

Optimizing Atmospheric Cold Plasma-Based Advanced Oxidation for the Degradation of Polypropylene Microplastics Using Response Surface Methodology

Received: 20 November 2025, Accepted: 17 February 2026

Ali Seyedi¹, Roya Mafigholami^{2*}, Shahroz Saviz³, Amir Hossein Sari³

¹ Department of Environmental Science and Engineering, Wt.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of Environment, Wt.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

³ Department of Physics, Faculty of Science and Converging Technologies, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

*Corresponding Author:

r.mafigholami@wtiau.ac.ir

How to Cite This Article:

Seyedi A, Mafigholami R, Saviz S, Sari AH. Optimizing Atmospheric Cold Plasma-Based Advanced Oxidation for the Degradation of Polypropylene Microplastics Using Response Surface Methodology. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(4):367-92.

DOI:

ABSTRACT

Background: The presence of microplastics in the environment poses a significant threat to human health. This study aimed to evaluate the performance of an atmospheric cold plasma (ACP) process for the degradation of polypropylene microplastics in aqueous solutions.

Materials and Methods: In this laboratory-scale experimental study, key operational parameters—including reaction time (30–60 min), applied voltage (20–40 kV), airflow rate (10–20 L/min), pH (4–8), and initial microplastic concentration (500–1000 particles/L) were optimized using a Central Composite Design. Microplastic quantification was performed via microscopic counting. Additional analyses included kinetic modeling, assessment of interfering ions, radical scavenger experiments, energy consumption evaluation, and measurement of COD and TOC removal under optimal conditions.

Results: The quadratic model derived from CCD was highly significant ($p < 0.0001$) and demonstrated that increasing reaction time and applied voltage significantly enhanced removal efficiency. In contrast, higher initial concentrations, excessive airflow rates, and extreme pH conditions negatively affected process performance. The maximum removal efficiency was achieved under optimal conditions, with an applied voltage of 25 kV and an airflow rate of 14 L/min. Neutral pH provided greater stability of reactive species. Kinetic analysis indicated that degradation followed a first-order kinetic model. Radical scavenging experiments confirmed that hydroxyl radicals were the dominant reactive species responsible for degradation. The presence of inorganic ions exhibited both inhibitory and promoting effects depending on their type and concentration. Specific energy consumption analysis demonstrated acceptable energy efficiency of the process.

Conclusion: The atmospheric cold plasma process achieved a removal efficiency of 73.2% under optimized conditions and can be considered a promising and energy-efficient approach for the removal of polypropylene microplastics from aqueous environments.

Keywords: Atmospheric cold plasma process, Microplastics, Polypropylene, Optimization, Central Composite Design, Aqueous Environments

بهینه سازی فناوری اکسیداسیون پیشرفته پلاسمای سرد اتمسفری در تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن با مدل آماری رویه پاسخ

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۲۸

علی سیدی^۱، رویا مافی غلامی^{۲*}، شهروز ساویز^۳، امیرحسین ساری^۳

^۱ گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران

^۲ گروه محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران

^۳ گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری های همگرا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

چکیده

زمینه و هدف: حضور میکروپلاستیک‌ها در محیط زیست می‌تواند تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها به شمار آید. این پژوهش به بررسی عملکرد فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در تجزیه میکروپلاستیک‌های پلی پروپیلن در محلول‌های آبی اختصاص یافته است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه، متغیرهای زمان واکنش (۳۰-۶۰ دقیقه)، ولتاژ ورودی (۲۰-۴۰ کیلوولت)، دبی هوا (۱۰-۲۰ لیتر در دقیقه)، pH (۴-۸) و غلظت اولیه میکروپلاستیک (۵۰۰-۱۰۰۰ عدد در لیتر) با استفاده از طراحی ترکیبی مرکزی بهینه‌سازی شدند. شناسایی مقدار میکروپلاستیک‌ها بر اساس شمارش میکروسکوپی انجام شد. مطالعات تکمیلی شامل تعیین سینتیک واکنش، تاثیر عوامل ماخله گر یونی، تاثیر رابندده‌های رادیکال، انرژی مصرفی و کاهش COD و TOC در شرایط بهینه بودند.

یافته‌ها: مدل آماری درجه دوم (Quadratic) حاصل از طراحی ترکیبی مرکزی از دقت بالایی برخوردار بود و تحلیل آماری ($p < 0.0001$) نشان داد که افزایش زمان و ولتاژ تأثیر مثبت قابل توجهی بر راندمان حذف داشت، درحالی که افزایش بیش از حد غلظت اولیه، نرخ جریان هوا و تغییرات شدید pH باعث کاهش کارایی می‌شدند. بیشترین بازدهی در شرایط بهینه به ۷۳/۲ درصد رسید. ولتاژ بهینه ۲۵ کیلوولت و نرخ جریان بهینه ۱۴ لیتر بر دقیقه تعیین شد. pH خنثی بیشترین پایداری گونه‌های رادیکال فعال را فراهم می‌کرد. سینتیک واکنش از نوع درجه اول بود و آزمایش‌های مهارکننده رادیکال نشان داد که رادیکال‌های هیدروکسیل بیشترین نقش در تخریب را دارند. حضور یون‌های می‌تواند فرآیند را به نوعی تضعیف یا تقویت کند. شاخص‌های مصرف انرژی ویژه نشان‌دهنده بهره‌وری بالای این فناوری برای تصفیه آب‌های آلوده به میکروپلاستیک‌ها است.

نتیجه‌گیری: در مجموع، پلاسمای سرد اتمسفری با راندمان حذف ۷۳/۲ درصد در شرایط بهینه، به‌عنوان روشی مؤثر و دارای بهره‌وری انرژی قابل قبول برای حذف میکروپلاستیک‌های پلی پروپیلن از آب معرفی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: فرایند پلاسمای سرد اتمسفری، میکروپلاستیک، پلی پروپیلن، بهینه‌سازی، طراحی ترکیبی مرکزی، محیط‌های آبی

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

r.mafigholami@wtia.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله:

Seyedi A, Mafigholami R, Saviz S, Sari AH. Optimizing Atmospheric Cold Plasma-Based Advanced Oxidation for the Degradation of Polypropylene Microplastics Using Response Surface Methodology. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(4):367-92.

DOI:

مقدمه

خطر زیست محیطی روبه رشد محسوب می شوند که نیازمند توجه فوری علمی و تدوین راهبردهای کاهش و کنترل مؤثر هستند.^۴

پلی پروپیلن (PP)، با فرمول شیمیایی $(C_3H_6)_n$ یک پلیمر ترموپلاستیک است که به دلیل چگالی پایین، مقاومت شیمیایی بالا، پایداری حرارتی و قابلیت فرآوری متنوع، کاربرد گسترده ای دارد.^۵ این ماده به طور جهانی و در مقادیر زیاد تولید می شود و عمدتاً در تولید مواد بسته بندی، قطعات خودروبی، منسوجات و کالاهای مصرفی به کار می رود.^۶ دوام بالای پلی پروپیلن و مقاومت آن در برابر تجزیه بیولوژیکی باعث می شود که این ماده برای مدت طولانی در محیط باقی بماند و در نهایت به میکروپلاستیکها تجزیه شود. این ذرات میکروپلاستیکی می توانند آلاینده های شیمیایی را جذب کرده، وارد زنجیره های غذایی آبی و خاکی شوند و خطراتی برای اکوسیستم و سلامت انسان ایجاد کنند، و بدین ترتیب پلی پروپیلن به عنوان یکی از منابع اصلی آلودگی پلاستیکی شناخته می شود.^۷ پرداختن به آلودگی میکروپلاستیکها در آب یک اولویت زیست محیطی است. این ذرات پایدار می توانند مواد سمی را جذب کنند، در موجودات آبی تجمع یابند و در نهایت از طریق زنجیره غذایی خطراتی برای سلامت انسان ایجاد کنند. بنابراین، حذف مؤثر میکروپلاستیکها از منابع آبی برای حفاظت از عملکرد اکوسیستم و تضمین ایمنی و پایداری آن ها ضروری است.^۸

تاکنون، فرایندهای متنوعی برای حذف میکروپلاستیکها از منابع آبی مورد بررسی قرار گرفته اند، از جمله روش های جداسازی فیزیکی مانند فیلتراسیون و ته نشینی، روش های شیمیایی نظیر لخته سازی و اکسیداسیون پیشرفته، و روش های بیولوژیکی شامل تجزیه میکروبی.^{۹، ۱۰} با وجود اثربخشی این روش ها، محدودیت هایی همچون کارایی پایین در حذف ذرات، پیچیدگی عملیاتی و احتمال تولید آلاینده های ثانویه وجود دارد.^{۱۱} بنابراین، فناوری های

آلودگی های زیست محیطی ناشی از ترکیبات آلی نوظهور به عنوان یکی از نگرانی های روبه گسترش علمی و مقرراتی مطرح است. به دلیل ساختارهای شیمیایی پیچیده و مقاومت این ترکیبات در برابر تجزیه، آن ها چالشی جدی برای سیستم های تصفیه فاضلاب ایجاد کرده و خطرات بلندمدتی را برای پایداری اکوسیستم ها به همراه دارند. مطالعات اخیر نشان داده اند که حتی در غلظت های پایین، آلاینده های آلی نوظهور می توانند در عملکرد سیستم های هورمونی اختلال ایجاد کرده، فرآیندهای تولیدمثل را بر هم زنند و پویایی جوامع میکروبی را تغییر دهند. مقابله با این مسئله مستلزم پژوهش های میان رشته ای برای توسعه فناوری های نوین حذف این ترکیبات و ایجاد چارچوب های قانونی سخت گیرانه تر به منظور حفاظت از سلامت محیط زیست و انسان است.^{۱۲}

میکروپلاستیکها (MPs) پلیمرهای مصنوعی بسیار ریزی هستند که معمولاً قطری کمتر از ۵ میلی متر دارند و به عنوان آلاینده هایی فراگیر در اکوسیستم های امروزی شناخته می شوند. این ذرات می توانند از تجزیه قطعات بزرگ تر پلاستیکی منشأ بگیرند یا مستقیماً در قالب ذرات ریز در صنایع و محصولات بهداشتی و آرایشی مورد استفاده قرار گیرند. به دلیل پایداری شیمیایی بالا، تجزیه پذیری پایین و توانایی برهم کنش با سایر آلاینده ها، میکروپلاستیکها برای مدت طولانی در محیط های آبی و خاکی باقی می مانند.^۳ این ذرات در اشکال مختلفی مانند الیاف، قطعات و دانه ها ظاهر می شوند و از پلیمرهایی نظیر پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن و پلی وینیل کلراید تشکیل شده اند. انتشار گسترده میکروپلاستیکها، با تضعیف سلامت و عملکرد تولیدمثلی حیات وحش، یک تهدید جدی برای تمامیت اکولوژیکی به شمار می رود. افزون بر این، ورود آن ها به بدن انسان از طریق مصرف آب و غذای آلوده یا استنشاق، نگرانی های جدی در مورد اثرات فیزیولوژیکی و سم شناختی احتمالی ایجاد کرده است. در مجموع، میکروپلاستیکها یک

با وجود توجه گسترده به آلودگی میکروپلاستیک‌ها در محیط‌های آبی، مطالعات کمی به اثرات میکروپلاستیک‌ها بر محیط زیست و راهکارهای تخریب مؤثر آن‌ها پرداخته‌اند. تکنیک‌های حذف متداول اغلب قادر به تجزیه کامل پلیمرهای پایدار مانند پلی‌پروپیلن نیستند و آلاینده‌های باقی‌مانده را در سیستم‌های آبی برجای می‌گذارند. در این زمینه، مطالعه حاضر رویکردی نوین با استفاده از فناوری پلاسمای سرد پیشنهاد می‌دهد تا میکروپلاستیک پروپیلن را به‌طور مؤثر تجزیه کند و با بهره‌گیری از گونه‌های واکنشی و الکترون‌های پرنرژی، روند شکست پلیمرها را تسریع نماید. این پژوهش به شکاف مهمی در دانش مربوط به تخریب میکروپلاستیک‌ها پاسخ می‌دهد و پتانسیل پلاسمای سرد را به‌عنوان یک روش پیشرفته تصفیه برجسته می‌سازد. هدف اصلی این مطالعه بهینه‌سازی فرایند پلاسمای سرد برای تجزیه مؤثر میکروپلاستیک پلی‌پروپیلن در محیط‌های آبی است تا کیفیت آب ارتقاء یافته و حفاظت از محیط‌زیست تقویت شود.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی و تجهیزات

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش از تأمین‌کنندگان معتبر بین‌المللی مانند شرکت‌های مرک آلمان، سیگما-آلدریچ و سایر تولیدکنندگان معتبر تهیه شدند. این مواد شامل پلی‌پروپیلن با چگالی ۰/۸۹۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب و شماره CAS 9003-07-06 و خلوص ۱۰۰ درصد، سدیم هیدروکسید (NaOH) با شماره CAS 1310-73-2 و خلوص ۹۸ درصد، اسید سولفوریک (H₂SO₄) با شماره CAS 7664-93-9 و خلوص ۹۸ درصد، اسید کلریدریک (HCl) با شماره CAS 7647-01-0 و خلوص ۳۷ درصد، اتانول (C₂H₅OH) با شماره CAS 64-17-5 و خلوص ۹۷ درصد، ترشیوبوتانول (TBA, (CH₃)₃COH) با شماره CAS 75-65-0، پارا-بنزوکینون (BQ, C₆H₄O₂) با شماره CAS 106-51-4 و خلوص ۱۰۰ درصد، سدیم آزید (NaN₃) با شماره

نوآورانه‌ای برای رفع این کاستی‌ها پدید آمده‌اند که ویژگی‌هایی مانند انتخاب‌پذیری بالاتر، سازگاری با محیط‌زیست و انعطاف‌پذیری عملیاتی ارائه می‌کنند.^۸ یکی از این روش‌های پیشرفته، تصفیه با پلاسمای سرد است که با تولید گونه‌های واکنشی اکسیژن و نیتروژن، الکترون‌های پرنرژی و فوتون‌های UV، تجزیه پلیمرهای میکروپلاستیک را تسهیل می‌کند.^{۱۲} ویژگی غیرحرارتی، توانایی تجزیه سریع و سازگاری با ماتریس‌های آبی مختلف، پلاسمای سرد را به یک روش بسیار امیدوارکننده برای حذف مؤثر میکروپلاستیک تبدیل کرده و ایمنی و پایداری منابع آب را افزایش می‌دهد.^{۱۳} در سال‌های اخیر، فناوری پلاسمای سرد به‌عنوان یک روش نوین اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه آب و حذف آلاینده‌های محیط‌زیستی توجه قابل‌توجهی یافته است و در مطالعات اخیر نشان داده شده است که این فرایند می‌تواند به‌عنوان یک رویکرد مؤثر برای کاهش آلودگی میکروپلاستیک‌ها در آب مورد استفاده قرار گیرد.^{۱۳} طراحی آزمایش، ابزاری ضروری در مطالعات بهینه‌سازی فرایند است، زیرا امکان بررسی سیستماتیک اثرات چندین عامل و تعاملات آن‌ها بر متغیر پاسخ را فراهم می‌کند. استفاده از این طراحی تضمین می‌کند که داده‌های آزمایشی از نظر آماری معتبر، قابل تکرار و کافی برای توسعه مدل‌های پیش‌بینی باشند، در حالی که تعداد آزمایش‌ها و هزینه‌های مرتبط کاهش می‌یابد.^{۱۴} طراحی ترکیبی مرکزی، یک شکل محبوب از روش سطح پاسخ، شامل نقاط عاملی، نقاط محوری و نقاط مرکزی است تا مدل درجه دوم (دو جمله‌ای) را برازش دهد و مزایایی مانند برآورد دقیق اثرات خطی، تعاملی و درجه دوم، انعطاف‌پذیری در مدیریت چندین متغیر مستقل و توانایی شناسایی شرایط بهینه عملیاتی به‌صورت کارآمد ارائه می‌کند. این طرح به‌ویژه برای مطالعات بهینه‌سازی فرایندهای پیچیده مانند واکنش‌های شیمیایی، جذب یا روش‌های پیشرفته تصفیه فاضلاب مناسب است.^{۱۵}

۴۸ ساعت در آب دی یونیزه همراه با محلول ۱۰ درصد اسید کلریدریک (۱ مولار) به نسبت جامد به مایع برابر با ۱:۲۰ گرم در لیتر تیمار شدند. این مرحله با هدف حذف ناخالصی‌های سطحی، فلزات و یون‌های کاتیونی احتمالی صورت گرفت تا سطح ذرات برای فرآیندهای بعدی پاک و فعال شود. پس از تیمار اسیدی، نمونه‌ها چندین بار با اتانول و سپس با آب مقطر شست‌وشو داده شدند تا باقی‌مانده‌های اسید و آلاینده‌های سطحی به‌طور کامل حذف گردند و خلوص شیمیایی ذرات به حداکثر برسد. سپس، ذرات تمیز شده در دمای ۴۵-۵۰ درجه سانتی‌گراد در انکوباتور خشک شدند تا رطوبت سطحی حذف شده و ثبات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها برای مراحل آزمایشگاهی بعدی تضمین شود. در نهایت، پودر خشک شده از الک استاندارد با مش ۱۰۰ عبور داده شد تا اندازه ذرات یکنواخت شود و نمونه‌ها برای استفاده در آزمایش‌های بعدی آماده گردید.^{۱۷}

پایلوت فرایند پلاسمای سرد اتمسفری

پایلوت استفاده شده در این مطالعه شامل یک راکتور مجهز به تخلیه با مانع دی‌الکتریک استوانه‌ای شکل با ظرفیت مفید یک لیتر بود که به صورت نیمه‌منقطع عملیاتی شد (شکل ۱). الکترودهای داخلی در امتداد محور طولی لوله و الکتروود خارجی در اطراف سطح بیرونی لوله کوارتزی پیچیده شدند، به‌گونه‌ای که این طراحی منجر به توزیع یکنواخت میدان الکتریکی و ایجاد پلازما پایدار در کل حجم راکتور می‌شود. مانع دی‌الکتریک کوارتز نقش جلوگیری از تشکیل قوس‌های الکتریکی ناخواسته را ایفا کرده و در عین حال انتقال انرژی به گونه مؤثر به محیط پلازما را حفظ می‌کند، که برای افزایش نرخ واکنش‌های تخریب میکروپلاستیک‌ها حیاتی است. سیستم تولید پلازما بر پایه یک مدار الکتریکی پیشرفته طراحی شده است که از یک مولد شکل موج متصل به تقویت‌کننده ولتاژ بالا تشکیل شده و قادر به تولید ولتاژ متناوب تا ۵۰ کیلوولت در فرکانس‌های ۱ تا ۵۰ کیلوهرتز می‌باشد. این ترکیب امکان کنترل دقیق شدت میدان الکتریکی، چگالی گونه‌های واکنشی و نرخ تولید

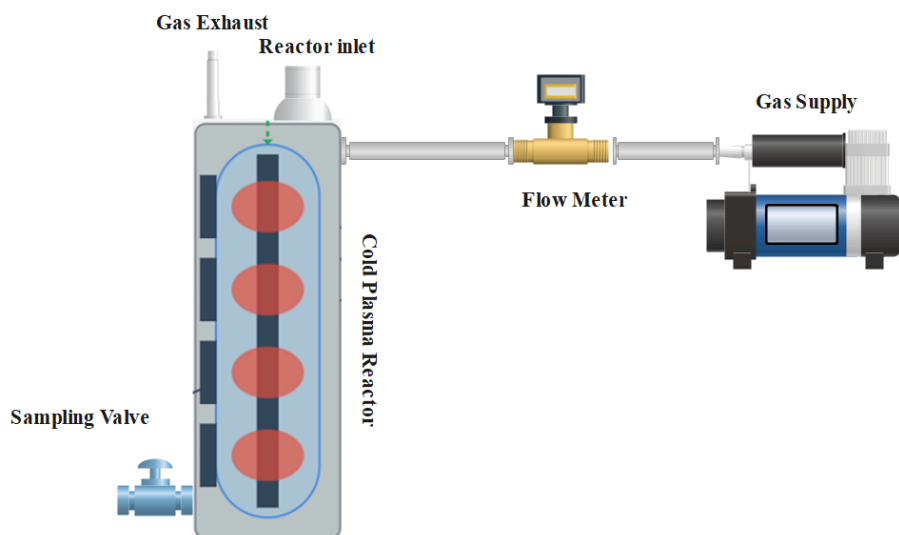
CAS 26628-22-8 و خلوص ۹۹/۸ درصد، نیتروبنزن (C₆H₅NO₂) با شماره CAS 98-95-3 و خلوص ۹۸ درصد، سدیم کلرید (NaCl) با شماره CAS 7647-14-5 و خلوص ۹۹ درصد، پتاسیم کلرید (KCl) با شماره CAS 7440-09-7 و خلوص ۹۹/۸ درصد، سدیم سولفات (Na₂SO₄) با شماره CAS 7757-82-6 و خلوص حداقل ۹۹ درصد و منیزیم کلرید (MgCl₂) با شماره CAS 7786-30-3 و خلوص ۹۹ درصد هستند. راکتور پلاسمای سرد اتمسفری مورد استفاده در این پژوهش از نوع تخلیه سد دی‌الکتریک با پیکربندی هم‌محور بود. منبع تغذیه ولتاژ بالا با قابلیت تولید ولتاژ متناوب تا ۴۰ کیلوولت پیک به پیک و فرکانس کاری ۲۰ کیلوهرتز به راکتور متصل بود. الکتروود داخلی از جنس استیل ضدزنگ و الکتروود خارجی از جنس آلومینیوم بوده و از لوله کوارتزی با ضخامت ۲ میلی‌متر به‌عنوان مانع دی‌الکتریک استفاده شد. فاصله مؤثر بین الکتروودها ۳ میلی‌متر در نظر گرفته شد. هوای فشرده اتمسفری به‌عنوان گاز فرایندی مورد استفاده قرار گرفت و نرخ جریان آن توسط فلومتر دیجیتال (دقت ۰/۱ لیتر در دقیقه) در بازه ۱۰ تا ۲۰ لیتر بر دقیقه تنظیم شد. اندازه‌گیری pH با استفاده از pH متر دیجیتال (با دقت ۰/۰۱) انجام گرفت. ولتاژ خروجی و شکل موج توسط اسیلوسکوپ دیجیتال به همراه پروب ولتاژ بالا پایش شد. به‌منظور تعیین غلظت میکروپلاستیک‌ها، از روش شمارش ذرات با استفاده از میکروسکوپ نوری (Olympus CX23) با بزرگنمایی ۴۰ برابر و ۱۰۰ برابر استفاده گردید. نمونه‌ها پس از فیلتراسیون از طریق فیلتر غشایی با قطر منافذ ۰/۴۵ میکرومتر، بر روی لام شیشه‌ای منتقل شده و تعداد ذرات در چند میدان دید تصادفی شمارش و میانگین‌گیری شد. تمامی آزمایش‌ها در دمای محیط (۲۵±۲) درجه سانتی‌گراد انجام شدند.^{۱۶}

آماده سازی میکروپلاستیک پلی پروپیلن

ذرات میکروپلاستیک پلی پروپیلن با اندازه عمدتاً بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر، برای آماده‌سازی آزمایشگاهی ابتدا به مدت

شده و عملکرد راکتور را در حذف آلاینده‌های شیمیایی و دارویی از محیط آبی بهینه می‌سازد.

الکترون‌های پراثری را فراهم می‌کند. حضور این گونه‌های فعال، از جمله اکسیژن و نیتروژن واکنش‌پذیر و فوتون‌های UV، موجب تجزیه کارآمد میکروپلاستیک پلی پروپیلن



شکل ۱. تصویر شماتیک از پایلوت فرایند پلاسمای سرد اتمسفری

(1)

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

در این رابطه، Y نشان‌دهنده درصد تخریب میکروپلاستیک‌ها پلی پروپیلن است. β_0 مقدار ثابت مدل را نشان می‌دهد، در حالی که β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب مربوط به اثرات خطی، درجه دوم (تعاملی یا مربعی) و تعاملی بین متغیرهای مستقل هستند. نمادهای X_i و X_j بیانگر مقادیر کدگذاری شده متغیرهای مورد بررسی‌اند، k نشان دهنده تعداد کل عوامل مستقل بوده و ε خطای باقیمانده یا انحراف تصادفی مدل را نشان می‌دهد.

برای استانداردسازی متغیرهایی با واحدهای متفاوت، هر عامل بر اساس رابطه ۲ به یک مقدار کدگذاری شده تبدیل شد^{۱۴}.

$$(2) \quad x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta x}$$

طراحی آزمایش با طراحی ترکیبی مرکزی

برای بهینه‌سازی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در تخریب میکروپلاستیک‌های پلی پروپیلن از طراحی ترکیبی مرکزی توسط نرم افزار Design Expert ورژن ۱۰ استفاده شد. بازه‌های متغیرهای فرایند در جدول ۱ ارائه شده‌اند. این آزمایش‌ها به صورت نظام‌مند طراحی شدند تا تأثیر عوامل عملیاتی مختلف بر عملکرد فرایند مورد بررسی قرار گرفته و نتایج حاصل، اطلاعات دقیق برای ساخت مدل‌های پیش‌بینی‌کننده و تعیین شرایط بهینه فرایند پلاسمای سرد اتمسفری فراهم نمایند. با توجه به پنج متغیر مستقل، طراحی شامل ۳۲ نقطه فاکتوریل، ۱۰ نقطه محوری و ۶ تکرار در نقطه مرکزی بود که در مجموع ۴۸ آزمایش را شامل شد. مقدار آلفا (α) برابر با ۲ در نظر گرفته شد تا خاصیت چرخش‌پذیری طراحی حفظ گردد. تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن توسط این فرایند با استفاده از مدل چندجمله‌ای درجه دوم تجربی نمایش داده می‌شود (رابطه ۱)^{۱۸}.

ارزیابی برازش مدل از شاخص های ضریب تعیین (R^2) و ضریب تعیین تعدیل شده (R^2_{adj}) استفاده شد، در حالی که ضریب تعیین پیش بینی شده ($R^2_{predicted}$) به منظور بررسی قابلیت پیش بینی و اعتماد پذیری مدل در تخمین نتایج به کار گرفته شد.

در این رابطه، X_i متغیر کدگذاری شده، ΔX اختلاف بین سطوح بالایی و پایینی و X_0 مقدار حد پایین متغیر را بیان می کنند. ارتباط بین پاسخ (میزان تخریب میکروپلاستیک) و پارامترهای مؤثر با استفاده از آنالیز تحلیل واریانس (ANOVA) بررسی شد، به طوری که مقادیر P و F برای تعیین معناداری آماری مورد استفاده قرار گرفتند. برای

جدول ۱. متغیرهای فرایند پلاسمای سرد اتمسفری و محدوده آنها

فاکتور	نام متغیر	واحد متغیر	حدافل میزان ($-\alpha$)	حداکثر میزان ($+\alpha$)	سطح پایین	سطح بالا	میانگین	انحراف معیار
A	زمان واکنش	دقیقه	۱۵	۷۵	۳۰	۶۰	۴۵	۱۴/۱۴
B	مقدار میکروپلاستیک	تعداد بر لیتر	۲۵۰	۱۲۵۰	۵۰۰	۱۰۰۰	۷۵۰	۲۳۵/۷
C	ولتاژ	کیلوولت	۱۰	۵۰	۲۰	۴۰	۳۰	۹/۴۳
D	جریان هوای ورودی	لیتر در دقیقه	۵	۲۵	۱۰	۲۰	۱۵	۴/۷۱
E	pH	-	۲	۱۰	۴	۸	۶	۱/۸۹

حجم متوسط هر ذره با فرض شکل کروی آن، مطابق رابطه ۴ محاسبه شد ^{۲۰}.

$$(4) V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

در این رابطه، r شعاع متوسط ذره (بر حسب سانتی متر) است. بر اساس این محاسبه، مقدار مورد نیاز از پودر میکروپلاستیک تعیین شد تا غلظت هدف ذرات (تعداد ذره در هر میلی لیتر) به دست آید. جرم تعیین شده از پودر میکروپلاستیک در حجم مشخصی از آب دی یونیزه به منظور تهیه ی سوسپانسیون یکنواخت پراکنده گردید. به منظور جلوگیری از چسبندگی و تجمع ذرات، سوسپانسیون حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک با فرکانس کاری ۴۰ کیلوهرتز تحت فرآیند سونودیسیپرس کردن قرار گرفت. در حین انجام آزمایش ها، برای حفظ پایداری و توزیع یکنواخت ذرات در محیط آبی، از همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه استفاده شد. جهت اعتبارسنجی غلظت واقعی ذرات و اطمینان از یکنواختی سوسپانسیون، نمونه هایی به صورت تصادفی برداشت شده و با استفاده از

آماده سازی سوسپانسیون حاوی میکروپلاستیک پلی پروپیلن

به منظور آماده سازی سوسپانسیونی حاوی تعداد معینی از ذرات میکروپلاستیک پلی پروپیلن (به ازای هر میلی لیتر)، در گام نخست پودر میکروپلاستیک پلی پروپیلن با استفاده از الک های استاندارد آزمایشگاهی در بازه ی اندازه ی مورد نظر (۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر) تفکیک و یکنواخت سازی اندازه ذرات شد. در مرحله ی بعد، مقدار دقیقی از پودر انتخاب شده با بهره گیری از ترازوی تحلیلی با دقت ۰/۱ میلی گرم توزین گردید. سپس، تعداد ذرات متناظر با جرم اندازه گیری شده با استفاده از رابطه ی ۳ محاسبه شد تا سوسپانسیونی با تراکم ذره ای دقیق و کنترل شده برای انجام آزمایش های بعدی آماده گردد ^{۱۹}.

$$(3) N = \frac{m}{V \rho_p}$$

در رابطه ۳، N تعداد ذرات، m جرم نمونه (بر حسب گرم)، ρ_p چگالی پلیمر (بر حسب گرم بر سانتی متر مکعب) و V حجم متوسط هر ذره (بر حسب سانتی متر مکعب) است.

رابطه درصد حذف را بر اساس اختلاف بین غلظت اولیه و نهایی هر پارامتر محاسبه می‌کند و به صورت زیر بیان می‌شود

۲۳

$$(5) \text{ Efficiency removal (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100$$

که در آن C_0 و C_t به ترتیب بیانگر غلظت‌های اولیه و باقیمانده‌ی میکروپلاستیک پلی پروپیلن، COD و TOC (بر حسب تعداد بر لیتر و mg/L) در زمان t هستند.

سینتیک واکنش

به منظور ارزیابی نرخ تجزیه میکروپلاستیک‌های پلی پروپیلن در شرایط بهینه فرآیند، مطالعه‌ی سینتیک واکنش تخریب در فرایند پلاسمای سرد انجام گرفت. در این مرحله، آزمایش‌ها تحت شرایط عملیاتی بهینه‌شده انجام شدند. نمونه برداری در فواصل زمانی منظم صورت گرفت و غلظت باقیمانده ذرات میکروپلاستیک پس از هر بازه زمانی اندازه‌گیری گردید. (رابطه ۶) ۲۴.

$$(6) \ln(C_t/C_0) = -k_{app} t$$

در این رابطه، C_t نشان‌دهنده‌ی غلظت باقی‌مانده‌ی میکروپلاستیک (n/mL)، C_0 غلظت اولیه میکروپلاستیک (n/mL)، t زمان واکنش بر حسب دقیقه و k_{app} ثابت سرعت ظاهری با واحد بر دقیقه (min^{-1}) می‌باشد.

تعیین تأثیر رباینده‌های رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده
شناسایی دقیق نقش ترکیبات آلی در مهار رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده، گامی اساسی در درک سازوکارهای پیچیده واکنش‌های پلازما به شمار می‌رود. استفاده هدفمند از مهارکننده‌های اختصاصی امکان تفکیک مسیرهای واکنشی غالب را فراهم می‌سازد و به تعیین سهم گونه‌های فعال اصلی مانند رادیکال هیدروکسیل ($^{\bullet}OH$) و سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) از سایر عوامل فیزیکی نظیر فوتون‌ها، یون‌ها و حالت‌های برانگیخته مولکولی کمک می‌کند. افزون بر این، با پایش تغییرات غلظت مهارکننده‌ها و شناسایی محصولات واکنش

شمارش میکروسکوپی و تحلیل تصویری دیجیتال مورد بررسی و تأیید قرار گرفتند.

روش‌های تحلیلی

تعیین کمی ذرات میکروپلاستیک با استفاده از روش میکروسکوپی نوری انجام گرفت. در این فرآیند، نمونه‌هایی بر روی لام‌های شیشه‌ای تمیز و خشک منتقل شدند و پیش از مشاهده، فرصت ته‌نشینی کامل ذرات فراهم گردید. تصویربرداری و شمارش با میکروسکوپ نوری مدل Olympus BX53 در بزرگنمایی‌های ۱۰۰ تا ۴۰۰ برابر انجام شد. شمارش ذرات در چندین میدان دید انتخابی و تصادفی صورت گرفت تا از کاهش خطای نمونه برداری اطمینان حاصل شود. برای هر نمونه، حداقل پنج تکرار مستقل انجام شد و میانگین داده‌ها به عنوان غلظت نهایی ذرات (تعداد در میلی‌لیتر) محاسبه گردید. جهت اعتبارسنجی شمارش‌ها و تحلیل دقیق‌تر توزیع اندازه ذرات، از نرم‌افزار ImageJ (NIH, USA) بهره گرفته شد. در راستای کنترل و تضمین کیفیت نتایج، نمونه‌های شاهد به منظور حذف آلودگی‌های احتمالی آماده شدند و شمارش‌های تکراری برای ارزیابی تکرارپذیری داده‌ها انجام پذیرفت ۲۱.

تجزیه و تحلیل کربن آلی کل (TOC) با استفاده از دستگاه Analytik Jena Multi C/N 3100 ساخت شرکت (آلمان) انجام گرفت. مقدار اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) نیز مطابق با دستورالعمل استاندارد 5220-C (روش بسته و تیترومتریکی) تعیین شد ۲۲. از آنجا که وجود ترکیبات باقیمانده آلی و گونه‌های فعال ممکن است موجب خطا یا افزایش مصنوعی مقادیر COD شود، نمونه‌ها پیش از آزمون از طریق فیلتر غشایی PTFE با اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر صاف گردیدند. به دلیل ناپایداری ذاتی و تجزیه سریع ROS در شرایط محیطی، این گونه‌ها در فرآیند فیلتراسیون به‌طور مؤثر حذف شده و از دقت نتایج اندازه‌گیری COD اطمینان حاصل شد ۲۳.

بازده حذف ذرات میکروپلاستیک پلی پروپیلن، همچنین COD و TOC با استفاده از رابطه (۵) تعیین گردید. این

ویژه، می توان نرخ نسبی تشکیل گونه های رادیکالی را به صورت کمی برآورد کرد. این رویکرد، نه تنها به تبیین مکانیسم های غالب در تخریب آلاینده ها کمک می کند، بلکه داده های کاربردی ارزشمندی برای طراحی بهینه، کنترل دقیق و ارتقای کارایی فرآیندهای پلاسمایی فراهم می سازد. به طور کلی، این روش شناسی موجب افزایش پایداری، تکرارپذیری و قابلیت پیش بینی عملکرد سامانه های پلاسمای کاربردهای زیست محیطی و شیمیایی می شود.^{۲۵}

رادیکال های هیدروکسیل با استفاده از تری-بوتیل الکل، رادیکال های سوپراکسید با پی-بنزوکینون (BQ) و واکنش های وابسته به پراکسید هیدروژن توسط آنزیم کاتالاز مهار شدند. غلظت رابنده های رادیکال در این مطالعه ۱۰ میلی مولار وزن خالص در نظر گرفته شد. در هر آزمایش، مهارکننده ی مربوطه پنج دقیقه پیش از آغاز پلاسمای به محلول آلاینده افزوده شد تا فرصت کافی برای واکنش با گونه های فعال فراهم گردد. سپس کارایی تخریب آلاینده در حضور و عدم حضور هر مهارکننده سنجیده شد تا میزان مشارکت نسبی هر گونه ی فعال در فرآیند کلی مشخص گردد. تمام آزمایش ها در شرایط کنترل شده و یکسان انجام گرفت تا قابلیت تکرار و مقایسه پذیری نتایج تضمین شود. درصد مهار نسبی بر اساس رابطه ی ۷ محاسبه شد.^{۲۶}

$$(8) \text{EEC} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{P \times t}{V \times 60}$$

در این رابطه، P توان ورودی کل سیستم (کیلووات)، t زمان واکنش (دقیقه)، V حجم مایع تصفیه شده (مترمکعب) و ضریب ۶۰ برای تبدیل دقیقه به ساعت می باشد.

همچنین، برای ارزیابی جامع تر کارایی انرژی، میزان مصرف انرژی ویژه بر حسب جرم آلاینده حذف شده (EEC_m) نیز از رابطه ی ۹ محاسبه شد.^{۲۷}

$$(9) \text{EEC}_m \left(\frac{\text{kWh}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{EEC} \times V \times C_0 \times RE}{1000}$$

در این رابطه، C₀ غلظت اولیه میکروپلاستیک پلی پروپیلن RE،(n/L) بازده حذف (%) و ضریب ۱۰۰۰ برای تبدیل میلی گرم به گرم استفاده می شود.

تحلیل مصرف انرژی

برای ارزیابی کارایی انرژی، مصرف انرژی الکتریکی بر اساس شرایط بهینه ی عملیاتی محاسبه شد. میزان مصرف انرژی ویژه (EEC) از رابطه ی ۸ تعیین گردید.^{۲۷}

$$(7) \text{Inhibition (\%)} = \frac{\text{Efficiency}_{\text{control}} - \text{Efficiency}_{\text{scavenger}}}{\text{Efficiency}_{\text{control}}} \times 100$$

تعیین تاثیر یون های معدنی

به منظور بررسی اثر اختصاصی یون های معدنی (کاتیونی و آنیونی) بر کارایی فرآیند پلاسمای سرد در تخریب میکروپلاستیک های پلی پروپیلن، از نمک های با خلوص بالا جهت تأمین یون های منفرد با غلظت کنترل شده ی ۱۰ میلی مولار (وزن خالص یون) استفاده گردید. در این راستا، کلرید سدیم، کلرید پتاسیم، سولفات سدیم و کلرید منیزیم به عنوان نمایندگان رایج یون های محلول در منابع آبی طبیعی انتخاب شدند. به منظور حذف اثرات جانبی ناشی از تغییرات pH و تمرکز بر نقش واقعی گونه های یونی، تمامی

یافته ها

طراحی بهینه سازی، اعتبارسنجی مدل و ارزیابی آماری

ارزیابی آماری نتایج تجزیه ی میکروپلاستیک پلی پروپیلن با هدف تعیین شرایط بهینه فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۲). مدل درجه دوم (Quadratic) از نظر آماری معنی دار بود؛ به طوری که مقدار p-value مدل کمتر از ۰/۰۰۰۱ به دست آمد و مقادیر lack-of-fit برابر با ۰/۶۱۶۴ نشان دهنده ی عدم انحراف معنی دار مدل از داده های تجربی و برازش مناسب آن بود.

عملیاتی فرآیند می‌باشد. به‌طور کلی، نتایج تحلیل آماری حاکی از آن است که مدل درجه دوم به‌خوبی توانسته است روابط غیرخطی میان پارامترهای اصلی فرآیند و بازده تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن را توصیف کند.

همچنین، نزدیکی مقادیر ضریب تعیین تعدیل‌شده (R^2_{adj}) و ضریب تعیین پیش‌بینی‌شده (R^2_{pred}) به ترتیب ۰/۹۲۳۳ و ۰/۸۵۳۳، نشان‌دهنده‌ی قابلیت بالای مدل در پیش‌بینی و تطابق با داده‌های واقعی است. این نتایج بیانگر دقت آماری بالا و قابلیت اطمینان مدل در تحلیل و بهینه‌سازی متغیرهای

جدول ۲. اعتبارسنجی و ارزیابی آماری مدل فرآیند پلاسمای سرد

عامل مورد بررسی	Predicted R ²	Adjusted R ²	Lack of Fit p-value	Sequential p-value
Linear	۰/۷۷۶۹	۰/۷۸۰۳	۰/۲۱۱۷	۰/۰۰۰۱
2FI	۰/۷۲۵۵	۰/۷۲۵۹	۰/۱۵۶۸	۰/۹۹۴۱
پیشنهاد شده Quadratic	۰/۸۵۳۳	۰/۹۲۳۳	۰/۶۱۶۴	۰/۰۰۰۱
Cubic	۰/۷۶۳۱	۰/۸۸۹۷	۰/۳۹۸۲	۰/۸۹۵۷

Lack of Fit) غیرمعنادار ($P > ۰/۰۵$) بود که بیانگر کفایت مدل درجه دوم برای توصیف داده‌های تجربی می‌باشد. مقادیر بالای R^2 و R^2 تعدیل‌شده نیز نشان‌دهنده توان پیش‌بینی مناسب مدل هستند.

تحلیل ANOVA نشان داد که اگرچه برخی از تعاملات دو جمله‌ای بین متغیرها از نظر آماری غیرمعنادار بودند ($P > ۰/۰۵$)، حذف این جملات موجب کاهش معنی‌دار در کیفیت برازش مدل نشد. همچنین آزمون عدم برازش

جدول ۳. تحلیل واریانس ارزیابی عملکرد مدل

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	۱۰۶۶/۴۰	۲۰	۵۳/۳۲	۲۸/۰۷	<۰/۰۰۰۱	significant
A-Time	۴/۱۶	۱	۴/۱۶	۲/۱۹	۰/۰۴۱۴	
B-MP	۷۸۰/۵۷	۱	۷۸۰/۵۷	۴۱۰/۹۹	<۰/۰۰۰۱	
C-Voltage	۹۴/۵۶	۱	۹۴/۵۶	۴۹/۷۹	<۰/۰۰۰۱	
D-Flow Rate	۱/۳۳	۱	۱/۳۳	۰/۷۰۱۵	۰/۰۱۰۲	
E-PH	۱۵/۷۵	۱	۱۵/۷۵	۸/۲۹	۰/۰۰۸۰	
AB	۲/۸۲	۱	۲/۸۲	۱/۴۸	۰/۲۳۴۴	
AC	۰/۴۷۵۳	۱	۰/۴۷۵۳	۰/۲۵۰۳	۰/۶۲۱۳	
AD	۰/۲۲۷۸	۱	۰/۲۲۷۸	۰/۱۱۹۹	۰/۷۳۲۰	
AE	۰/۰۱۵۳	۱	۰/۰۱۵۳	۰/۰۰۸۱	۰/۹۲۹۲	
BC	۶/۳۹	۱	۶/۳۹	۳/۳۶	۰/۰۱۸۵	

BD	۰/۹۴۵۳	۱	۰/۹۴۵۳	۰/۴۹۷۷	۰/۴۸۷۰	
BE	۰/۳۸۲۸	۱	۰/۳۸۲۸	۰/۲۰۱۶	۰/۶۵۷۳	
CD	۰/۵۷۷۸	۱	۰/۵۷۷۸	۰/۳۰۴۲	۰/۰۳۶۱	
CE	۱/۸۵	۱	۱/۸۵	۰/۹۷۵۶	۰/۰۳۲۸	
DE	۰/۲۶۲۸	۱	۰/۲۶۲۸	۰/۱۳۸۴	۰/۷۱۳۰	
A²	۴۸/۳۹	۱	۴۸/۳۹	۲۵/۴۸	<۰/۰۰۰۱	
B²	۱۶/۴۸	۱	۱۶/۴۸	۸/۶۸	۰/۰۰۶۹	
C²	۷۳/۹۹	۱	۷۳/۹۹	۳۸/۹۶	<۰/۰۰۰۱	
D²	۴۵/۶۸	۱	۴۵/۶۸	۲۴/۰۵	<۰/۰۰۰۱	
E²	۴۶/۵۸	۱	۴۶/۵۸	۲۴/۵۲	<۰/۰۰۰۱	
Residual	۴۷/۴۸	۲۵	۱/۹۰			
Lack of Fit	۴۱/۴۵	۲۲	۱/۸۸	۰/۹۳۷۸	۰/۶۱۶۴	not significant
Pure Error	۶/۰۳	۳	۲/۰۱			
Cor Total	۱۱۱۳/۸۸	۴۵				

(R²) بالاست و مدل از دقت مناسبی برخوردار است. تعاملات دوطرفه عمدتاً اهمیت قابل توجهی داشتند، اگرچه برخی از تعاملات مانند غیرمعنادار بودند، که نشان‌دهنده‌ی ماهیت هم‌بسته پارامترها، مانند تاثیر همزمان ولتاژ و pH یا غلظت میکروپلاستیک و دبی جریان هوای ورودی است. همچنین، جملات درجه دوم نیز معنادار بودند، که نشان‌دهنده وجود انحنای در سطح پاسخ است. مقدار Lack-of-fit غیرمعنادار (P > 0/05) و غالب بودن خطای خالص بیانگر تکرارپذیری آزمایش‌ها و کفایت مدل است. به طور کلی، ولتاژ (F = ۴۹/۷۹) و غلظت میکروپلاستیک (F = ۴۱۰/۹۹) به‌عنوان عوامل تأثیرگذار اصلی برای هر دو نوع میکروپلاستیک شناخته شدند که

نتایج تجزیه و تحلیل واریانس برای بررسی بازده تخریب میکروپلاستیک پلی‌پروپیلن تحت شرایط مختلف، بینش‌های مهمی درباره عوامل مؤثر و تعاملات آن‌ها ارائه داد. طراحی فاکتوری کامل با پنج عامل اصلی شامل زمان واکنش (A)، غلظت میکروپلاستیک (B)، ولتاژ (C)، دبی جریان (D) و pH (E) و همچنین تعاملات دوطرفه آن‌ها به‌کار گرفته شد. نتایج جدول ANOVA نشان داد که مدل کلی (نهایی) به‌طور معنادار آماری هستند (p < 0/0001) و مقادیر بالای F-value نشان می‌دهد که عوامل انتخاب‌شده سهم قابل توجهی در توضیح تغییرات پاسخ (بازده یا نرخ تخریب) دارند. با توجه به مقادیر پایین Residual Sum of Squares نسبت به مدل، ضریب تعیین

می‌تواند به تأثیر مستقیم این پارامترها بر مکانیسم‌های الکتروشیمیایی یا جذب مرتبط باشد. معادله چندجمله‌ای توصیف‌کننده درصد تخریب

$$(10) \quad \text{تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن (\%)} = 77.3 + 3.2 \times A - 4.06 \times B + 1.97 \times C + 1.58 \times D - 2.63 \times E - 2.69 \times AB + 1.06 \times AC - 1.56 \times AE - 1.49 \times BC + 1.7 \times BE - 1.36 \times A^2 - 2.48 \times C^2 - 2.43 \times D^2 - 1.4 \times E^2$$

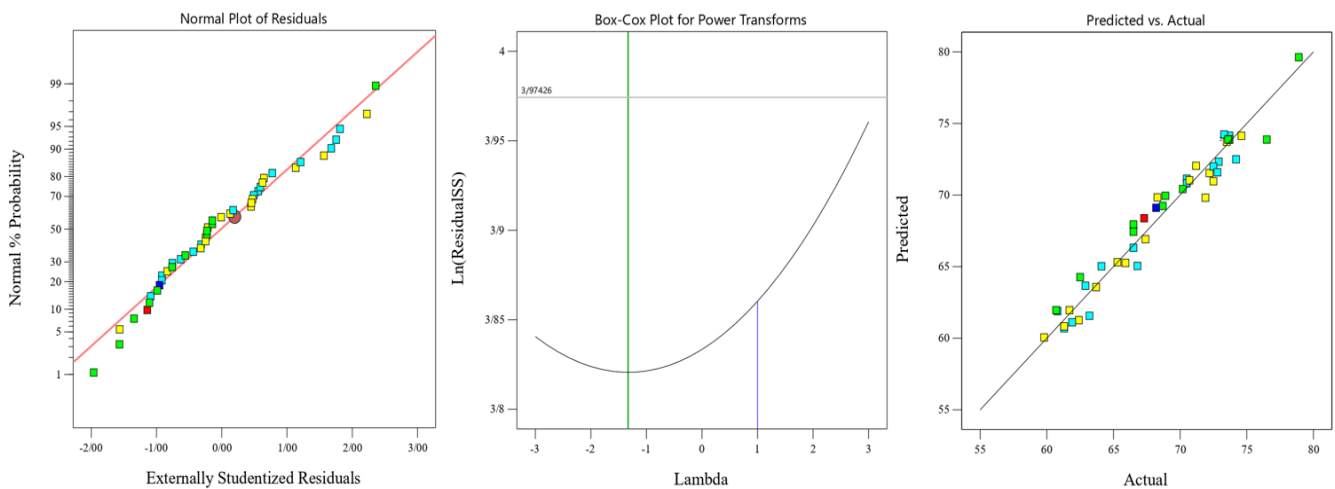
حذف میکروپلاستیک پلی پروپیلن دارد و می‌تواند برای طراحی عملیاتی در تصفیه فاضلاب و بهبود بازده حذف مورد استفاده قرار گیرد.

اعتبارسنجی آماری و کفایت مدل فرآیند

ارزیابی آماری مدل دوجمله‌ای توسعه‌یافته برای تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن در محیط آبی با استفاده از فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری از طریق نمودارهای تشخیصی انجام شد و نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است. این نمودارها شامل بررسی قابلیت پیش‌بینی مدل، پراکندگی باقیمانده‌ها، نرمالیتی خطاها و نمودارهای پخش مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر مشاهده‌شده می‌باشند.

بهینه‌سازی مدل فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری و تعیین شرایط عملیاتی مؤثر برای تخریب میکروپلاستیک از طریق روش تابع مطلوبیت انجام شد. پارامترهای بهینه، پاسخ پیش‌بینی‌شده و سهم نسبی هر عامل توسط نرم افزار شناسایی شد. بر اساس مدل، بازده پیش‌بینی‌شده برای میکروپلاستیک پلی پروپیلن برابر با ۷۷/۸ درصد بود، در حالی که آزمون‌های آزمایشگاهی بازده واقعی ۷۳/۲ درصد را نشان دادند (غلظت اولیه $n/L500$ ، pH حدود ۶/۶، زمان واکنش ۴۵ دقیقه، ولتاژ ۲۵ کیلوولت و جریان هوای ورودی برابر با ۱۴ لیتر در دقیقه). این نتایج نشان می‌دهد که مدل برگزیده شده، قابلیت پیش‌بینی قابل قبول و اعتبار کافی برای بهینه‌سازی شرایط فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری در

PP-MP



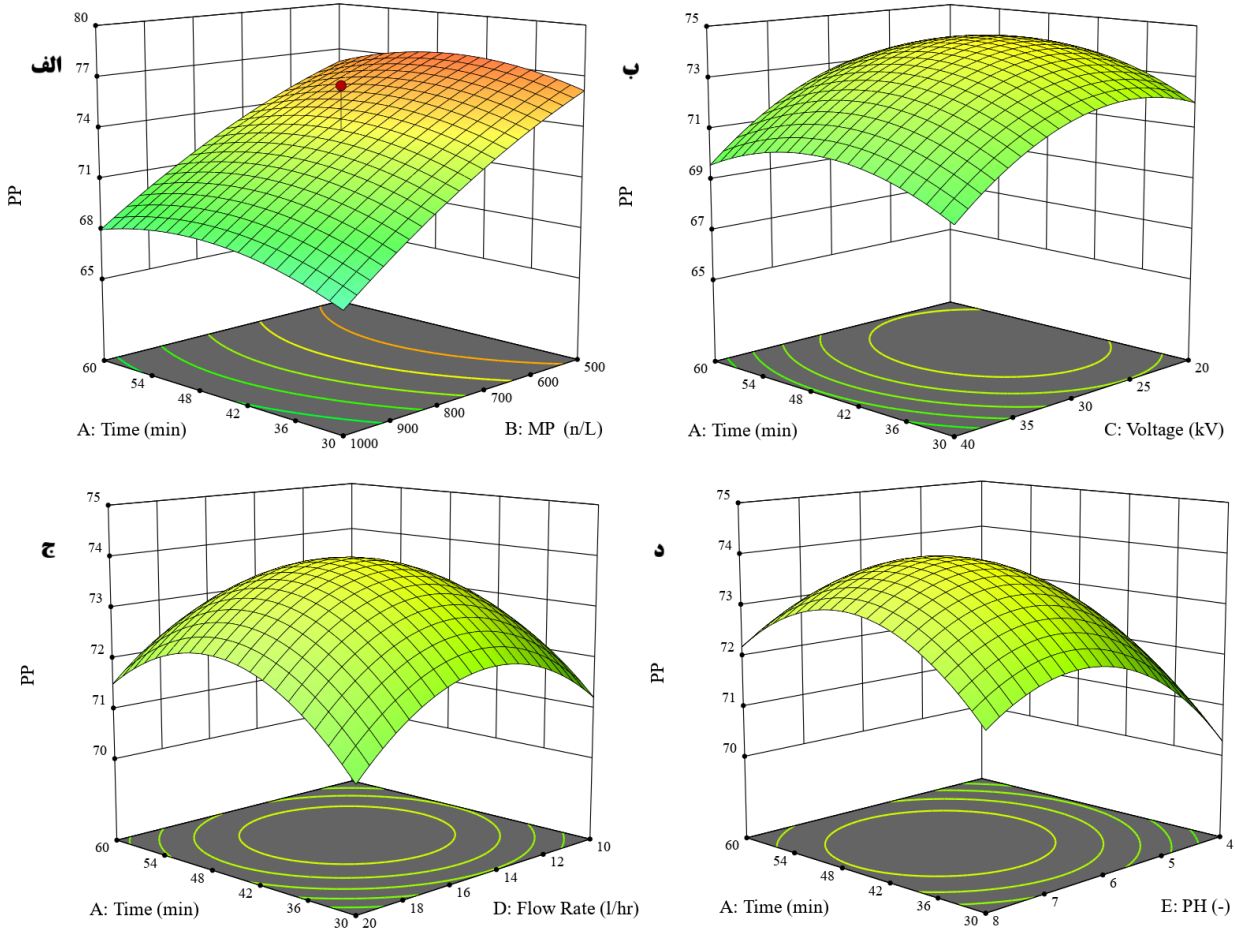
شکل ۲. ارزیابی آماری مدل توسعه‌یافته

طور کلی، این ارزیابی های تشخیصی کفایت مدل های توسعه یافته برای بهینه سازی حذف میکروپلاستیک پروپیلن را تأیید می کنند.

تحلیل اثر پارامترهای عملیاتی در فرآیند بر تخریب میکروپلاستیک های پلی پروپیلن

برای بررسی تأثیر متغیرهای منفرد و تعاملات آن ها بر کارایی فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری، نمودارهای سه بعدی سطح پاسخ بر اساس مدل چندجمله ای توسعه یافته ترسیم گردید. همان طور که در شکل ۳ قابل مشاهده است، بازده تخریب میکروپلاستیک های پلی پروپیلن در ارتباط با متغیرهای ارائه شده در جدول ۱ نمایش داده شده است. در شکل ۳-الف، درصد تخریب میکروپلاستیک بر حسب زمان واکنش و غلظت میکروپلاستیک پلی پروپیلن نشان داده شده است. راندمان حذف در محدوده ۷۸-۵۹ درصد متغیر است. سطح پاسخ یک منحنی غیرخطی و صعودی را نشان می دهد که با افزایش زمان و کاهش غلظت میکروپلاستیک، راندمان حذف به طور قابل توجهی افزایش می یابد. قله سطح (حداکثر راندمان $\approx 80\%$ درصد) در ناحیه زمان بالا (نزدیک به ۱۰۰ دقیقه) و غلظت پایین (نزدیک به 500 n/L) قرار دارد. زمان قرارگیری در معرض پلاسمای، مدت زمان تعامل گونه های فعال اکسیژن و نیتروژن با سطح میکروپلاستیک را تعیین می کند.

نمودارهای تشخیصی برای ارزیابی نرمال بودن باقیمانده ها، نیاز به تبدیل داده ها و دقت پیش بینی مدل ها استفاده شدند. نمودار احتمال نرمال باقیمانده های استاندارد شده خارجی نشان دهنده هم راستایی نزدیک نقاط داده با خط مرجع قطری است و تنها انحرافات جزئی در انتها مشاهده می شود. این امر نشان می دهد که باقیمانده ها تقریباً دارای توزیع نرمال هستند و فرضیه اصلی تحلیل رگرسیون برقرار است و هیچ تخلف معناداری وجود ندارد که اعتبار مدل را تحت تأثیر قرار دهد. نمودارهای Box-Cox برای تبدیل های توانی، مجموع مربعات باقیمانده ها را به صورت لگاریتم طبیعی در تابع لامبدا نشان می دهند. حداقل مقدار در حدود $\lambda \approx 3.5$ قرار دارد. خط عمودی سبز در $\lambda = 1$ خارج از بازه اطمینان ۹۵ درصد قرار دارد، که نشان می دهد استفاده از تبدیل توانی می تواند با تثبیت واریانس، تناسب مدل را بهبود دهد. با این حال، مدل های بدون تبدیل نیز به دلیل پایداری کلی و سادگی تفسیر با توجه به معیار درصد حذف کافی تلقی شدند. نمودارهای مقادیر پیش بینی شده در مقابل مقادیر واقعی، همبستگی خطی قوی را نشان می دهند و نقاط داده به طور نزدیک به خط مرجع ۴۵ درجه پراکنده شده اند. بازه پیش بینی شده حدود ۵۵ تا ۸۰ درصد است. این خوشه بندی فشرده بیانگر دقت بالای پیش بینی، حداقل سوگیری و عدم وجود نقاط پرت قابل توجه است و اثربخشی مدل ها را در پیش بینی حذف میکروپلاستیک پروپیلن تحت شرایط مختلف فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری تقویت می کند. به



شکل ۳. نمودارهای سه بعدی مربوط به راندمان تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن به عنوان تابعی از متغیرهای مختلف: الف) زمان واکنش و غلظت میکروپلاستیک، ب) زمان واکنش و ولتاژ، ج) زمان واکنش و دبی جریان، د) زمان واکنش و pH

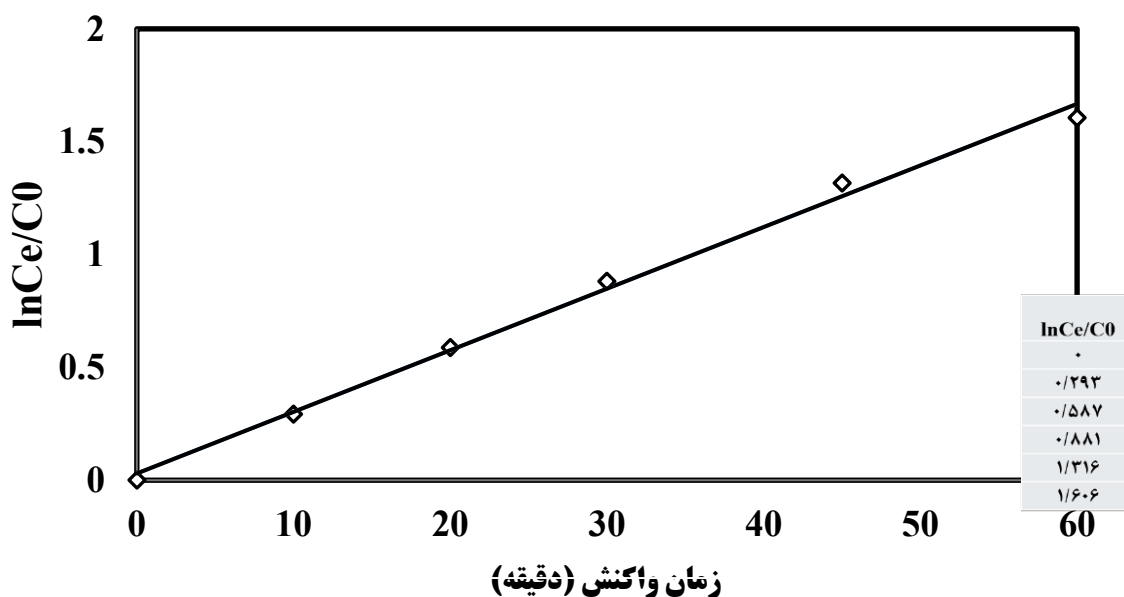
سینتیک واکنش

نتایج این بخش از مطالعه در جدول ۴ و شکل ۴ ارائه شده است. مدل درجه اول به خوبی با داده‌ها تطابق دارد ($R^2=0/998$)، که نشان‌دهنده وابستگی کارایی فرایند

پلاسمای سرد اتمسفری به غلظت اولیه میکروپلاستیک پلی پروپیلن است. در این فرآیند، این رفتار معمولاً به دلیل حمله گونه‌های فعال اکسیدکننده به سطح ترکیب آلی رخ می‌دهد، که منجر به شکست زنجیره و کاهش اندازه ذرات می‌شود^{۲۸}.

جدول ۴. جدول داده‌های سینتیکی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در شرایط بهینه (pH=۶/۶، ولتاژ=۲۵ کیلوولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، غلظت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

پارامتر سینتیکی	واحد	مقدار
ثابت سرعت (k)	min ⁻¹	۰/۰۲۹۲ ± ۰/۰۰۱۱
ثابت سرعت (k)	hr ⁻¹	۱/۷۵
نیمه عمر (t _{1/2})	min	۲۳/۷
زمان تخریب ۹۰% (t ₉₀)	min	۷۹
زمان تخریب ۹۹% (t ₉₉)	min	۱۵۷
ضریب همبستگی (R)	-	۰/۹۹۸
ضریب تبیین (R ²)	-	۰/۹۹۶
خطای استاندارد	-	۰/۰۳۸
سطح معنی داری (p-value)	-	<۰/۰۰۱

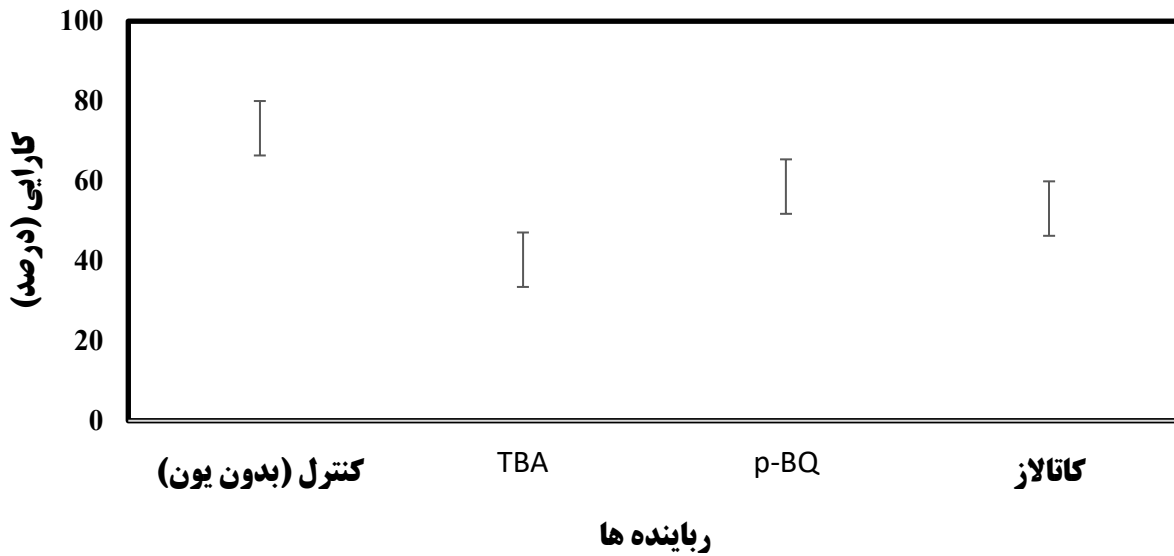


شکل ۴. نمودار سینتیک درجه اول پلاسمای سرد اتمسفری در شرایط بهینه (pH=۶/۶، ولتاژ=۲۵ کیلوولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، غلظت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

گرفته شدند تا به طور انتخابی رادیکال‌های فعال را حذف کنند. در شکل ۵، تغییرات عملکرد تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن در حضور هر یک از این مهارکننده‌ها نمایش داده شده است.

تأثیر رباینده های رادیکال

به منظور شناسایی گونه‌های اصلی واکنش‌پذیر در فرآیند تجزیه میکروپلاستیک‌های پلی پروپیلن با استفاده از فرایند پلاسمای سرد اتمسفری، مهارکننده‌های اختصاصی به کار

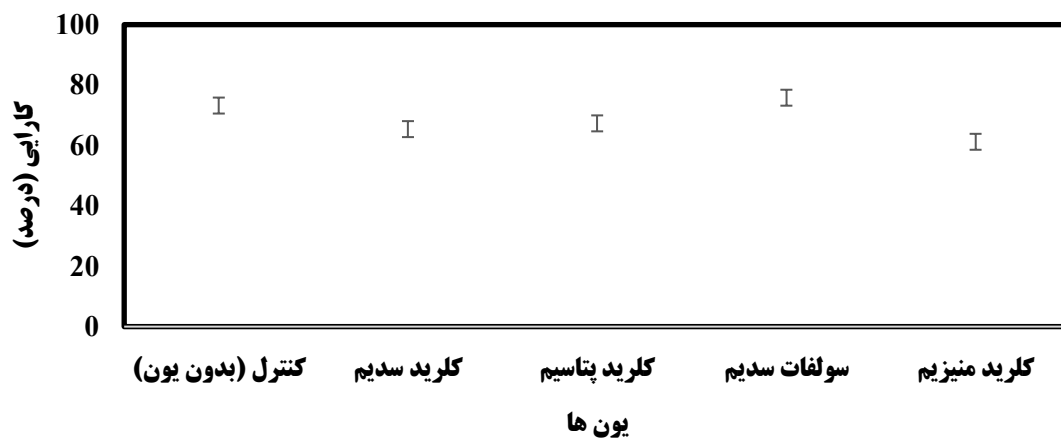


شکل ۵. تاثیر رباینده های رادیکال بر کارایی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در شرایط بهینه (pH=۶/۶، ولتاژ=۲۵ کیلوولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، غلت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

تاثیر یون های معدنی

فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری می باشد. بر اساس یافته ها، حضور این یون های معدنی می تواند تأثیرات چندجانبه و رقابتی بر کارایی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در تخریب میکروپلاستیک های پلی پروپیلن داشته باشد.

نتایج بررسی تاثیر یون های معدنی متداول در محیط های آبی بر روی راندمان تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن در شکل ۶ ارائه شده است. این نتایج نشان دهنده تأثیر قابل توجه و معنی دار حضور این یون ها بر عملکرد



شکل ۶. تاثیر حضور یون های معدنی بر کارایی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در شرایط بهینه (pH=۶/۶، ولتاژ=۲۵ کیلوولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، غلت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

حذف COD و TOC

میزان کاهش شاخص های COD و TOC مورد مطالعه قرار گرفتند (جدول ۵).

در این مطالعه برای ارزیابی تأثیر فرآیند پلاسمای سرد بر حذف آلاینده های آلی، علاوه حذف میکروپلاستیک،

جدول ۵. مقادیر COD و TOC قبل و بعد از فرآیند در شرایط بهینه (pH=۶/۶، ولتاژ=۲۵ کیلوولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، غلت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

پارامتر	واحد	قبل از پلازما	بعد از پلازما	درصد حذف
COD	میلی گرم در لیتر	۵ ± ۱۵۰	۳ ± ۶۰	۶۰
TOC		۱ ± ۲۵	۰/۵ ± ۸	۶۸/۱
مقادیر به صورت میانگین از سه تکرار مستقل گزارش شده اند.				

تعیین میزان انرژی مصرفی در شرایط بهینه عملکردی برای ارزیابی میزان بهره وری انرژی در فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری به منظور تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن، شاخص های مصرف انرژی ویژه (EEC) و مصرف انرژی ویژه نسبت به جرم آلاینده حذف شده (EEC_m) بر اساس روابط (۸) و (۹) محاسبه شدند. این معیارها به ترتیب نشان دهنده مقدار انرژی مصرفی برای تصفیه هر واحد حجم از محلول و میزان انرژی لازم برای حذف هر واحد جرم آلاینده هستند و نقش مهمی در تحلیل های اقتصادی و فنی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ایفا می کنند. نتایج این بخش در جدول ۵ ارائه شده است.

نتایج نشان داد که تحت شرایط بهینه تعیین شده برای حذف میکروپلاستیک پلی اتیلن (راندمان حذف ۷۳/۲ درصد)، پارامترهای آلی COD و TOC نیز به طور قابل توجهی کاهش یافتند. با توجه به اینکه COD معرف میزان آلودگی آلی قابل اکسیداسیون است، کاهش ۶۰ درصدی آن نشان دهنده برهم کنش مؤثر گونه های فعال تولید شده در پلاسمای سرد با ترکیبات آلی محلول می باشد. به علاوه، کاهش ۶۸ درصدی در TOC حاکی از مصرف کل ترکیبات آلی در نمونه می باشد. این امر نشان می دهد که گونه های واکنش پذیر تولید شده در پلاسمای سرد نه تنها در تخریب میکروپلاستیک ها مؤثر هستند بلکه می توانند باعث اکسیداسیون ترکیبات آلی محلول نیز شوند، که منجر به بهبود کیفیت آب پس از تصفیه می گردد.

جدول ۶. میزان انرژی مصرفی در شرایط بهینه ($\text{pH}=6/6$ ، ولتاژ=۲۵ کیلوولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، غلت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

پارامتر	واحد	مقدار	کاربرد
ولتاژ کاری	kV	۲۵	پارامتر ورودی
جریان متوسط	mA	۷۵	پارامتر ورودی
توان مصرفی	kW	۱/۸۷۵	توان کل
زمان فرآیند	دقیقه	۴۵	زمان ماند
انرژی کل	kJ/L	۸۴/۴	انرژی حجمی
انرژی کل	kWh/m ³	۱/۴۰۷	مقیاس صنعتی
حذف شده MP جرم	میلی گرم	۰/۳۶۶	محاسبه کارایی
انرژی ویژه	kJ/mg	۲۳۰/۶	شاخص کلیدی
EEO	kJ/order	۱۴۷/۳	کارایی الکتریکی

بحث

بوده و پس از آن به دلیل کاهش غلظت مواد هدف و محدودیت رادیکال‌های فعال، نرخ حذف کاهش می‌یابد.^{۲۹} تفاوت زمان واکنش مورد نیاز برای حذف آلاینده‌های مختلف در فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری به ماهیت شیمیایی، ساختار مولکولی و پایداری پیوندهای آن‌ها در برابر رادیکال‌های فعال بستگی دارد. ترکیباتی با پیوندهای مزدوج، حلقه‌های آروماتیک یا گروه‌های عاملی مقاوم‌تر، معمولاً نیاز به زمان واکنش طولانی‌تری برای تجزیه کامل دارند، در حالی که آلاینده‌های ساده‌تر یا با پیوندهای ضعیف‌تر به سرعت توسط گونه‌های واکنش‌پذیری مانند OH^{\bullet} ، O_3 و H_2O_2 اکسید می‌شوند. علاوه بر این، تفاوت در حلالیت، جذب سطحی بر حباب‌های پلازما و دسترسی مولکول‌ها به ناحیه تخلیه الکتریکی نیز می‌تواند موجب تغییر در نرخ واکنش شود. در نتیجه، زمان بهینه واکنش برای هر

در این فرآیند، تخریب پلی پروپیلن از طریق اکسیداسیون و شکست زنجیره‌های C-C/C-H آغاز می‌شود، که به تولید گروه‌های عاملی اکسیژنه (مانند کربوکسیل و هیدروکسیل) منجر می‌گردد. با افزایش زمان، کارایی جهش پیدا می‌کند. این به دلیل انباشت انرژی پلازما (با ولتاژ/فرکانس ثابت) است که نفوذ عمیق‌تر به ماتریس پلی پروپیلن را امکان‌پذیر می‌سازد. در مطالعه Nguyen و همکاران که بر روی تصفیه فاضلاب با استفاده از روش پلاسمای سرد کار کرده‌اند، نتایج نشان داد که بازده حذف آنتی‌بیوتیک‌ها و آلاینده‌ها در فرآیند پلاسمای سرد در پنج دقیقه نخست واکنش بیشترین مقدار را داشته و با افزایش زمان تا حدود ۱۵ دقیقه به حالت اشباع نزدیک شده است. این روند نشان می‌دهد که سرعت تخریب در مراحل اولیه بسیار بالا

آلاینده تابعی از سینتیک تخریب، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی و مکانیسم غالب اکسیداسیون در محیط پلازما است^{۳۰، ۳۱}.

بررسی تأثیر غلظت اولیه آلاینده در فرآیند پلاسمای سرد اتمسفری از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا این متغیر نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی تخریب و مکانیسم واکنش دارد. افزایش غلظت اولیه معمولاً موجب افزایش تعداد مولکول‌های هدف در محلول می‌شود، اما در عین حال تراکم بالای آلاینده می‌تواند موجب کاهش دسترسی گونه‌های فعال اکسیدکننده به هر مولکول و در نتیجه کاهش بازده حذف گردد. از سوی دیگر، در غلظت‌های پایین‌تر، گونه‌های واکنشی به‌طور مؤثرتری با آلاینده برخورد کرده و نرخ تخریب بالاتری حاصل می‌شود. بنابراین، بررسی این پارامتر نه‌تنها برای تعیین شرایط بهینه واکنش ضروری است، بلکه به درک بهتر روابط سینتیکی و ظرفیت اکسیداسیون سیستم پلازما در مقیاس‌های واقعی تصفیه فاضلاب کمک می‌کند. غلظت اولیه (n/L) بر تراکم ذرات پلی پروپیلن در حجم واکنش تأثیر می‌گذارد و مستقیماً با قانون Lambert-Beer (برای جذب گونه‌های پلازما) مرتبط است^{۳۲}. در غلظت‌های بالا، ذرات میکروپلاستیک ممکن است سایه‌اندازی ایجاد کنند، که دسترسی یکنواخت پلازما را مختل می‌سازد^{۳۳}. پلی پروپیلن به عنوان یک پلیمر هیدروفوب، در غلظت بالا تمایل به تجمع دارد، که ضخامت لایه بیوفیلم‌مانند را افزایش می‌دهد و نفوذ گونه‌های اکسیدکننده را کاهش می‌دهد. در مطالعه Tang و همکاران، حذف آنتی‌بیوتیک اکسی‌تراسایکلین از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت اولیه آلاینده تأثیر قابل‌توجهی بر نرخ و بازده تجزیه دارد و

فرآیند تخریب از سینتیک واکنش مرتبه اول پیروی می‌کند. با افزایش غلظت اولیه، سرعت حذف کاهش یافت، که نشان‌دهنده محدودیت گونه‌های فعال اکسیدکننده در شرایط بار آلودگی بالا است^{۳۴}. در شکل ۳-ب، میزان تخریب میکروپلاستیک بر اساس متغیرهای زمان واکنش و ولتاژ نشان داده شده است. سطح پاسخ، منحنی صعودی و محدب است که با افزایش زمان و ولتاژ، راندمان حذف به طور پیوسته افزایش می‌یابد. حداکثر کارایی در ناحیه زمان بالا و ولتاژ بالا قرار دارد. در مقابل، در ناحیه زمان کم و ولتاژ پایین، راندمان به حداقل می‌رسد. این نشان‌دهنده تعامل مثبت بین زمان و ولتاژ است، جایی که افزایش هر دو متغیر، تولید گونه‌های فعال پلازما را تقویت می‌کند. این نتایج نشان می‌دهند که فرآیند با تنظیم دقیق زمان و ولتاژ می‌تواند راندمان قابل قبولی در حذف میکروپلاستیک پلی پروپیلن ارائه دهد. ولتاژ، شدت میدان الکتریکی و تولید گونه‌های فعال در پلازما را کنترل می‌کند. افزایش ولتاژ، انرژی یون‌ها و الکترون‌ها را بالا می‌برد، که به تولید بیشتر گونه‌های فعال و تخریب زنجیره‌های پلی پروپیلن منجر می‌شود. این فرآیند با قانون پاسچن (Paschen's Law) برای تخلیه الکتریکی مرتبط است، که ولتاژ بالاتر، تخلیه پایدارتر را در فشار اتمسفری فراهم می‌کند^{۳۵}. با افزایش ولتاژ از ۲۰ به ۲۵ کیلوولت، راندمان از حدود ۶۰ درصد به ۷۵ درصد می‌رسد. این به دلیل افزایش چگالی پلازما و نفوذپذیری آن به ذرات پلی پروپیلن است. در شکل ۳-ج، کارایی تخریب بر حسب زمان واکنش و میزان جریان هوای ورودی نشان داده شده است. با افزایش زمان واکنش و نرخ جریان هوای ورودی، کارایی حذف به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. حداکثر کارایی در

ناحیه زمان بالا و pH منطقه نسبتا اسیدی تا خنثی قرار دارد.

pH محیط بر تعادل شیمیایی گونه‌های فعال در فرایند پلازما تأثیر می‌گذارد و تولید گونه‌های آزاد اکسید کننده وابسته به غلظت یون های هیدروژن و هیدروکسیل است^{۳۹}. در pH اسیدی، واکنش‌های اکسیدانی افزایش می‌یابد، در حالی که در pH قلیایی، گونه‌های کاهش‌ی غالب می‌شوند^{۴۰}. در pH اسیدی پایین (کمتر از ۵)، غلظت بالای H^+ باعث پروتونه شدن گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسیل می‌شود، که فعالیت اکسیدانی را کاهش می‌دهد که در نتیجه کاهش کارایی به دلیل کاهش نرخ تخریب زنجیره‌های میکروپلاستیک پلی پروپیلن اتفاق می‌افتد^{۴۱}. در pH نسبتا اسیدی تا خنثی تعادل بین H^+ و OH^- تولید حداکثری OH^\bullet را فراهم می‌کند، که به شکست پیوندهای C-H/C-C در میکروپلاستیک پلی پروپیلن منجر می‌شود. افزایش نفوذپذیری سطح میکروپلاستیک و تکه تکه شدن است^{۴۲}. در pH قلیایی غلظت بالای OH^- باعث تبدیل گونه‌های اکسیدانی به کاهش می‌شود، که برای تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن کمتر مؤثر است^{۴۳}. در مطالعه Baniya و همکاران، تأثیر پارامتر pH را کارایی فرایند پلاسمای اتمسفری سرد چشمگیر بیان کرده اند و pH محدوده ۶-۷ را pH بهینه گزارش کرده اند^{۴۴}.

مطالعه رفتار سینتیکی واکنش‌های شیمیایی در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، مانند پلاسمای سرد اتمسفری، اهمیت بالایی دارد چرا که شناخت زمان بندی واکنش‌ها، مکانیزم‌های تخریب آلاینده‌ها و بهره‌وری تولید گونه‌های فعال را ممکن می‌سازد. تحلیل سینتیکی موجب فهم سرعت واکنش و مسیرهای طی شده

ناحیه زمان بالا (نزدیک به ۵۴-۴۸ دقیقه) و نرخ جریان متوسط تا بالا (نزدیک به ۱۸-۱۵ l/hr) قرار دارد. در مقابل، در ناحیه زمان کم و نرخ جریان پایین یا بالا، راندمان به حداقل (حدودا ۶۰ درصد) می‌رسد. این نشان‌دهنده تعامل غیرخطی بین متغیرها است، جایی که نرخ جریان بهینه (حدود ۱۶ l/hr) با زمان طولانی‌تر، تولید گونه‌های فعال پلازما را به حداکثر می‌رساند، اما نرخ جریان بیش از حد ممکن است به رقیق‌سازی یا اختلال در پلازما منجر شود. جریان هوای ورودی یکی از متغیرهای کلیدی در کارایی فرایند پلاسمای سرد محسوب می‌شود، زیرا به‌طور مستقیم بر تولید و توزیع گونه‌های فعال اکسیدکننده مانند OH^\bullet ، O_3 و H_2O_2 تأثیر می‌گذارد^{۳۶}. افزایش جریان هوا موجب افزایش تراکم مولکول‌های اکسیژن و نیتروژن در ناحیه تخلیه الکتریکی شده و در نتیجه، شدت برهم‌کنش‌های پلاسمایی و تولید رادیکال‌های واکنش‌پذیر را تقویت می‌کند. با این حال، در دبی‌های بسیار بالا، زمان ماند گاز در راکتور کاهش یافته و فرصت واکنش گونه‌های فعال با آلاینده‌ها کم می‌شود، که می‌تواند بازده حذف را کاهش دهد. بنابراین، انتخاب جریان هوای بهینه اهمیت زیادی دارد تا بین تولید کافی رادیکال‌ها و زمان تماس مؤثر با آلاینده‌ها تعادل برقرار گردد و حداکثر کارایی در حذف ترکیبات آلی و میکروپلاستیک‌ها حاصل شود^{۳۷}. در مطالعه Kumar و همکاران، مقدار جریان گاز ورودی به راکتور به عنوان یک متغیر حیاتی نام برده شده است^{۳۸}. در شکل ۳-د، کارایی تخریب بر حسب زمان واکنش و pH نمایش داده شده است. طبق این شکل، سطح پاسخ با افزایش زمان واکنش و تغییرات pH به مقادیر متوسط (حدود ۵-۶)، راندمان حذف به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. حداکثر کارایی، در

می شود و برای طراحی راکتورها، تعیین زمان ماند بهینه، توسعه مقیاس صنعتی و پیش بینی عملکرد فرآیند ضروری است. در بسیاری از پژوهش های مرتبط با پلاسمای سرد، مدل سینتیکی مرتبه اول به دلیل سادگی و کارآمدی، به کار گرفته می شود؛ چون در شرایط معمول غلظت آلاینده ها پایین است و غلظت گونه های اکسیدکننده نسبت به آن بسیار زیاد و تقریباً ثابت فرض می شود. بدین ترتیب نرخ واکنش با غلظت آلاینده نسبت مستقیم دارد و رفتار واکنش مطابق مدل درجه اول است. افزون بر این، با توجه به ثبات نسبی گونه های واکنش پذیر اکسیژن فعال و محدودیت در اندازه گیری مستقیم آن ها، استفاده از مدل های پیچیده تر مانند درجه دوم یا چندمرحله ای رایج نیست. به همین دلیل، مدل درجه اول را می توان به عنوان رویکرد قابل اعتماد و ساده برای تحلیل تجربی و تعیین ثابت سرعت واکنش در مطالعات پلاسمای سرد به کار برد^{۴۵،۴۹}.

نتایج به دست آمده بیانگر آن است که بیشترین کاهش راندمان با TBA (از ۷۳/۲ به ۴۰/۳ درصد) مشاهده شد، که حاکی از نقش اصلی رادیکال های هیدروکسیل در تخریب میکروپلاستیک پلی پروپیلن است. این رادیکال ها از تجزیه آب در پلاسمای تولید می شوند و حمله اکسیداتیو به زنجیره های پلیمری انجام می دهند. BQ کاهش کمتری ایجاد کرد (۵۸/۶ درصد)، نشان دهنده نقش ثانویه سوپراکسید که ممکن است در تشکیل زنجیره های اکسیداتیو کمتر مؤثر باشد. کاتالاز (۵۳/۱ درصد) نشان می دهد H₂O₂ نیز نقش دارد، اما کمتر از رادیکال هیدروکسیل، زیرا H₂O₂ اغلب پیش ماده این رادیکال است. در مطالعه Hamza و همکاران، از ترکیبات پارابنوزکوبین، سدیم آزاید، ایزوپروپیل الکل و کاتالاز به عنوان رباینده های رادیکال

استفاده شده است. کارایی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در حضور این ترکیبات کاهش قابل ملاحظه ای داشته است^{۴۶}.

افزایش یونی سختی و شوری باعث کاهش پتانسیل زتا و خستگی سازی بار سطحی ذرات می شود که تمایل به تجمع/فلوکوله شدن ذرات پلی پروپیلن را افزایش می دهد. این تجمع سطح اختصاصی مؤثر را کاهش داده و در نتیجه دسترسی رادیکال های فعال اکسید کننده به سطح میکروپلاستیک را پایین می آورد و کارایی تخریب سطحی را کاهش می دهد^{۴۷}. همچنین در تعاملات پلاسمای-آب، آنیون کلر نقش پیچیده ای ایفا می کند. از یک سو کلرید می تواند به عنوان اسکاونجر رادیکال هیدروکسیل عمل کند و بنابراین بازده اکسیداسیون را کاهش دهد؛ از سوی دیگر، تحت شرایط خاص کلر فعال شده (HOCl، Cl[•]، Cl₂) تولید می شود که خود می تواند مسیرهای اکسیداسیونی یا کلرینه سازی متفاوتی فراهم کند^{۴۸}. در نهایت کاتیون های دو ظرفیتی مانند Mg²⁺ اثرات تقویت کننده در تجمع و تثبیت فلوکولاسیون الکترواستاتیک دارند و می توانند انتقال جرم واکنش پذیر به سطح آلاینده را محدود سازند؛ همچنین یون سولفات با افزایش ظرفیت الکترولیتی محیط، طول عمر و مسیرهای خوردگی شیمیایی گونه های رادیکالی را تغییر می دهد که می تواند به صورت موزاییکی هم موجب کاهش و هم در موارد خاص تقویت تخریب شود^{۴۹}.

بر اساس نتایج، میزان انرژی (۱/۴۰۷ کیلووات ساعت بر مترمکعب)، در محدوده ی متعارف فرایندهای پلاسمای برای تصفیه آب و تخریب ترکیبات مقاوم آلی قرار دارد (معمولاً ۰/۵ تا ۵ kWh/m³ بسته به نوع آلودگی). حذف جرم میکروپلاستیک برابر ۰/۳۶۶ میلی گرم نشان

می‌دهد که در توان و مدت زمان مشخص، راندمان حذف محدود اما قابل قبول است، زیرا پلی‌پروپیلن از جمله پلیمرهای با پیوندهای C - C بسیار پایدار و مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون است^{۵۰}. شاخص کلیدی انرژی ویژه برابر ۲۳۰/۶ کیلو ژول بر میلی گرم بیانگر میزان انرژی مورد نیاز برای تخریب واحد جرم میکروپلاستیک است. مقدار نسبتاً بالای این شاخص نشان می‌دهد که هرچند پلازما در ایجاد گونه‌های واکنشی فعال مؤثر است، اما بازده انرژی هنوز پایین است. از سوی دیگر، مقدار EEO برابر ۱۴۷/۳ kJ/order نشان‌دهنده کارایی الکتریکی فرآیند است. بر اساس معیارهای USEPA برای فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته، مقادیر زیر ۲۰۰ kJ/order به‌عنوان عملکرد مطلوب و اقتصادی تلقی می‌شوند، بنابراین فرآیند حاضر در محدوده‌ی قابل قبول و نسبتاً بهینه قرار دارد^{۵۱}.

نتیجه گیری

این پژوهش با هدف ارزیابی عملکرد فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در تجزیه میکروپلاستیک‌های پلی‌پروپیلن از محلول‌های آبی انجام گرفت. فناوری پلاسمای سرد به دلیل تولید گونه‌های اکسیدکننده‌ی فعال نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید، اوزون و دیگر حالت‌های برانگیخته، به‌عنوان یکی از روش‌های نوین و کارآمد اکسیداسیون پیشرفته مطرح است که بدون نیاز به مواد شیمیایی خارجی، توان تخریب آلاینده‌های پایدار را داراست. در این مطالعه، برای دستیابی به شرایط بهینه‌ی عملکرد، تأثیر عوامل مؤثر شامل مدت زمان واکنش، ولتاژ ورودی، دبی هوای تغذیه، pH محیط و غلظت اولیه ذرات میکروپلاستیک با بهره‌گیری از طراحی آزمایش بر مبنای روش سطح

پاسخ و طراحی ترکیبی مرکزی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحلیل آماری مدل درجه دوم نشان داد که مدل ارائه‌شده از برازش مناسبی برخوردار است و از دقت پیش‌بینی بالایی بهره می‌برد. هم‌خوانی زیاد بین مقادیر R^2 تعدیل‌شده و R^2 پیش‌بینی‌شده و نیز مقدار بسیار پایین ($p\text{-value} < 0/0001$) نشان‌دهنده اعتبار و کفایت مدل است. بر اساس تحلیل اثر متغیرها، افزایش زمان واکنش و ولتاژ اعمالی بیشترین نقش را در بهبود راندمان حذف داشتند، در حالی که افزایش بیش از حد غلظت اولیه، نرخ جریان هوا و تغییرات شدید pH منجر به افت کارایی فرآیند گردید. تحلیل پاسخ‌ها نشان داد که بیشترین بازدهی فرآیند در زمان‌های طولانی‌تر و در غلظت‌های پایین آلاینده، حدود ۵۰۰ نانوگرم بر لیتر، حاصل می‌شود. راندمان واقعی فرآیند تحت شرایط بهینه به ۷۳/۲ درصد رسید. ولتاژ اعمالی نزدیک به ۲۵ کیلوولت نقش مؤثری در تحریک مولکول‌های گازی و تولید گونه‌های رادیکالی ایفا می‌کند که موجب تجزیه زنجیره‌های پلیمری پلی‌پروپیلن می‌گردد. نرخ جریان بهینه برای فرآیند حدود ۱۴ لیتر بر دقیقه تعیین شد؛ به گونه‌ای که افزایش بیش از حد این مقدار باعث کاهش زمان تماس پلاسمای سرد با آلاینده شده و در نتیجه راندمان کاهش می‌یابد. داده‌ها همچنین نشان دادند که pH در محدوده خنثی (حدود ۶/۶) بیشترین کارایی را دارد زیرا در این شرایط پایداری و عمر طولانی‌تر گونه‌های رادیکال فعال حفظ می‌شود؛ در حالی که در محیط‌های اسیدی یا بازی شدید، فعالیت اکسیدکننده‌ها کاهش یافته و بازترکیب گونه‌های واکنش‌پذیر منجر به کاهش راندمان می‌شود. سینتیک واکنش مطابق مدل درجه اول (با مقدار ضریب تعیین R^2 برابر ۰/۹۹۸) است. برای بررسی جزئی‌تر

در مقیاس های صنعتی قابل توسعه است، که این موضوع می تواند به توسعه سامانه های پلاسمایی در عملیات تصفیه آب های آلوده کمک کند.

سپاسگزاری

بدین وسیله صمیمانه از حمایت های ارزشمند دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب در اجرای این پژوهش قدردانی می شود. پشتیبانی علمی، پژوهشی و فراهم سازی امکانات آزمایشگاهی این دانشگاه نقش بسزایی در پیشبرد اهداف تحقیق و تکمیل این پایان نامه داشته است. همچنین از اعضای هیأت علمی، کارشناسان آزمایشگاه و مسئولان پژوهشی دانشگاه که با راهنمایی ها و همکاری های خود زمینه انجام این مطالعه را فراهم کردند، صادقانه سپاسگزاری می گردد.

تعارض منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می دارند که هیچ گونه تعارض منافع مالی، علمی یا شخصی در ارتباط با انجام و انتشار این پژوهش وجود ندارد.

حمایت مالی

این پژوهش بدون دریافت هرگونه حمایت مالی از سازمان ها، نهادها یا مؤسسات تأمین بودجه انجام شده است.

ملاحظات اخلاقی

این مطالعه مطابق با اصول اخلاقی پژوهش و استانداردهای ملی و بین المللی انجام شده است. از آنجا که پژوهش حاضر فاقد هرگونه مداخله انسانی یا استفاده از نمونه های انسانی و حیوانی بوده است، نیاز به دریافت کد اخلاق نداشته است.

مکانیزم واکنش، آزمایش های با مهارکننده های رادیکال انجام شد که نتایج آن حاکی از سهم بیشتر رادیکال های هیدروکسیل در فرآیند تخریب بوده و نقش مکمل و تقویتی رادیکال های سوپراکساید مشخص گردید. مهار مسیرهای وابسته به H_2O_2 تأثیر محدود و ناچیزی بر کاهش راندمان داشت که نشان دهنده نقش کم اهمیت این مسیر است. این یافته ها نشان می دهد که اکسیداسیون مستقیم توسط رادیکال های بسیار واکنش پذیر، مسیر اصلی تخریب پلی پروپیلن در این فرایند است. همچنین اثر یون های معدنی متداولی مانند Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} و SO_4^{2-} در غلظت ۱۰ میلی مولار بررسی شد که نشان داده شد حضور این یون ها بسته به نوع و بار الکتریکی شان می تواند فرآیند را تحت تأثیر قرار داده و آن را تضعیف یا تقویت کنند. یون های چندظرفیتی مانند Mg^{2+} تمایل به کاهش راندمان داشتند، در حالی که آنیون های پایدار مانند سولفات تأثیر کمتری بر بازدهی نشان دادند. از لحاظ مصرف انرژی، شاخص های مصرف انرژی ویژه و مصرف انرژی ویژه به ازای جرم آلاینده حذف شده به ترتیب برابر با ۲۳۰/۶ کیلوژول بر میلی گرم و ۱۴۷/۳ محاسبه شدند که بیانگر بازدهی بالا و صرفه اقتصادی فرآیند پلاسمای سرد در حذف میکروپلاستیک پلی پروپیلن است. در مجموع، یافته های این مطالعه نشان می دهد که فناوری پلاسمای سرد اتمسفری جهت تجزیه میکروپلاستیک های پلی پروپیلن در محیط های آبی، روشی مؤثر، سازگار با محیط زیست و بدون نیاز به مواد شیمیایی است. مزایای این فناوری شامل قابلیت تنظیم پارامترهای عملیاتی، تولید مستقیم گونه های فعال، هزینه های پایین و تأثیرات منفی کم بر محیط زیست می باشد. علاوه بر این، مصرف انرژی در این فرآیند به حداقل می رسد و عملکرد آن

مشارکت نویسندگان

بازنگری نسخه نهایی مقاله مشارکت داشته‌اند و همه مسئولیت صحت و سقم مطالب ارائه‌شده را می‌پذیرند.

تمام نویسندگان در تمامی مراحل پژوهش شامل طراحی مطالعه، گردآوری داده‌ها، تحلیل یافته‌ها و نگارش یا

References

1. He D, Zhu T, Sun J, Pan X, Li J, Luo H. Emerging organic contaminants in sewage sludge: Current status, technological challenges and regulatory perspectives. *Science of The Total Environment*. 2024;955:177234.
2. Cheng L, Fan C, Jin M, Zhang R. Deep eutectic solvent-based framework materials for emerging organic contaminants detection in food: Synthesis techniques, opportunities, and future trends. *Microchemical Journal*. 2025;112859.
3. Shao D, Zhang B, Zhao W, Feng J, Xu H, Zhu C, et al. Enhanced removal of aromatic emerging contaminants through the electrochemical co-degradation with polystyrene microplastics. *Chemical Engineering Journal*. 2025;509:161535.
4. Wisniewski FF, Martins EC, Hakoyama DS, Batista LFA, Grassi MT, Zawadzki SF, et al. Microplastics and organic contaminants: Investigation of the sorption process on different polymer types. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2025;272:104567.
5. Jiménez-Skrzypek G, Lusiardi R, González-Sálamo J, Vega-Moreno D, Hernández-Borges J. Insights into emerging organic pollutants extraction from polypropylene, polystyrene, and polyethylene microplastics. *Analytica Chimica Acta*. 2024;1287:342071.
6. Rahman MM, Sultan MB, Alam M. Microplastics and adsorbed micropollutants as emerging contaminants in landfill: A mini review. *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2023;31:100420.
7. Ma J, Niu X, Wang G. Optical characteristics and molecular transformation of polypropylene microplastic-derived dissolved organic matter driven by trichloroisocyanuric acid disinfectant. *Process Safety and Environmental Protection*. 2025;107202.
8. Romphophak P, Faikhaw O, Sairiam S, Thuptimdang P, Coufort-Saudejaud C. Removal of microplastics and nanoplastics in water treatment processes: A systematic literature review. *Journal of Water Process Engineering*. 2024;64:105669.
9. Muthulakshmi L, Mohan S, Tatarchuk T. Microplastics in water: types, detection, and removal strategies. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(36):84933–48.
10. Park H, Park B. Review of microplastic distribution, toxicity, analysis methods, and removal technologies. *Water*. 2021;13(19):2736.
11. Cui B, Rong H, Tian T, Guo D, Duan L, Nkinahamira F, et al. Chemical methods to remove microplastics from wastewater: A review. *Environmental research*. 2024;249:118416.
12. Kim H-J, Lee U, Lee I, Hong Y, Lee J. Enhancement of polystyrene microplastic removal by near dissolved organic matter microfiltration (NDOM MF) coupled with cold plasma treatment. *Journal of Water Process Engineering*. 2023;54:103901.
13. Velasquez JA, Bao Y, Huang J-Y. Atmospheric cold plasma as a novel approach to remediating microplastics pollution in water. *Environmental Pollution*. 2024;356:124390.
14. Mehralipour J, Kermani M. Ultrasonic coupling with electrical current to effective activation of Persulfate for 2, 4 Dichlorophenoxyacetic acid herbicide degradation: modeling, synergistic effect, and a by-product study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2021;19(1):625–39.
15. Mehralipour J, Kermani M. Optimization of photo-electro/Persulfate/nZVI process on 2–4 Dichlorophenoxyacetic acid degradation via central composite design: a novel combination of advanced oxidation process. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2021;19(1):941–57.
16. Shim WJ, Hong SH, Eo SE. Identification methods in microplastic analysis: a review. *Analytical methods*. 2017;9(9):1384–91.
17. Zhou L, Ma R, Yan C, Wu J, Zhang Y, Zhou J, et al. Plasma-mediated aging process of different microplastics: Release of dissolved organic matter and formation of disinfection by-products. *Separation and Purification Technology*. 2022;303:122143.
18. Khoramipour S, Mehralipour J, Hosseini M. Optimisation of ultrasonic-electrocoagulation process efficiency in the landfill leachate treatment: a novel advanced oxidation process. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2023;103(19):7587–605.
19. Kadac-Czapska K, Trzebiatowska PJ, Mazurkiewicz M, Kowalczyk P, Knez E, Behrendt M, et al. Isolation and identification of microplastics in infant formulas—A potential health risk for children. *Food Chemistry*. 2024;440:138246.
20. Zhou M, Zhang L, Wang Z, Jiang Y, Sui Y, Li Z. Impact wear resistance of in-situ TiC particles reinforced Mn18Cr2 steel dual-scale architecture composites. *Ceramics International*. 2024;50(14):25170–81.
21. Zhu Y, Li Y, Huang J, Zhang Y, Ho YW, Fang JKH, et al. Advanced optical imaging technologies for microplastics identification: progress and challenges. *Advanced Photonics Research*. 2024;5(11):2400038.
22. Ren J, Li J, Zhen Y, Wang J, Niu Z. Removal of polyvinyl chloride microplastic by dielectric barrier discharge plasma. *Separation and Purification Technology*. 2022;290:120832.
23. Naciri Y, Chennah A, Jaramillo-Páez C, Navío J, Bakiz B, Taoufyq A, et al. Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over a novel Zn₃(PO₄)₂/BiPO₄ catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(3):103075.
24. Pan Y, Zhang Y, Zhou M, Cai J, Tian Y. Enhanced removal of emerging contaminants using persulfate activated by UV and pre-magnetized Fe⁰. *Chemical Engineering Journal*. 2019;361:908–18.
25. Toolabi A, Tahergorabi M, Mehralipour J, Seyedi N, Nasseh N. Photocatalytic Degradation of Acetaminophen by g-C₃N₄/CQD/Ag Nanocomposites from Aqueous Media. *Journal of Composites Science*. 2025;9(5):197.
26. Siddekha A, HS L, GK P. Plant-mediated synthesis of biocompatible ZnO NPs: comprehensive characterisation and investigation of their catalytic, corrosion inhibition, antibacterial, scavenging and anti-oncogenic activities. *Materials Research Innovations*. 2025;29(4):215–25.
27. Mehralipour J, Akbari H, Adibzadeh A, Akbari H. Tocilizumab degradation via photo-catalytic ozonation process from aqueous. *Scientific Reports*. 2023;13(1):22402.
28. Sarangapani C, Ziuzina D, Behan P, Boehm D, Gilmore BF, Cullen P, et al. Degradation kinetics of cold plasma-treated antibiotics and their antimicrobial activity. *Scientific reports*. 2019;9(1):3955.
29. Nguyen PTT, Nguyen HT, Tran UNP, Manh Bui H. Removal of antibiotics from real hospital wastewater by cold plasma technique. *Journal of Chemistry*. 2021;2021(1):9981738.
30. Ben Amor I, Hemmami H, Zeghoud S, Zahnit W, Nadjoud G, Ferhat M, et al. Cold plasma technology in wastewater

- treatment: mechanisms, applications, and key challenges for organic pollutant removal. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2025;1–18.
31. Kyere-Yeboah K, Qiao X-c. Application of cold plasma technology for the simultaneous degradation and viscosity removal of polyacrylamide and its copolymers from contaminated wastewater. *Journal of Environmental Management*. 2024;370:122861.
 32. Kazak A, Kirillov A, Simonchik L, Kuraica M, Obradovic B, Sretenovic G. Diagnosis of Bactericidal Components of Air-Plasma Jets by IR and UV Absorption Spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2024;91(3):511–9.
 33. Thirumdas R, Sarangapani C, Annapure US. Cold plasma: a novel non-thermal technology for food processing. *Food biophysics*. 2015;10(1):1–11.
 34. Tang S, Yuan D, Rao Y, Zhang J, Qu Y, Gu J. Evaluation of antibiotic oxytetracycline removal in water using a gas phase dielectric barrier discharge plasma. *Journal of Environmental Management*. 2018;226:22–9.
 35. Roomy HM, Al-Gaffer ANA, Khalaf MK. The electrical characteristic of plasma discharge by using different operating conditions in vanadium sputtering system. *Al-Nahrain Journal of Science*. 2019;22(2):41–8.
 36. Shahsavari N, Zhang X. Microbubble-enhanced cold plasma activation for water decontamination: Degradation dynamics and energy yield in relation to pollutant concentration, total volume and flow rate of water. *Journal of Water Process Engineering*. 2023;55:104169.
 37. Van Nguyen D, Ho PQ, Van Pham T, Van Nguyen T, Kim L. Treatment of surface water using cold plasma for domestic water supply. *Environmental Engineering Research*. 2019;24(3):412–7.
 38. Kumar S, Pipliya S, Srivastav PP. Effect of cold plasma on different polyphenol compounds: A review. *Journal of Food Process Engineering*. 2023;46(1):e14203.
 39. Gururani P, Bhatnagar P, Bisht B, Kumar V, Joshi NC, Tomar MS, et al. Cold plasma technology: advanced and sustainable approach for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(46):65062–82.
 40. Gao Y, Saedi Z, Shi H, Zeng B, Zhang B, Zhang X. Machine learning-assisted optimization of microbubble-enhanced cold plasma activation for water treatment. *ACS ES&T Water*. 2024;4(2):735–50.
 41. Fitzpatrick R. *Plasma physics: an introduction*: Crc Press; 2022.
 42. Pimklang T, Watthanaphanit A, Pakawatpanurut P. Novel green synthesis of graphene oxide-manganese dioxide using solution plasma process for energy storage. *Chemical Engineering Journal*. 2022;442:136244.
 43. Wang J, Zhou X, Li J, Pan D, Du L. Enhancing the functionalities of chickpea protein isolate through a combined strategy with pH-shifting and cold plasma treatment. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2024;93:103607.
 44. Baniya HB, Guragain RP, Panta GP, Dhungana S, Chhetri GK, Joshi UM, et al. Experimental studies on physicochemical parameters of water samples before and after treatment with a cold atmospheric plasma jet and its optical characterization. *Journal of Chemistry*. 2021;2021(1):6638939.
 45. Liao X, Liu D, Chen S, Ye X, Ding T. Degradation of antibiotic resistance contaminants in wastewater by atmospheric cold plasma: kinetics and mechanisms. *Environmental technology*. 2021;42(1):58–71.
 46. Hamza IA, El-Kalliny AS, Abd-Elmaksoud S, Marouf MA, Abdel-Wahed MS, El-Liethy MA, et al. Cold atmospheric plasma: a sustainable approach to inactivating viruses, bacteria, and protozoa with remediation of organic pollutants in river water and wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(54):116214–26.
 47. Shams M, Alam I, Chowdhury I. Aggregation and stability of nanoscale plastics in aquatic environment. *Water Research*. 2020;171:115401.
 48. Haghghat G, Sohrabi A, Shaibani PM, Van Neste C, Naicker S, Thundat T. The role of chloride ions in plasma-activated water treatment processes. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2017;3(1):156–68.
 49. Velasquez J. *Novel Microplastics Remediation Strategy Using High-Voltage Atmospheric Cold Plasma*: Purdue University Graduate School; 2023.
 50. Melo TFD, Rocha LC, Silva RP, Pessoa RS, Negreiros AMP, Sales Junior R, et al. Plasma–saline water interaction: a systematic review. *Materials*. 2022;15(14):4854.
 51. Liu J, Deng H, Liu Y, Xie Y. Removal of Polypropylene Microplastics by Using Air Dielectric Barrier Discharges. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2025:117273.