمان حذف با افزایش pH کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است به نحوی که در pH=۱۱ راندمان حذف به ۳۳/۲۱ درصد در پایان فرایند رسیده است. لذا pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه برای انجام ادامه آزمایشات انتخاب گردید.

زمان ۱۲۰ دقیقه میزان ۶۳/۴ درصد بوده است، اما راندمان حذف با افزایش pH کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است به نحوی که در pH=۱۱ راندمان حذف به ۳۳/۲۱ درصد در پایان فرایند رسیده است. لذا pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه برای انجام ادامه آزمایشات انتخاب گردید.

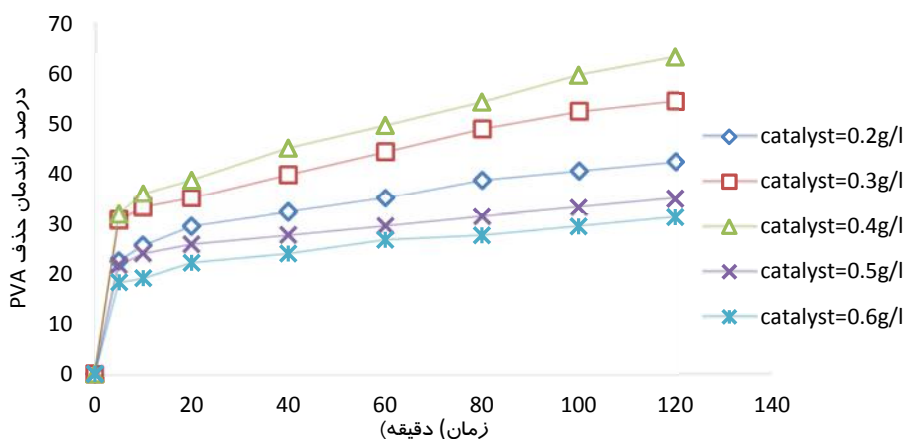


شکل ۴. تعیین تأثیر pH و تعیین pH بهینه در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L، غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰ mmol/L)

پلی‌وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH ۳، غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰ mmol/L انجام شد. نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف در غلظت ۰/۴ g/L، ۶۳/۴ درصد و کمترین راندمان در غلظت ۰/۶ g/L برابر با ۳۱/۳۸ درصد در پایان ۱۲۰ دقیقه بود.

#### تأثیر تغییرات غلظت نانوذره $Mn_3O_4$ در حذف PVA در فرایند $Mn_3O_4/H_2O_2$

تأثیر تغییرات غلظت نانوذره  $Mn_3O_4$  بر روی کارایی فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  در شکل ۵ نشان داده شده است. غلظت‌های مورد استفاده از این کاتالیست در این مرحله از آزمایش برابر با ۰/۲-۰/۳-۰/۴-۰/۵ و ۰/۶ g/L بود. آزمایشات در شرایط، غلظت اولیه



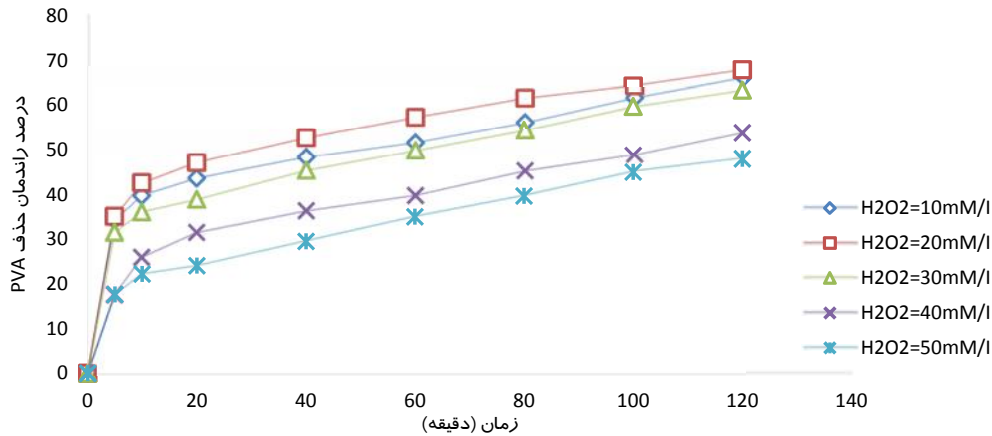
شکل ۵. تعیین تأثیر تغییرات غلظت نانوذرات  $Mn_3O_4$  در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH ۳، غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰ mmol/L)

۲۰-۳۰-۴۰- و ۵۰ mmol/L پراکسید هیدروژن استفاده شد. شرایط سایر پارامترها شامل: غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH ۳ و غلظت

تأثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  به‌منظور تعیین تأثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن در این مرحله از تحقیق از غلظت‌های ۱۰-

به  $50 \text{ mmol/L}$  تا  $48\%$  درصد کاهش از خود نشان می‌دهد. در این مرحله غلظت بهینه پراکسید هیدروژن برای ادامه آزمایشات  $20 \text{ mmol/L}$  در نظر گرفته شد.

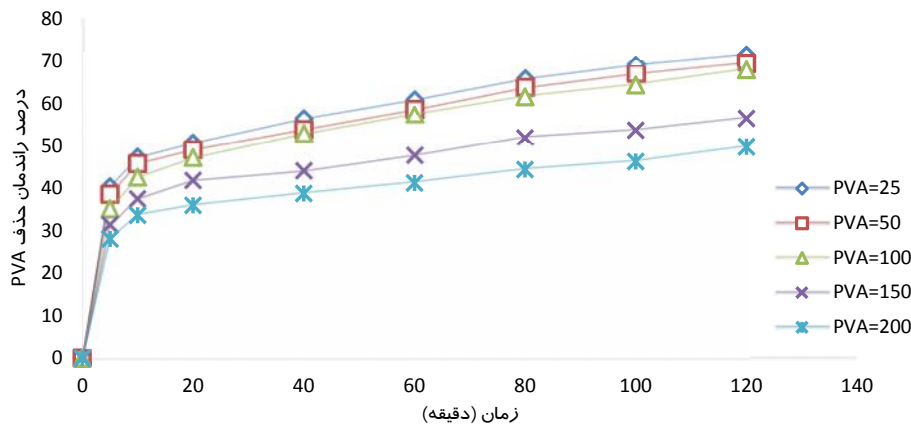
کاتالیست  $0.4 \text{ g/L}$  در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در شکل ۶ نشان می‌دهد راندمان حذف با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا  $20 \text{ mmol/L}$  افزایش یافته است و در پایان فرایند به حدود  $68\%$  درصد می‌رسد و متعاقباً راندمان با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن



شکل ۶. تعیین تأثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل  $100 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH} 3$ ، غلظت کاتالیست  $0.4 \text{ g/L}$ )

می‌گردد در غلظت‌های اولیه  $25$ ،  $50$ ،  $100$ ،  $150$  و  $200 \text{ mg/L}$  از پلی‌وینیل الکل کارایی فرایند به ترتیب معادل  $71/3$ ،  $69/43$ ،  $67/98$ ،  $56/5$  و  $49/8$  درصد در پایان  $120$  دقیقه بوده است؛ بنابراین بالاترین و پایین‌ترین کارایی فرایند به ترتیب در غلظت‌های اولیه پلی‌وینیل الکل معادل  $25$  و  $200 \text{ mg/L}$  مشاهده شد.

تأثیر تغییرات غلظت اولیه PVA در فرایندهای  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  در این قسمت از پژوهش به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های متفاوت پلی‌وینیل الکل بر کارایی فرایند، غلظت‌های  $25$ ،  $50$ ،  $100$ ،  $150$  و  $200 \text{ mg/L}$  از این ماده در فرایند  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  با شرایط  $\text{pH} 3$ ، غلظت کاتالیست  $0.4 \text{ g/L}$  و غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر با  $20 \text{ mmol/L}$  مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۷ آمده است. همان‌گونه که ملاحظه

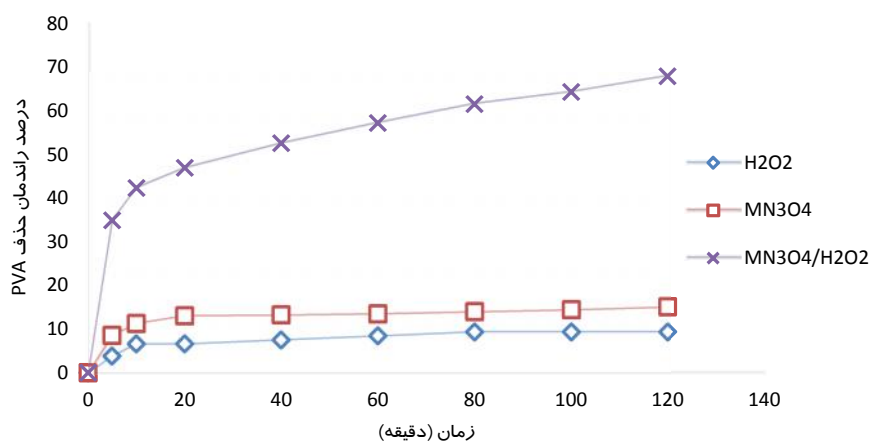


شکل ۷. تعیین تأثیر تغییرات غلظت اولیه پلی‌وینیل الکل در فرایند  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  در حذف پلی‌وینیل الکل (غلظت کاتالیست  $0.4 \text{ g/L}$  و غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر با  $20 \text{ mmol/L}$ )



در این شرایط حداکثر راندمان برای فرایندهای  $Mn_3O_4/H_2O_2$ ،  $Mn_3O_4$ ،  $H_2O_2$  به ترتیب ۹/۴۲، ۱۵/۰۹، ۶۷/۹۸ درصد بوده است. همان گونه که قابل استنباط است وقتی  $H_2O_2$  و  $Mn_3O_4$  با هم در سیستم قرار می گیرند راندمان حدود ۴۳ درصد افزایش می یابد.

تأثیر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  در شکل ۸ تأثیر ترکیبات شرکت کننده در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  قابل مشاهده است. آزمایشات در غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L pH معادل ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol/L و غلظت نانوذرات  $Mn_3O_4$  ۰/۴ g/L انجام شد.



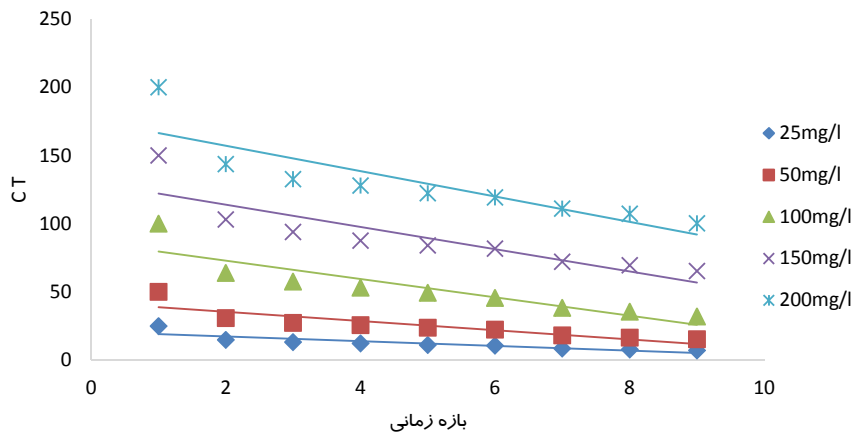
شکل ۸. تأثیر هم افزایی اجزاء شرکت کننده در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  (pH ۳، غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰ mmol/L)

بیشتر از دو مدل دیگر است، لذا می توان گفت فرایندها از واکنش درجه دوم تبعیت می کنند.

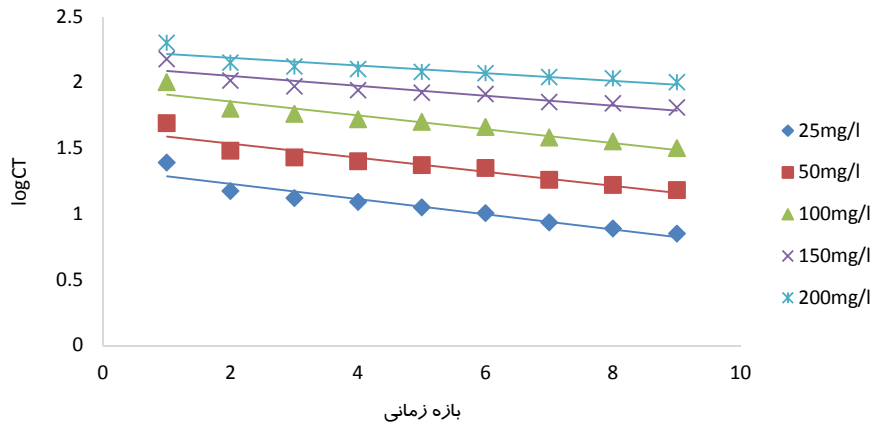
جدول ۳. نتایج حاصل از بررسی سینتیک تجزیه پلی وینیل الکل در فرآیند  $Mn_3O_4/H_2O_2$

درجه ۲	درجه ۱	درجه صفر	سینتیک $R^2$	
			غلظت (mg/l)	
۰/۹۵۸۳	۰/۹۱۹۴	۰/۷۷۰۹	۲۵	
۰/۹۶۴۱	۰/۹۰۴۷	۰/۷۷۷۷	۵۰	
۰/۹۷۰۱	۰/۹۱۸۲	۰/۸۰۲۳	۱۰۰	
۰/۹۳۸۶	۰/۸۶۲۲	۰/۷۶۱۱	۱۵۰	
۰/۸۹۸۸	۰/۸۱۴۲	۰/۷۴۳۴	۲۰۰	

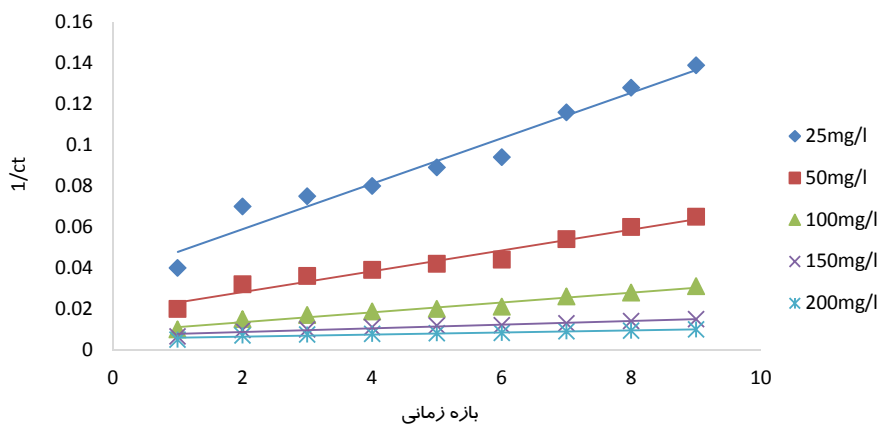
سینتیک واکنش تجزیه پلی وینیل الکل در فرایندهای  $Mn_3O_4/H_2O_2$  بر اساس نتایج حاصل که در اشکال ۱۰ تا ۱۲ و جدول ۳ قابل مشاهده است، ضریب همبستگی ( $R^2$ ) در فرآیند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  و برای غلظت های مختلف پلی وینیل الکل آورده شده است. ضریب تجزیه ( $R^2$ ) با توجه به این نتایج به واکنش درجه دوم نزدیک تر می باشد و مقدار آن برای غلظت های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L به ترتیب در فرایندهای  $Mn_3O_4/H_2O_2$  ۰/۹۵۸۳، ۰/۹۶۴۱، ۰/۹۷۰۱، ۰/۹۳۸۶ و ۰/۸۹۸۸ می باشد که مقدار عددی ضریب تجزیه



شکل ۹. سینتیک واکنش درجه صفر حذف پلی وینیل الکل در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  (غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰mmol/L) (pH ۳)



شکل ۱۰. سینتیک واکنش درجه یک حذف پلی وینیل الکل در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  (غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰mmol/L) (pH ۳)

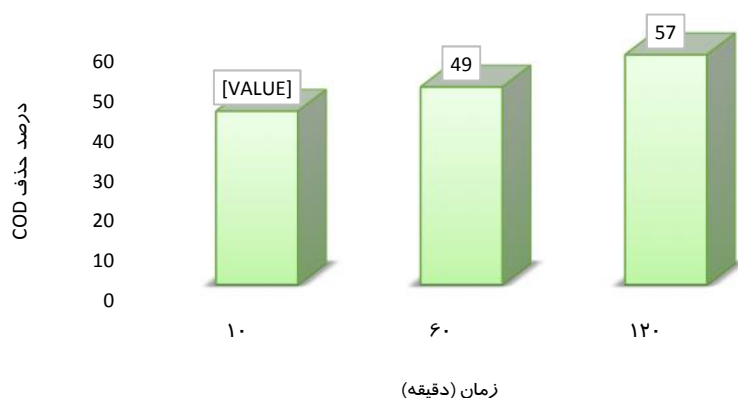


شکل ۱۱. سینتیک واکنش درجه دو حذف پلی وینیل الکل در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  (غلظت کاتالیست ۰/۴ g/L و غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰mmol/L) (pH ۳)

COD مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است میزان تجزیه پلی‌وینیل الکل در مقایسه با میزان معدنی سازی یا کاهش COD بیشتر بوده است. شرایط انجام آزمایش COD برای متغیرهای مختلف به شرح زیر انتخاب شدند.

### تعیین میزان راندمان حذف COD پلی‌وینیل الکل در فرایندهای $Mn_3O_4/H_2O_2$

از آنجایی که در حذف ترکیبات آلی به روش  $Mn_3O_4/H_2O_2$  یا هر روش دیگری، میزان معدنی سازی که با کاهش در مقادیر COD (میزان اکسیژن خواهی شیمیایی) نشان داده می‌شود حائز اهمیت می‌باشد، لذا در این مرحله میزان کارایی فرآیندها در کاهش

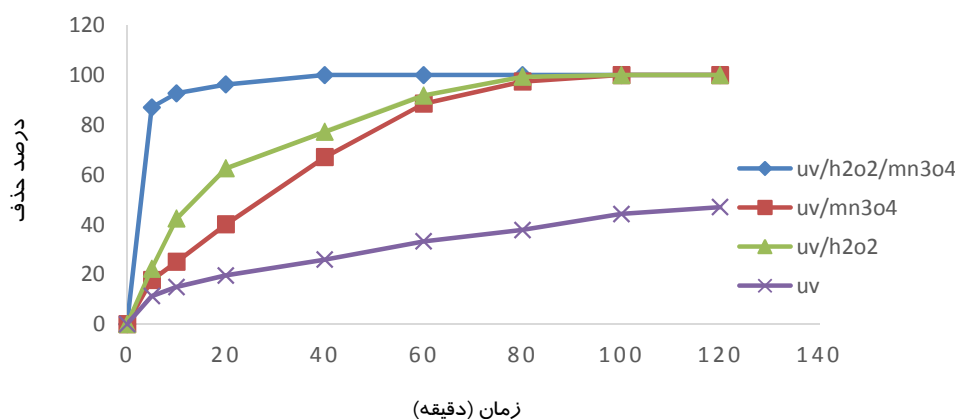


شکل ۱۰. نتایج حاصل از بررسی حذف COD پلی وینیل الکل در فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  (غلظت پلی‌وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، غلظت کاتالیزت ۰/۴ g/L و غلظت  $H_2O_2$  برابر با ۲۰ mmol/L) (pH برابر ۳)

آزمایشات در شرایط (غلظت اولیه پلی وینیل الکل ۱۰۰ mg/L، pH معادل ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ mmol/L و غلظت نانوذرات  $Mn_3O_4$  ۰/۴ g/L) انجام گرفت و نتایج آن پس از ۴۰ دقیقه از زمان تماس برای فرایندهای  $UV/Mn_3O_4/H_2O_2$ ،  $UV/Mn_3O_4$ ،  $UV/H_2O_2$ ،  $Mn_3O_4$  و  $UV$  در حذف PVA به ترتیب ۱۰۰، ۶۷، ۲/۷۷، ۲۵/۹ درصد بود.

### تأثیر اشعه UV در افزایش راندمان فرایند $Mn_3O_4/H_2O_2$

بدین منظور آزمایشات در چهار مرحله صورت گرفت و تأثیر فرایندهای  $UV/Mn_3O_4/H_2O_2$ ،  $UV/Mn_3O_4$ ،  $UV/H_2O_2$ ،  $Mn_3O_4$  و  $UV$  در حذف PVA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بخش از آزمایشات در شکل ۱۱ قابل مشاهده است.

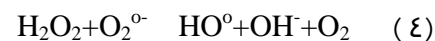
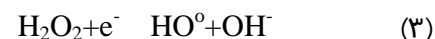
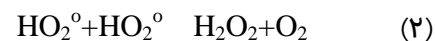
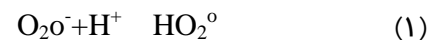


شکل ۱۱. تأثیر فرایندهای  $UV/Mn_3O_4/H_2O_2$ ،  $UV/Mn_3O_4$ ،  $UV/H_2O_2$  و  $UV$  در حذف PVA

**بحث**

سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط وابسته بوده و pH به صورت مستقیم و غیرمستقیم بر اکسیداسیون مواد آلی تأثیر گذار است. در واکنش‌های اکسیداسیون شیمیایی نیز pH از طریق تأثیر بر تولید رادیکال‌ها بر راندمان اکسیداسیون تأثیر گذار است (۲۳). همان گونه که پیش تر ذکر شد در فرایند (۵)  $Mn_3O_4/H_2O_2$  تحت شرایط اسیدی بازدهی حذف پلی وینیل الکل افزایش پیدا می‌کند.

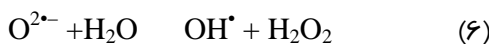
کاهش راندمان با افزایش pH به این دلیل است که تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید ( $O_2^{\cdot-}$ ) با یون هیدروژن واکنش داده و تولید رادیکال پرهیدروکسیل ( $HO_2^{\cdot}$ ) می‌کند. در نتیجه رادیکال پرهیدروکسیل می‌تواند طبق معادله (۱) پروکسید هیدروژنی را تشکیل داده که به  $OH^{\cdot}$  تبدیل شود اما این نکته نیز قابل درک است که در شرایط قلیایی رادیکال‌های هیدروکسیل به سرعت تجزیه می‌شوند (۲۴).



طبق بررسی انجام شده توسط تانگ یو و همکاران حذف COD پلی وینیل الکل با استفاده از آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس این مطالعه راندمان فرایند در pH اسیدی بالا بوده و با افزایش pH راندمان فرایند کاهش می‌یابد (۴). ژانگ و همکاران تأثیر فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  در حذف متیلن بلو را مورد ارزیابی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف متیلن بلو بعد از ۳ ساعت حدود ۱۰۰ درصد است (۲۱). نتایج حاصل در این بخش با مطالعه‌ای که توسط چانگ لین و همکارانش در ارزیابی تأثیر فرآیند UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> در حذف پلی وینیل الکل در محیط‌های آبی انجام شد مطابقت دارد. بر اساس گزارشات

حاصل در پژوهش این گروه pH، نقشی اساسی در فرایند دارد و با افزایش آن راندمان حذف کاهش می‌یابد که این کاهش راندمان را به واکنش رادیکال سولفات با یون هیدروکسیل نسبت داده‌اند که باعث خروج رادیکال‌های سولفات از واکنش می‌شود (۱۵).

$Mn_3O_4$  طبق واکنش ۵ با پراکسید هیدروژن واکنش می‌دهد و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند (۲۵).



تعیین تأثیر غلظت کاتالیست به دلیل تأثیر آن بر اقتصاد جهت طراحی سیستم‌های بزرگ تجاری-صنعتی از مهم‌ترین مسائل مورد توجه در این سیستم‌ها است.

با افزایش میزان غلظت  $Mn_3O_4$  سطح تماس واکنش افزایش یافته و در نتیجه میزان حذف افزایش می‌یابد.

مطالعاتی که ساپوترا و همکاران جهت بررسی حذف فنل توسط نانوذرات  $Mn_3O_4$  انجام دادند نشان داد که وقتی  $Mn_3O_4$  به‌عنوان کاتالیست در فرایند  $Mn_3O_4/H_3K_5O_{18}S_4$  مورد استفاده قرار می‌گیرد فنل به سرعت و به صورت کامل بعد از ۲۰ دقیقه با غلظت اولیه ۲۵ mg/L و ۰/۴ g/L کاتالیست  $Mn_3O_4$  و ۲ g/L پراکسی مونوسولفات ( $H_3K_5O_{18}S_4$ ) در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد حذف می‌شود و راندمان حذف با افزایش  $Mn_3O_4$  به‌عنوان کاتالیست از ۰/۱ g/L به ۰/۴ g/L افزایش می‌یابد که خود مؤید نتایج به‌دست آمده در مطالعه حاضر می‌باشد (۲۶).

بر اساس مطالعه‌ای که توسط بوسلا<sup>۱</sup> و همکاران در جهت ارزیابی تأثیر فرایند فنتون در حذف متیلن بنفش صورت گرفت پس از بررسی تأثیر تغییرات غلظت  $Fe^{+2}$  مشخص شد با افزایش غلظت این یون تا حد مشخصی در فرایند فنتون راندمان حذف افزایش می‌یابد و سپس کاهش اندکی از خود نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Bouasla

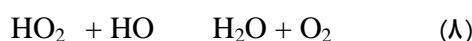
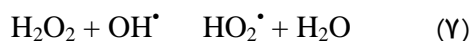
با افزایش غلظت اولیه پلی وینیل الکل کارایی فرایند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  کاهش یافته است. کاهش راندمان فرایند با افزایش غلظت آلاینده می‌تواند با نوع آلاینده و فرایند اکسیداسیون پیشرفته مورد مطالعه مرتبط باشد؛ زیرا در فرایندهای  $Mn_3O_4/H_2O_2$  مانند دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته تنها مقادیر معینی رادیکال فعال تولید می‌گردد، لذا قادر به اکسیداسیون و حذف مقادیر مشخصی از ترکیبات آلی هستند.

تحقیقات گسترده‌ای جهت بررسی تأثیر تغییرات غلظت پلی وینیل الکل در فرایند حذف آن به روش‌های مختلف صورت گرفته است. در مطالعه‌ای که توسط چانگ و همکاران بر روی حذف پلی وینیل الکل انجام شد، نشان داده شد که با افزایش غلظت پلی وینیل الکل از ۴۳ mg/L راندمان حذف کاهش یافت (۳۰). در بررسی انجام شده توسط تانگ یو و همکاران حذف COD پلی وینیل الکل با استفاده از آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. طبق گزارشات این گروه راندمان حذف COD در غلظت‌های پایین از PVA بالا بود و با افزایش غلظت تا ۷۶۰ mg/L راندمان حذف COD کاهش یافت (۴). همچنین ارتو گای<sup>۱</sup> و همکاران در طول مطالعه‌ای که جهت بررسی حذف COD رنگ آب مستقیم ۷۱ به روش اکسیداسیون پیشرفته فنتون انجام دادند تأثیر تغییرات غلظت آلاینده (رنگ آب مستقیم ۷۱) را در راندمان حذف COD و رنگ مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج حاصل از تحقیقات این گروه نشان داد با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف COD و رنگ کاهش محسوسی از خود نشان می‌دهد. علت این موضوع نیز عدم دسترسی به مقدار کافی از رادیکال هیدروکسیل بیان شده است که عامل اصلی اکسیدکنندگی است.

همواره غلظت رادیکال هیدروکسیل در سیستم ثابت بوده و با افزایش غلظت آلاینده مقدار آن افزایش

دلیل بیان شده احتمال واکنش  $Fe^{+2}$  با یون هیدروکسیل و کاهش این عامل اکسیدکننده در فرایند بیان شده است (۲۷).

همان‌طور که پیش‌تر نیز اشاره شد در فرآیند  $Mn_3O_4/H_2O_2$  ابتدا با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن کارایی حذف افزایش یافته اما در ادامه با افزایش بیشتر پراکسید هیدروژن از میزان بهینه، کاهش کارایی مشاهده شده است. این امر را می‌توان به دلیل افزایش غلظت این اکسیدان در برابر غلظت ثابت از آلاینده دانست و میزان حضور پراکسید هیدروژن در برابر مواد حد واسط حاصل از تجزیه بیشتر خواهد بود، لذا کارایی افزایش می‌یابد، اما با افزایش بیش از حد این ترکیب باعث کاهش کارایی فرآیند می‌شود، علت این پدیده این است که پراکسید هیدروژن در غلظت‌های بالا علیه رادیکال هیدروکسیل عمل کرده و خود مصرف‌کننده این رادیکال‌ها خواهد شد، این پدیده در غالب واکنش‌های زیر نشان داده شده است (۲۸، ۲۹).



طبق نتایج به دست آمده توسط چانگ و همکارانش در مطالعه‌ای بر روی حذف پلی وینیل الکل انجام شد، نشان داد که با افزایش پراکسید هیدروژن تا ۲/۵ mmol/L راندمان حذف افزایش می‌یابد و در ادامه با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۲/۵ mmol/L تا ۱۰ mmol/L راندمان کاهش محسوسی را از خود نشان می‌دهد (۳۰).

همچنین بر اساس بررسی انجام شده توسط تانگ یو و همکارانش حذف COD پلی وینیل الکل با استفاده از آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس این مطالعه راندمان با افزایش پراکسید هیدروژن تا ۲ درصد راندمان حذف افزایش می‌یابد و در ادامه با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۵۲ درصد تا ۱۰ درصد راندمان کاهش از خود نشان می‌دهد (۴).

<sup>1</sup> Ertugay

### نتیجه‌گیری

نتایج حاصل در این مطالعه نشان می‌دهند با افزایش pH راندمان کاهش می‌یابد و همچنین با افزایش غلظت نانوذره تا مقدار مشخصی راندمان افزایش می‌یابد و پس از آن افزایشی دیده نمی‌شود و حتی کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت پر اکسید هیدروژن نیز راندمان ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و بیشترین راندمان نیز در غلظت‌های پایین از آلاینده رخ می‌دهد. حذف COD در مقابل حذف آلاینده کمتر بوده و در کل با توجه به نتایج بررسی سرعت واکنش می‌توان نتیجه گرفت فرایند از سینتیک درجه دوم پیروی می‌کند. با بررسی تأثیر اشعه UV بر فرایند مشخص شد که راندمان به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد به‌طوری‌که در مدت‌زمان کوتاهی PVA به‌طور کامل حذف می‌شود.

### تشکر و قدردانی

این تحقیق قسمتی از پایان‌نامه تحت عنوان بررسی کارایی فرآیندهای تلفیقی نانوذرات تترا اکسید منگنز/پر اکسید هیدروژن ( $Mn_3O_4/H_2O_2$ ) و تترا اکسید منگنز/پراکسی مونوسولفات ( $Mn_3O_4/H_3K_5O_{18}S_4$ ) در حذف پلی وینیل الکل از محیط‌های آبی با شماره ۹۴۰۳۲۶۱۷۵۶ می‌باشد که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام گرفت. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر و قدردانی خود را به عمل آورند.

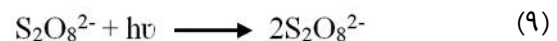
نیافته است و بنابراین نسبت آن در برابر آلاینده همواره کاهش می‌یابد و برای جلوگیری از کاهش راندمان طبق دلایل فوق، باید همیشه نسبت غلظتی آلاینده و رادیکال هیدروکسیل مد نظر بوده و رعایت شود (۳۱).

ضریب تجزیه ( $R^2$ ) با توجه به نتایج ذکر شده در جدول ۲ به واکنش درجه دوم نزدیک‌تر می‌باشد.

در مطالعه‌ای که سمرقندی و همکاران تحت عنوان بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته به‌منظور حذف سیانید از محلول‌های آبی انجام دادند نیز نشان داد که حذف سیانید از واکنش درجه دوم پیروی می‌کند (۳۲).

همچنین میزان معدنی سازی آلاینده نسبت به میزان حذف آن از راندمان کمتری برخوردار است که دلیل آن را می‌توان به تولید ترکیبات واسط از آلاینده اصلی در طول فرایندهای حذف موردنظر نسبت داد (۳۳،۳۱).

همان‌گونه که مشاهده می‌گردد اشعه UV نقش چشمگیری در افزایش راندمان حذف ایفا کرده و حتی زمان تماس را کاهش می‌دهد که این موضوع می‌تواند حائز اهمیت بسیار باشد. دلیل این افزایش در راندمان تولید رادیکال‌های اکسیدکننده بیشتر در حضور اشعه UV می‌باشد که طبق روابط زیر تولید می‌شوند (۳۴،۱۵).



### References

- 1- Tokiwa Y, Kawabata G, Jarerat A. A modified method for isolating poly (vinyl alcohol)-degrading bacteria and study of their degradation patterns. *Biotechnology letters*. 2001;23(23):1937-41.
- 2- Chou W-L, Wang C-T, Huang K-Y. Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation. *Desalination*. 2010;251(1):12-9.
- 3- Magdum SS, Minde GP, Kalyanraman V. Rapid determination of indirect cod and polyvinyl alcohol from textile desizing wastewater. *Pollution Research*. 2013;32(3):515-9.
- 4- Xiao Y-t, Xu S-s, Li Z-h. Degradation of polyvinyl-alcohol wastewater by Fenton's reagent: condition optimization and enhanced biodegradability. *Journal of Central South University of Technology*. 2011;18:96-100.

- 5- Chou W-L, Wang C-T, Hsu C-W, Huang K-Y, Liu T-C. Removal of total organic carbon from aqueous solution containing polyvinyl alcohol by electrocoagulation technology. *Desalination*. 2010;259(1):103-10.
- 6- Giroto J, Guardani R, Teixeira A, Nascimento C. Study on the photo-Fenton degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solution. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2006;45(7):523-32.
- 7- Hsu L-J, Lee L-T, Lin C-C. Adsorption and photocatalytic degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using P-25 TiO<sub>2</sub>. *Chemical engineering journal*. 2011;173(3):698-705.
- 8- Mahvi AH, Naghipour D, Vaezi F, Nazmara S. Teawaste as an adsorbent for heavy metal removal from industrial wastewaters. 2005;2(4):257-62. (In Persian)
- 9- Bossmann S, Oliveros E, Göb S, Kantor M, Göppert A, Lei L, et al. Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. 2000;44(5):372-375.
- 10- Lim JG, PARK DH. Degradation of polyvinyl alcohol by *Brevibacillus laterosporus*: metabolic pathway of polyvinyl alcohol to acetate. *Journal of microbiology and biotechnology*. 2001;11(6):928-33.
- 11- Solaro R, Corti A, Chiellini E. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis. *Polymers for Advanced Technologies*. 2000;11(8-12):873-8.
- 12- Behera SK, Kim J-H, Guo X, Park H-S. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;153(3):1207-14.
- 13- Kang S-F, Liao C-H, Chen M-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*. 2002;46(6):923-8.
- 14- Won Y-S, Baek S-O, Tavakoli J. Wet oxidation of aqueous polyvinyl alcohol solution. *Industrial & engineering chemistry research*. 2001;40(1):60-6.
- 15- Lin C-C, Lee L-T, Hsu L-J. Degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions using UV-365 nm/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014;11(3):831-8.
- 16- Oh S-Y, Kim H-W, Park J-M, Park H-S, Yoon C. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe<sup>2+</sup>, and zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;168(1):346-51.
- 17- Dvořáková M, Dung TK. degradation of polyvinyl Alcohol (PVA) by fenton process Trends in the Development of Machinery and Associated Technology. *Trends in the Development of Machinery and Associated Technology*. 2009; (4):925-928.
- 18- Azhir E, Etefagh R. Construction and evaluation of structural, optical and photo-catalytic nature of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Congress of Crystallography and Mineralogy*. 1 Nano Research Center, Ferdowsi University of Mashhad. 2011; (3):1737-1739
- 19- Takahashi K, Kato H, Saito T, Matsuyama S, Kinugasa S. Precise measurement of the size of nanoparticles by dynamic light scattering with uncertainty analysis. *Particle & Particle Systems Characterization*. 2008;25(1):31-8.
- 20- Gibot P, Laffont L. Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007;180(2):695-701.
- 21- Chou W-L, Chen L-S, Wang C-T, Lee S-R. Electro-fenton removal of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using an activated carbon fiber cathode. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012;21(12):3735-42.
- 22- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, Washington DC, 2005.
- 23- Malakootian M, Asadi M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. *Water and wastewater*. 2011;22(7):46-52. (In Persian)
- 24- Thongkrua S, Ratanatamskul C. Simultaneous Removal of Lignin and 2, 4-Dichlorophenol in Pulp and Paper Mill Wastewater Using a Supervibration-photocatalytic Reactor. *Modern Applied Science*. 2011;5(9):92.

- 25- Zhang P, Zhan Y, Cai B, Hao C, Wang J, Liu C, et al. Shape-controlled synthesis of  $Mn_3O_4$  nanocrystals and their catalysis of the degradation of methylene blue. *Nano Research*. 2010;3(4):235-43.
- 26- Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang H-M, Tadé MO, Wang S. A comparative study of spinel structured  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$  and  $Fe_3O_4$  nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*. 2013;407:467-73.
- 27- Bouasla C, Samar ME-H, Ismail F. Degradation of methyl violet 6B dye by the Fenton process. *Desalination*. 2010;254(1):35-41.
- 28- Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:1-9.
- 29- Ting W-P, Lu M-C, Huang Y-H. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *Journal of hazardous materials*. 2008;156(1):421-7.
- 30- Zhang S-J, Yu H-Q. Radiation-induced degradation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions. *Water Research*. 2004;38(2):309-16.
- 31- Ertugay N, Acar FN. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013;10(6):1158-1163.
- 32- Samarghandi MR, Ahmadian M, Mehralipur J, Shabanlo A, Poormohammadi A. Studies on removal of cyanide from aqueous environments using aluminum electrodes. *Fresenius Environ Bull*. 2014;23(2a):613-9. (In Persian)
- 33- Styliidi M, Kondarides DI, Verykios XE. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous  $TiO_2$  suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;47(3):189-201.
- 34- Behnajady M, Modirshahla N, Shokri M. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by  $UV/H_2O_2$ : influence of operational parameters. *Chemosphere*. 2004;55(1):129-34.