فصلنامه علمی-پژوهشی
بهداشت در عرصه
دوره ۱۳ شماره ۴، زمستان ۱۴۰۴، صفحات ۴۲ تا ۵۵
Journal homepage: https://journals.sbmu.ac.ir/jhf

بهینه‌سازی کارایی فرآیند پلاسمای سرد در تجزیه میکروپلاستیک پلی‌استایرن از محیط‌های آبی با روش طراحی ترکیبی مرکزی

فرزاد امیراصلانی[۱]، رویا مافی غلامی[۱*]، شهروز ساویز[۲]، امیرحسین ساری[۲]

[۱] گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران.

[۲] گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری‌های همگرا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

مقاله پژوهشی

چکیده

زمینه و اهداف: میکروپلاستیک‌ها به عنوان آلاینده‌های نو ظهور، تهدیدی جدی برای اکوسیستم‌های آبی محسوب می‌شوند. این پژوهش با هدف بررسی کارایی سیستم پلاسمای سرد اتمسفری در تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن از محیط‌های آبی انجام شد.

مواد و روش‌ها: آزمایش‌ها در یک راکتور استوانه‌ای نیمه منقطع (ولتاژ تا ۵۰ کیلو ولت، فرکانس ۱ تا ۵۰ کیلوهرتز) اجرا گردید. با استفاده از روش سطح پاسخ (طراحی ترکیبی مرکزی)، اثر متغیرهای زمان واکنش، ولتاژ، نرخ جریان هوا، غلظت اولیه و pH بر راندمان تخریب بهینه‌سازی شد. سنجش میکروپلاستیک‌ها از طریق شمارش میکروسکوپی صورت گرفت. همچنین سینتیک واکنش، نقش رباینده‌های رادیکال، تأثیر عوامل مداخله‌گر یونی و تغییرات COD و TOC در شرایط بهینه مورد تحلیل قرار گرفت. پژوهش با رعایت کامل پروتکل‌های اخلاقی انجام شد.

یافته‌ها: مدل درجه دوم ارائه شده دارای توان پیش‌بینی بالایی بود ($P<0.0001$). بیشترین راندمان حذف (۷۷/۷ درصد) در زمان ۵۲ دقیقه، ولتاژ ۳۰ کیلو ولت، نرخ جریان ۱۴ لیتر بر دقیقه، pH برابر ۶/۹ و غلظت اولیه ۵۰۹ عدد در لیتر حاصل شد. بررسی‌های مکانیسمی نشان داد رادیکال هیدروکسیل نقش اصلی و رادیکال سوپراکساید سهم ثانویه را در تخریب اکسیداتیو دارند. سینتیک فرایند از مدل درجه اول پیروی کرد. اثر کاتیون‌ها و آنیون‌ها بر گونه‌های فعال تأیید شد. مقادیر انرژی مصرفی (EEC و EEC_m) به ترتیب ۲۵۲/۱ و ۱۵۳/۴ کیلو وات ساعت بر گرم تعیین گردید که بیانگر بهره‌وری انرژی مطلوب سیستم است.

نتیجه‌گیری: فناوری پلاسمای سرد اتمسفری به عنوان یک فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، گزینه‌ای کارآمد، اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای حذف میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن از منابع آبی است.

کلید واژه‌ها: فرایند پلاسمای سرد اتمسفری؛ میکروپلاستیک؛ پلی‌استایرن، بهینه‌سازی؛ طراحی ترکیبی مرکزی؛ محیط‌های آبی.

Please cite this article as: Amiraslani F, Mafigholami R, Saviz Sh, Sari AH. Optimization of atmospheric cold plasma process for degradation of polystyrene microplastics in aqueous environments using central composite design. Journal of Health in the Field 2025; 13(4):42-55. https://doi.org/10.22037/jhf.v13i4.50927

***نویسنده مسئول:** گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، تهران، ایران.

Email: r.mafigholami@wtiau.ac.ir

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۴/۰۸/۲۹

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۴۰۵/۰۳/۱۰

مقدمه

میکروپلاستیک‌ها ذرات پلاستیکی پایدار و کوچک‌تر از ۵ میلی‌متر هستند که بر اساس نوع پلیمر و شکل طبقه‌بندی شده و به دلیل سطح ویژه بالا توانایی جذب و انتقال آلاینده‌ها را دارند [۱]. میکروپلاستیک‌ها با انباشت سریع در محیط‌های مختلف، سلامت انسان را از طریق ایجاد اختلالات زیستی و انتقال آلاینده‌های سمی تحت تأثیر قرار می‌دهند [۲]. پلی‌استایرن (Polystyrene-PS) با فرمول شیمیایی $(C_8H_8)_n$، به دلیل ویژگی‌هایی مانند سبکی، شفافیت، سختی و قابلیت شکل‌دهی آسان، در صنایع مختلف مورد استفاده گسترده قرار می‌گیرد. سالانه میلیون‌ها تن پلی‌استایرن در سراسر جهان تولید می‌شود و کاربردهای متنوعی از جمله تولید مواد بسته‌بندی، ظروف یک بار مصرف، پنل‌های عایق حرارتی و تجهیزات پزشکی دارد [۳]. میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن به دلیل پایداری بالا و تجزیه‌پذیری بسیار کم در محیط تجمع یافته و با جذب آلاینده‌های آب‌گریز، خطری جدی برای اکوسیستم‌ها و سلامت انسان ایجاد می‌کنند [۴]. از این رو، توسعه و به کارگیری راهبردهای مؤثر برای حذف میکروپلاستیک‌ها، نقش حیاتی در حفاظت از محیط زیست و ارتقای کیفیت منابع آبی ایفا می‌کند [۵]. اگرچه این روش‌های متداول تا حدی مؤثر هستند، اما معمولاً با محدودیت‌هایی نظیر حذف ناقص، مصرف بالای انرژی و تولید پسماندهای ثانویه مواجه‌اند [۶،۷]. به منظور غلبه بر این چالش‌ها، فناوری‌های نوین و پیشرفته‌ای توسعه یافته‌اند که از بازده، گزینش‌پذیری و پایداری زیست محیطی بیشتری برخوردارند [۸]. در میان این فناوری‌های نو ظهور، پلاسما سرد (Cold Plasma Technology:CPT) به دلیل توانایی آن در تولید گونه‌های واکنش‌پذیر، تابش فرابنفش و الکترون‌های پر انرژی موضعی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این فرآیند می‌تواند پلیمرهای میکروپلاستیکی را بدون نیاز به استفاده از مواد شیمیایی خطرناک، به صورت مؤثر تجزیه کند. ویژگی‌های منحصر به فرد پلاسما سرد، از جمله سرعت بالای واکنش‌ها، عملکرد غیرگرمایی و قابلیت مقیاس‌پذیری، آن را به روشی نویدبخش برای تجزیه انواع مختلف میکروپلاستیک‌ها تبدیل کرده است. در نتیجه، استفاده از این فناوری می‌تواند به بهبود کیفیت آب و حفاظت بیشتر از محیط‌زیست کمک نماید [۹،۱۰]. با وجود افزایش نگرانی‌ها درباره آلودگی ناشی از میکروپلاستیک‌ها، هنوز پژوهش‌های محدودی بر حذف این ذرات و توسعه روش‌های کارآمد برای تجزیه آنها متمرکز شده‌اند. بسیاری از فناوری‌های متداول مورد استفاده برای حذف آلاینده‌ها توانایی تخریب کامل این مواد را ندارند؛ این موضوع به ویژه در مورد پلیمرهای مقاومی مانند پلی‌استایرن برجسته‌تر است، زیرا پایداری بالای آنها سبب می‌شود مقادیر قابل توجهی از این آلاینده‌ها در محیط‌های آبی باقی بماند. در این مطالعه، رویکردی نوآورانه با بهره‌گیری از فناوری پلاسمای سرد برای تجزیه مؤثر میکروپلاستیک‌های معرفی شده است.

مواد و روش‌ها

در این مطالعه، ابتدا میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن با اندازه مشخص آماده‌سازی و در یک سوسپانسیون یکنواخت در آب دی‌یونیزه پراکنده شدند. سپس این سوسپانسیون در یک راکتور پلاسمای سرد اتمسفری از نوع تخلیه سد دی‌الکتریک تحت شرایط عملیاتی مختلف شامل زمان واکنش، مقدار میکروپلاستیک، ولتاژ، دبی هوا و pH تیمار شد. برای بررسی اثر متغیرهای فرایندی و بهینه‌سازی شرایط، از طراحی مرکب مرکزی و تحلیل آماری ANOVA استفاده گردید. میزان کاهش میکروپلاستیک‌ها با شمارش میکروسکوپی و تحلیل تصویری ImageJ ارزیابی شد.

مواد مصرفی

پلی‌استایرن (چگالی برابر با ۱/۰۵ گرم بر سانتی متر مکعب و شماره CAS: ۶-۵۳-۹۰۰۳)، سدیم هیدروکسید(NaOH ، شماره CAS : ۲-۷۳-۱۳۱۰)، اسید سولفوریک (H_2SO_4، شماره CAS : ۹-۹۳-۷۶۶۴)، اسید کلریدریک (HCl ، شماره CAS: ۰-۰۱-۷۶۴۷)، اتانول (C_2H_5OH، شماره CAS :۵-۱۷-۶۴)، ترشیوبوتانول ($TBA,(CH_3)_3COH$، شماره CAS :۰-۶۵-۷۵)، پارا-بنزوکینون (BQ, C_6H4O_2)، شماره CAS : ۴-۵۱-۱۰۶)، سدیم آزید (NaN_3، شماره CAS :۸-۲۲-۲۶۶۲۸)، نیتروبنزن ($C_6H_5NO_2$)، شماره CAS : ۳-۹۵-۹۸)، سدیم کلرید(NaCl، شماره CAS : ۵-۱۴-۷۶۴۷)، پتاسیم کلرید (KCl، شماره CAS :۷-۰۹-۷۴۴۰)، سدیم سولفات (Na_2SO_4، شماره CAS :۶-۸۲-۷۷۵۷) و منیزیم کلرید ($MgCl_2$، شماره CAS : ۳-۳۰-۷۷۸۶).

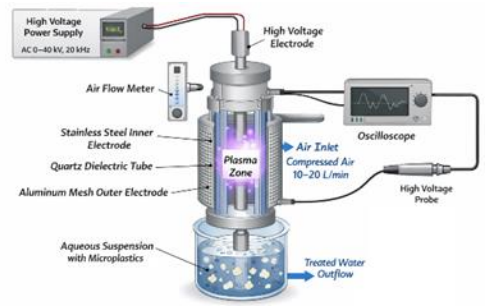
آماده‌سازی میکروپلاستیک پلی‌استایرن

پودر میکروپلاستیک پلی‌استایرن با دامنه اندازه ذرات غالب در بازه ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر، به مدت ۴۸ ساعت در آب دی‌یونیزه و همچنین محلول اسید کلریدریک ۱۰ درصد قرار داده شد. پس از پایان این مرحله، ذرات چندین مرتبه با اتانول و سپس با آب مقطر شست و شو داده شدند تا بقایای مواد شیمیایی حذف شود. در ادامه نمونه‌ها در دمای حدود ۴۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد داخل انکوباتور خشک گردیدند. در نهایت، پودرهای خشک شده از الک استاندارد با اندازه مش ۱۰۰ عبور داده شدند تا توزیع اندازه ذرات یکنواخت گردد.

پایلوت فرایند پلاسمای سرد

پایلوت مورد استفاده در این پژوهش یک راکتور استوانه‌ای از نوع تخلیه سد دی‌الکتریک (DBD) با حجم عملیاتی یک لیتر بود که به صورت نیمه منقطع بهره‌برداری شد. تولید پلاسما در این سامانه به وسیله یک مدار الکتریکی پیشرفته شامل مولد شکل موج و تقویت‌کننده ولتاژ بالا انجام گرفت. این سیستم قادر است ولتاژ متناوبی تا حدود ۵۰ کیلو ولت را در بازه فرکانسی ۱ تا ۵۰ کیلو هرتز تأمین و اعمال کند (شکل شماره ۱).

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.



شکل ۱- تصویر شماتیک از پایلوت فرایند پلاسمای سرد

Figure 1- Schematic diagram of the cold plasma process pilot

طراحی آزمایش با طراحی ترکیبی مرکزی

طراحی مراحل آزمایش، آنالیز آماری، تعیین برهمکنش‌های بین متغیرها و در نهایت بهینه‌سازی میزان تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن از طریق طراحی مرکب مرکزی انجام شد (جدول شماره ۱). تخریب میکروپلاستیک با استفاده از مدل چندجمله‌ای درجه دوم تجربی نمایش داده شد (رابطه شماره ۱) [۱۱].

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k}\beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k}\beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1}\sum_{j=i+1}^{k}\beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \qquad (۱)$$

در این رابطه، Y نشان‌دهنده درصد تخریب میکروپلاستیک‌ها پلی‌استایرن، β_0 مقدار ثابت مدل، β_i و β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب مربوط به اثرات خطی، درجه‌دوم و تعاملی بین متغیرهای مستقل هستند. نمادهای x_i و x_j بیانگر مقادیر کدگذاری شده متغیرها، k نشان‌دهنده تعداد کل عوامل مستقل و ε خطای باقیمانده یا انحراف تصادفی مدل هستند. برای استانداردسازی متغیرهایی با واحدهای متفاوت، عوامل بر اساس رابطه ۲ به یک مقدار کدگذاری‌شده تبدیل شدند [۱۲].

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta x} \qquad (۲)$$

در این رابطه، Xi متغیر کدگذاری شده، Δx اختلاف بین سطوح بالایی و پایینی و X0 مقدار حد پایین متغیر را بیان می‌کنند. ارتباط بین پاسخ (میزان تخریب میکروپلاستیک) و پارامترهای مؤثر با استفاده از آنالیز تحلیل واریانس (ANOVA) بررسی شد و مقادیر P (سطح معناداری آماری) و F (نسبت واریانس تبیین‌شده توسط مدل به واریانس ناشی از خطا) برای تعیین معناداری آماری مورد استفاده قرار گرفتند. برای ارزیابی برازش مدل از شاخص‌های ضریب تعیین (R^2) و ضریب تعیین تعدیل‌شده (R^2adj) استفاده شدند و ضریب تعیین پیش‌بینی شده ($R^2predicted$)به منظور بررسی قابلیت پیش‌بینی و اعتمادپذیری مدل در تخمین نتایج به کار گرفته شد.

جدول ۱- متغیرهای فرایند پلاسمای سرد اتمسفری و محدوده آنها

Table 1- Atmospheric cold plasma process variables and their ranges

فاکتور	نام متغیر	واحد متغیر	حداقل میزان (α-)	حداکثر میزان(α+)	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

آماده‌سازی سوسپانسیون حاوی میکروپلاستیک پلی‌استایرن

به منظور تهیه سوسپانسیونی با تعداد مشخصی از ذرات میکروپلاستیک پلی‌استایرن (ذره در هر میلی‌لیتر)، مقدار معینی از پودر آماده شده پلی‌استایرن با استفاده از ترازوی تحلیلی با دقت ۰/۱ میلی‌گرم وزن شد. سپس تعداد ذرات متناظر با جرم اندازه‌گیری‌شده با بهره‌گیری از رابطه (۳) محاسبه شد [۱۳].

$$N = \frac{m}{V\rho_p} \qquad (۳)$$

N: تعداد ذرات، m جرم نمونه (بر حسب گرم)، ρ چگالی پلیمر (بر حسب گرم بر سانتی‌متر مکعب) و V حجم متوسط هر ذره (بر حسب سانتی‌متر مکعب) است.

حجم متوسط هر ذره با فرض شکل کروی آن، مطابق رابطه ۴ محاسبه شد [۱۴].

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad (۴)$$

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

در این رابطه، r شعاع متوسط ذره (بر حسب سانتی‌متر) است. جرم محاسبه‌شده از پودر میکروپلاستیک در حجم معینی از آب دی یونیزه پراکنده شد. برای جلوگیری از تجمع ذرات، سوسپانسیون به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ کیلوهرتز پراکنده شد. در طول انجام آزمایش‌ها، سوسپانسیون با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه هم زده شد تا توزیع یکنواخت ذرات حفظ شود. برای اطمینان از دقت نتایج، غلظت واقعی ذرات با شمارش میکروسکوپی و تحلیل تصویری در نمونه‌های انتخاب شده به صورت تصادفی مورد تأیید قرار گرفتند.

روش‌های اندازه‌گیری

نمونه‌های ۱ میلی‌لیتری از سوسپانسیون یکنواخت شده روی لام‌های شیشه‌ای منتقل شد. مشاهدات میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ نوری ترکیبی (Olympus BX53) در بزرگنمایی‌های بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ برابر انجام گرفت. تعداد در چندین میدان دید انتخاب شده به صورت تصادفی شمارش شدند تا خطای نمونه‌برداری به حداقل برسد. برای افزایش دقت شمارش، حداقل پنج تکرار برای هر نمونه مورد بررسی قرار گرفت و میانگین غلظت ذرات (تعداد در میلی‌لیتر) محاسبه شد. نرم‌افزار تحلیل تصویر ImageJ (NIH, USA) برای تأیید تعداد ذرات و تعیین توزیع اندازه آنها به‌کار رفت. در چارچوب کنترل و تضمین کیفیت، نمونه‌های شاهد برای حذف آلودگی احتمالی و شمارش‌های تکراری جهت اطمینان از تکرارپذیری نتایج انجام شدند [۱۵].

کربن آلی کل (TOC) با استفاده از دستگاه Multi C/N 3100 (Analytik Jena، آلمان) و مقدار اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) بر اساس روش استاندارد C-5220 (روش بسته، روش تیتریمتریک) اندازه‌گیری شدند [۱۶]. از آنجا که ترکیبات باقیمانده و گونه‌های فعال اکسیژن می‌توانند در اندازه‌گیری COD تداخل ایجاد کنند، نمونه‌ها پیش از آزمون از طریق فیلتر غشایی PTFE با اندازه منافذ ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شدند. بازده حذف ذرات میکروپلاستیک پلی‌استایرن، COD و TOC بر اساس رابطه ۵ محاسبه شدند [۱۷].

$$\text{Efficiency removal}\,(\%)=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100 \qquad (۵)$$

C_0 و C_t به ترتیب بیانگر غلظت‌های اولیه و باقیمانده‌ی میکروپلاستیک پلی‌استایرن، COD و TOC (بر حسب تعداد بر لیتر و میلی‌گرم بر لیتر) در زمان t هستند.

سینتیک واکنش

سرعت واکنش تجزیه‌ی میکروپلاستیک توسط واکنش سینتیکی درجه اول مورد بررسی قرار گرفت (رابطه ۶) [۱۸].

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)=-k_{ppa}t \qquad (۶)$$

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

تعیین تأثیر ربایندهای رادیکال‌های آزاد اکسید کننده

به منظور تعیین نقش گونه‌های واکنش‌پذیر در تخریب میکروپلاستیک، از مهارکننده‌های ویژه استفاده شد. رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) با استفاده از ترت بوتیل الکل (TBA- ۱۰ میلی مولار)، رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) با پی- بنزوکینون (BQ- ۱ میلی مولار) و واکنش‌های وابسته به پراکسید هیدروژن (H_2O_2) توسط آنزیم کاتالاز (۵ میلی مولار) مهار شدند. در هر آزمایش، مهارکننده‌ی مربوطه پنج دقیقه پیش از آغاز پلاسما به محلول آلاینده افزوده شد تا فرصت کافی برای واکنش با گونه‌های فعال فراهم گردد. تمام آزمایش‌ها در شرایط کنترل شده و یکسان انجام گرفت تا قابلیت تکرار و مقایسه‌پذیری نتایج تضمین شود. درصد مهار نسبی بر اساس رابطه‌ی ۷ محاسبه شد [۱۹].

$$\text{Inhibition}\,(\%)=\frac{\text{Efficiency}_{\text{control}}-\text{Efficiency}_{\text{scavenger}}}{\text{Efficiency}_{\text{control}}}\times 100 \qquad (۷)$$

تعیین تاثیر یون‌های معدنی

کلرید سدیم، کلرید پتاسیم، سولفات سدیم و کلرید منیزیم با غلظت ۱۰۰ میلی‌مولار در این مطالعه به عنوان آنیون‌ها و کاتیون‌های رایج در منابع آبی مورد استفاده قرار گرفتند. برای حذف اثر تغییرات pH، تمام محلول‌ها در pH برابر ۷/۲ با استفاده از بافر فسفات ۱۰ میلی‌مولار تنظیم شدند.

تحلیل مصرف انرژی

برای ارزیابی کارایی انرژی، مصرف انرژی الکتریکی بر اساس شرایط بهینه‌ی عملیاتی محاسبه شد. میزان مصرف انرژی ویژه (EEC) از رابطه‌ی ۸ تعیین گردید [۲۰].

$$\text{EEC}\left(\frac{\text{kWh}}{m^3}\right)=\frac{P\times t}{V\times 60} \qquad (۸)$$

در این رابطه،P توان ورودی کل سیستم (کیلو وات)، t زمان واکنش (دقیقه)، V حجم مایع تصفیه شده (مترمکعب) و ضریب ۶۰ برای تبدیل دقیقه به ساعت می‌باشد. همچنین، برای ارزیابی جامع‌تر کارایی انرژی، میزان مصرف انرژی ویژه بر حسب جرم آلاینده حذف شده (EEC_m) از رابطه‌ی ۹ محاسبه شد [۲۰].

$$EEC_m\left(\frac{kWh}{g}\right)=\frac{EEC\times V\times C_0\times RE}{1000} \qquad (۹)$$

در این رابطه، C_0 غلظت اولیه میکروپلاستیک پلی‌استایرن (تعداد در میلی لیتر)، RE بازده حذف (درصد) و ضریب ۱۰۰۰ برای تبدیل میلی‌گرم به گرم استفاده می‌شود.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

صحت و دقت مطالعه

به منظور تضمین صحت و دقت نتایج، مجموعه‌ای از تمهیدات کنترلی و اعتبارسنجی در این پژوهش به‌کار گرفته شد. کمی‌سازی میکروپلاستیک‌ها با شمارش میکروسکوپی همراه با تحلیل تصویری انجام شد و برای افزایش دقت شمارش، حداقل پنج تکرار برای هر نمونه مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، برای تأیید تعداد ذرات و تعیین توزیع اندازه آنها از نرم‌افزار ImageJ استفاده شد و نمونه‌های شاهد نیز برای حذف آلودگی احتمالی و اطمینان از تکرارپذیری نتایج در نظر گرفته شدند. از نظر آماده‌سازی نمونه، میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن دارای دامنه اندازه غالب ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر بودند و برای یکنواخت‌سازی توزیع اندازه، از الک استاندارد با مش ۱۰۰ عبور داده شدند. علاوه بر این، در محاسبات حجمی از فرض شکل کروی ذرات و شعاع متوسط ذره استفاده شد. برای اعتبارسنجی روش و مدل آماری، از طراحی ترکیبی مرکزی بهره گرفته شد و معناداری مدل با استفاده از تحلیل واریانس، مقادیر P و F و نیز شاخص‌های R^2، R^2 تطبیق یافته و R^2 پیش بینی شده ارزیابی گردید. در کنار شمارش ذرات، کاهش COD و TOC نیز به‌عنوان شاخص‌های تکمیلی برای ارزیابی عملکرد فرایند بررسی شد. همچنین، سینتیک واکنش با مدل شبه‌درجه‌اول، مصرف انرژی با شاخص‌های EEC و EECm، و اثر رباینده‌های رادیکال و عوامل مداخله‌گر یونی برای راستی‌آزمایی مکانیسم تخریب مورد مطالعه قرار گرفتند. این رویکرد چند لایه، پایایی، دقت و قابلیت اتکای یافته‌های مطالعه را تقویت می‌کند.

یافته‌ها

طراحی آزمایش، برازش مدل و تحلیل آماری

تحلیل آماری نتایج تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن امکان توسعه‌ی یک مدل سطح پاسخ را فراهم کرد تا شرایط بهینه‌ی فرآیند پلاسمای سرد شناسایی شود. مدل مربع دوم (Quadratic) از اعتبار آماری بسیار بالایی برخوردار بود، به طوری که مقدار P-vale مدل کمتر از ۰/۰۰۰۱ و مقادیر عدم برازش (lack-of-fit) برابر با ۰/۱۴۱ بودند که نشان‌دهنده عدم معناداری آن است. همخوانی قوی بین R^2 تعدیل‌شده برابر با ۰/۹۸۶ و R^2 پیش‌بینی‌شده برابر با ۰/۹۷۲ نشان‌دهنده‌ی استحکام و قابلیت پیش‌بینی بالای مدل است و پشتیبانی قوی برای استفاده از آن در بهینه‌سازی فرآیند فراهم می‌کند. تحلیل واریانس (جدول شماره ۲) برای ارزیابی عملکرد مدل به‌کار گرفته شد و F-value و P-value به عنوان شاخص‌های اصلی آماری برای سنجش تغییرات و کفایت مدل مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان داد که مدل از نظر آماری معنادار است، زیرا F-value بالایی دارد و P-value کمتر از ۰/۰۵ است. همچنین، آزمون فیشر نشان‌دهنده‌ی همبستگی قوی بین پاسخ‌های پیش‌بینی شده و تجربی برای تخریب میکروپلاستیک بود که مدل دوجمله‌ای را به عنوان دقیق‌ترین و قابل اعتمادترین مدل برازش داده‌ها تأیید می‌کند.

تحلیل واریانس همچنین نشان داد که مدل توسعه یافته از نظر آماری بسیار معنادار است، با F-value قابل توجه (۱۵۹) و P-value بسیار کم (۰/۰۰۰۱ >)، که نشان می‌دهد اثرات مشاهده شده ناشی از تغییرات تصادفی نیست و مدل قابل اعتماد است. مدل توانایی پیش‌بینی عالی داشته و تغییرات داده‌ها را به‌خوبی بر اساس R^2 برابر ۰/۹۹ و R^2 تطبیق یافته برابر ۰/۹۸ که استحکام مدل حتی پس از لحاظ کردن تعداد پیش‌بین‌ها را تأیید می‌کند.

تمام عوامل خطی اصلی زمان (A)، مقدار میکروپلاستیک (B)، ولتاژ (C)، نرخ جریان (D) و pH (E) تأثیر بسیار معناداری بر پاسخ دارند ($P<0/05$) که در میان آن‌ها B و A بیشترین اثرات را دارند. علاوه بر این، ترم‌های مربعی (A^2, B^2, C^2, D^2, E^2) نیز اهمیت بالایی نشان می‌دهند که تأثیرات غیرخطی قابل توجهی در دامنه آزمایشی را نشان می‌دهد و وجود شرایط بهینه عملکردی را پیشنهاد می‌کند. اثر تعامل بین متغیرها نیز برجسته است که نشان می‌دهد اثر یک عامل اغلب به سطح عامل دیگر وابسته است و تعامل‌های هم‌افزا یا مقابله‌ای را آشکار می‌سازد. کفایت مدل همچنین توسط آزمون lack-of-fit غیرمعنادار (P= ۰/۱۴۱ و F= ۳/۹۷) تأیید شد که نشان می‌دهد مدل داده‌های تجربی را بدون تغییرات توضیح داده نشده به خوبی توصیف می‌کند. در نتیجه، مدل پیشنهادی از نظر آماری قوی و مناسب بوده و برای بهینه‌سازی فرآیند و طراحی فضای آزمایش در تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن با استفاده از فرایند پلاسمای سرد کاملاً مناسب است.

معادله چندجمله‌ای که درصد تخریب میکروپلاستیک را با استفاده از عوامل کدگذاری شده توصیف می‌کند، به صورت رابطه ۱۰ بر اساس معادله رابطه ۱ ارائه شد.

(۱۰)

$$\text{تخریب پلی استایرن (درصد)} = 81.7 + 2.6\times A - 5.5\times B - 0.95\times C - 0.8\times D - 0.69\times E + 0.72\times AB + 0.63\times AE - 0.57\times BD - 0.3\times BE + 0.43\times CE - 2.5\times A^2 - 1.5\times B^2 - 2.58\times C^2 - 2.58\times D^2 - 2.06\times E^2$$

بهینه‌سازی مدل و تعیین مقادیر بهینه متغیرها در فرآیند پلاسمای سرد برای تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن با استفاده از تابع دوجمله‌ای انجام شد. نرم‌افزار دیزاین اکسپرت شرایط عملیاتی بهینه برای هر پارامتر را همراه با پاسخ‌های متناظر و اهمیت نسبی آن‌ها تعیین کرد. تمامی متغیرها در محدوده‌های مشخص‌شده توسط طراحی آزمایش تنظیم شدند. بر اساس معادله (۱۰) راندمان تخریب محاسباتی میکروپلاستیک حدود ۸۵/۱ درصد برآورد شد. تحت شرایط آزمایشگاهی، راندمان حذف واقعی ۷۷/۷ درصد به دست آمد که مربوط به غلظت اولیه میکروپلاستیک برابر ۵۰۹ عدد در لیتر، pH تقریبی ۶/۹

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

زمان واکنش ۵۲ دقیقه، ولتاژ ۳۰ کیلو ولت و نرخ جریان ۱۴ لیتر در دقیقه بود.

جدول ۲- تحلیل واریانس ارزیابی عملکرد مدل
Table 2- Analysis of variance (ANOVA) for model performance evaluation

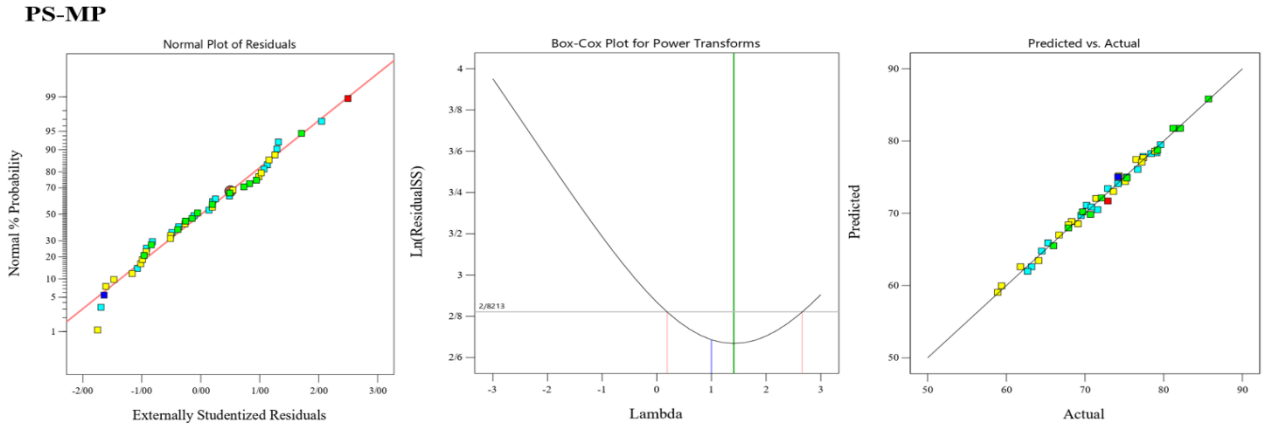
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدارF	مقدارp	نتیجه
مدل	۱۸۶۵/۸۴	۲۰	۹۳/۲۹	۱۵۹	< ۰/۰۰۰۱	معنی‌دار
A-زمان	۲۹۰/۵۲	۱	۲۹۰/۵۲	۴۹۲/۱۳	< ۰/۰۰۰۱	
B-میکروپلاستیک	۱۰۳۴/۲۹	۱	۱۰۳۴/۲۹	۱۷۶۲/۷۴	< ۰/۰۰۰۱	
C-ولتاژ	۰/۳۶۱	۱	۰/۳۶۱	۰/۶۱۵۳	۰/۰۴	
D-دبی	۲۷/۸۹	۱	۲۷/۸۹	۴۷/۵۳	< ۰/۰۰۰۱	
E-pH	۱۹/۳۲	۱	۱۹/۳۲	۳۲/۹۳	< ۰/۰۰۰۱	
AB	۱۶/۸۲	۱	۱۶/۸۲	۲۸/۶۷	< ۰/۰۰۰۱	
AC	۰/۵۵۱۲	۱	۰/۵۵۱۲	۰/۹۳۹۵	۰/۳۴۱۷	
AD	۰/۰۸	۱	۰/۰۸	۰/۱۳۶۳	۰/۷۱۵۱	
AE	۱۲/۷۵	۱	۱۲/۷۵	۲۱/۷۳	< ۰/۰۰۰۱	
BC	۰/۰۱۱۳	۱	۰/۰۱۱۳	۰/۰۱۹۲	۰/۸۹۱	
BD	۴/۸۱	۱	۴/۸۱	۸/۱۹	۰/۰۰۸۴	
BE	۳/۲۵	۱	۳/۲۵	۵/۵۴	۰/۰۲۶۷	
CD	۰/۱۵۱۳	۱	۰/۱۵۱۳	۰/۲۵۷۸	۰/۶۱۶۱	
CE	۶/۱۳	۱	۶/۱۳	۱۰/۴۴	۰/۰۰۳۴	
DE	۰/۴۵۱۳	۱	۰/۴۵۱۳	۰/۷۶۹۱	۰/۳۸۸۹	
A^2	۱۲۲/۱۹	۱	۱۲۲/۱۹	۲۰۸/۲۵	< ۰/۰۰۰۱	
B^2	۶۴/۴۲	۱	۶۴/۴۲	۱۰۹/۷۸	< ۰/۰۰۰۱	
C^2	۲۳۹/۱۵	۱	۲۳۹/۱۵	۴۰۷/۵۹	< ۰/۰۰۰۱	
D^2	۱۲۲/۱۹	۱	۱۲۲/۱۹	۲۰۸/۲۵	< ۰/۰۰۰۱	
E^2	۱۱۷/۸۷	۱	۱۱۷/۸۷	۲۰۰/۸۸	< ۰/۰۰۰۱	
باقیمانده	۱۴/۶۷	۲۵	۰/۵۸۶۸			
عدم برازش	۱۴/۱۸	۲۲	۰/۶۴۴۶	۳/۹۷	۰/۱۴۱	معنی‌دار نیست
خطای خالص	۰/۴۸۷۵	۳	۰/۱۶۲۵			
مجموع کل	۱۸۸۰/۵۱	۴۵				

کفایت مدل و اعتبارسنجی آماری

ارزیابی آماری مدل دوجمله‌ای توسعه یافته برای تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن در محیط آبی با استفاده از فرایند پلاسمای سرد از طریق نمودارهای تشخیصی انجام شد (شکل شماره ۲). نمودار احتمال نرمال مربوط به باقیمانده‌های استانداردشده نشان داد که اغلب نقاط در امتداد خط مرجع قرار گرفته‌اند و تنها در بخش‌های انتهایی نمودار انحرافات جزئی مشاهده می‌شود. این الگوی توزیع بیانگر آن است که باقیمانده‌ها از توزیع نرمال تبعیت می‌کنند. در نتیجه، یکی از مفروضات اساسی در تحلیل رگرسیون برقرار بوده و انحراف قابل توجهی از نرمال بودن داده‌ها که بتواند اعتبار مدل را تحت تأثیر قرار دهد، مشاهده نگردید. نمودار Box- Cox، روندی کاهشی در لگاریتم طبیعی مجموع مربعات باقیمانده‌ها را با افزایش پارامتر λ نشان داد و حداقل مقدار آن در حدود $\lambda \approx 3/2$ مشاهده شد. خط سبز عمودی در $\lambda = 1$ (نمایانگر مدل بدون تبدیل) خارج از بازه اطمینان ۹۵ درصد (محدود شده با خطوط قرمز) برای λ بهینه قرار گرفت که این موضوع نشان می‌دهد اعمال یک تبدیل توانی (مانندy^3) می‌تواند با تثبیت واریانس، برازش مدل را بهبود بخشد. نمودارهای پیش‌بینی شده در مقابل واقعی

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

نیز یک رابطه خطی قوی را نشان دادند، به طوری‌که نقاط داده به صورت فشرده در اطراف خط مرجع ۴۵ درجه قرار گرفتند. این الگو بیانگر دقت بالای پیش‌بینی، حداقل سوگیری و نبود خطاهای سیستماتیک یا نقاط پرت مؤثر است و توان مدل را در پیش‌بینی قابل اعتماد حذف میکروپلاستیک تحت شرایط مختلف فرایند پلاسمای سرد تأیید می‌کند.



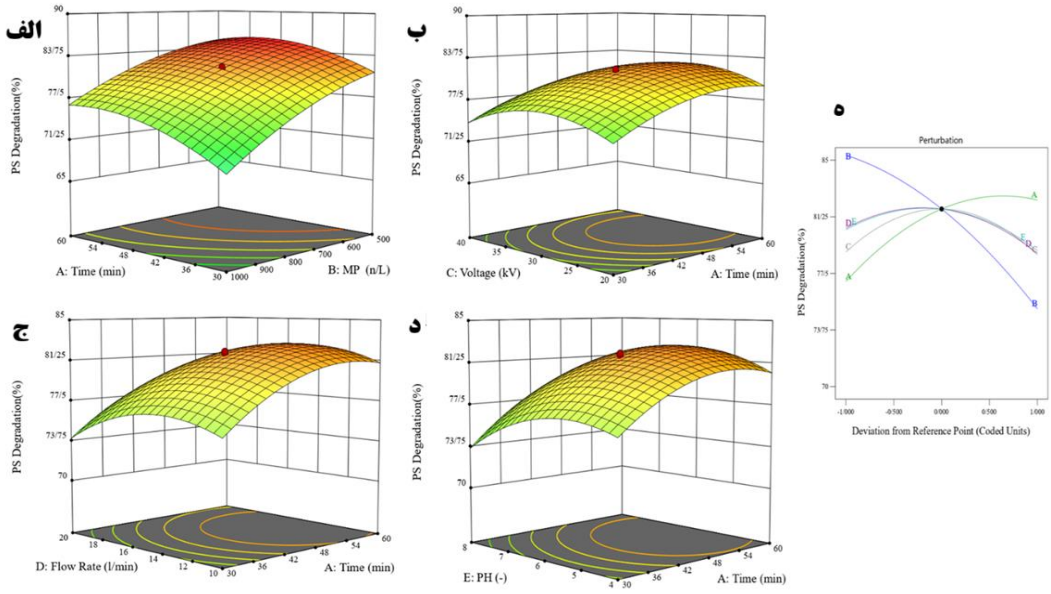
شکل ۲- ارزیابی آماری مدل توسعه یافته

Figure 2- Statistical evaluation of the developed model

تعیین تاثیر متغیرهای فرایند پلاسما سرد بر تجزیه میکروپلاستیک پلی‌استایرن

در شکل ۳- الف، درصد تخریب بر حسب زمان واکنش و غلظت میکروپلاستیک پلی‌استایرن نشان داده شده است. سطح نمودار در غلظت‌های پایین‌تر (حدود ۵۰۰ ذره در لیتر) و زمان‌های طولانی‌تر (۵۰ تا ۶۰ دقیقه) به‌سرعت افزایش یافته و به حداکثر حدود ۸۳/۷۵ درصد می‌رسد. با افزایش غلظت میکروپلاستیک به بیش از ۶۰۰ ذره در لیتر، راندمان به طور قابل توجهی حتی در زمان‌های طولانی کاهش می‌یابد که بیانگر اشباع شدن فرایند یا محدودیت در دسترسی گونه‌های واکنشی است. در شکل ۳- ب، تخریب بر اساس متغیرهای زمان واکنش و ولتاژ نشان داده شده است. سطح نمودار در بازه ۳۰ تا ۳۵ کیلو ولت به بیشینه می‌رسد. افزایش ولتاژ (بیش از ۳۵ کیلو ولت) موجب افزایش تجزیه در زمان‌های کوتاه‌تر می‌شود، زیرا انرژی ورودی بیشتر، تولید گونه‌های واکنشی را تقویت می‌کند. با این حال، در ولتاژهای خیلی بالا یا زمان‌های طولانی، راندمان به حالت پایدار یا حتی اندکی کاهش می‌یابد که احتمالاً ناشی از کاهش بازده انرژی یا تشکیل محصولات جانبی است. در شکل ۳- ج، کارایی تخریب بر حسب زمان واکنش و میزان جریان هوای ورودی نشان داده شده است. بیشترین راندمان در جریان‌های متوسط (۱۴ تا ۱۶ لیتر بر دقیقه) و زمان‌های طولانی‌تر (۴۵ تا ۶۰ دقیقه) به دست آمده است. دبی‌های پایین‌تر از ۱۲ لیتر بر دقیقه منجر به اختلاط ضعیف و انتقال جرم ناکافی می‌شوند، در حالی که دبی‌های بالاتر از ۱۸ لیتر بر دقیقه زمان تماس کوتاه‌تر و در نتیجه کاهش کارایی را به همراه دارند. شکل گنبدی نمودار نشان‌دهنده وجود نقطه تعادل هیدرودینامیکی بهینه است. در شکل ۳-د، کارایی تخریب بر حسب زمان واکنش و pH نمایش داده شده است. سطح نمودار در شرایط تقریباً خنثی (pH بین ۶ تا ۷) به حداکثر مقدار می‌رسد. در pH اسیدی و بازی، راندمان به‌شدت کاهش یافته و کمترین مقادیر در نقاط حدی مشاهده می‌شود. این نتایج نشان می‌دهد که شرایط نزدیک به خنثی، پایداری و واکنش‌پذیری گونه‌های اکسیدکننده اصلی را تقویت می‌کند. نمودار دو بعدی ارائه شده در شکل ۳-ه، تغییرات راندمان تخریب را نسبت به نقطه مرجع برای پارامترهای زمان واکنش، غلظت میکروپلاستیک، ولتاژ اعمالی، دبی جریان و pH نمایش می‌دهد. همان طور که در نمودار مشاهده می‌شود، تمامی منحنی‌ها در نقطه مرجع با راندمانی در حدود ۸۰ درصد به یکدیگر می‌رسند. در این میان، متغیرهای A و C روندی افزایشی و شیب مثبت نشان می‌دهند که بیانگر اثر تقویت‌کننده آنها بر راندمان است؛ در حالی که متغیرهای B، D و E رفتار کاهشی یا منحنی‌شکل دارند. بیشترین اثر مثبت مربوط به متغیر A بوده و پس از آن متغیر C قرار می‌گیرد. این الگوی رفتاری نشان می‌دهد که روابط میان متغیرهای فرایندی از نوع درجه دوم بوده و هرگونه فاصله گرفتن از مقادیر بهینه سبب کاهش راندمان سیستم خواهد شد.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.



شکل ۳- نمودارهای سه بعدی مربوط به راندمان تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن 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

Figure 3- Three-dimensional response surface plots of polystyrene microplastic degradation efficiency as a function of different variables: (a) reaction time and microplastic concentration; (b) reaction time and voltage; (c) reaction time and gas flow rate; and (d) reaction time and pH

سینتیک واکنش

نتایج این بخش از پژوهش در جدول ۳ و شکل ۴ ارائه شده است. یافته‌ها بیانگر آن است که واکنش در شرایط بهینه از سرعت تقریبا مطلوبی برخوردار است. مقدار نسبتاً پایین نیمه عمر واکنش نشان می‌دهد که بخش قابل توجهی از میکروپلاستیک‌ها در مدت زمان کوتاهی دچار اکسیداسیون شده‌اند؛ موضوعی که با ماهیت سریع واکنش‌های پلاسمایی همخوانی دارد. همچنین مقادیر زمان لازم برای دستیابی به ۹۰ و ۹۹ درصد تخریب بیانگر تداوم کارایی فرایند در طول زمان است و نشان می‌دهد که روند حذف همچنان ادامه می‌یابد، هر چند در مراحل پایانی کاهش تدریجی در نرخ تخریب مشاهده می‌شود.

جدول ۳- جدول داده‌های سینتیکی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در شرایط بهینه (pH=۶/۹، ولتاژ=۳۰ کیلو ولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، زمان واکنش= ۵۵ دقیقه، غلظت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

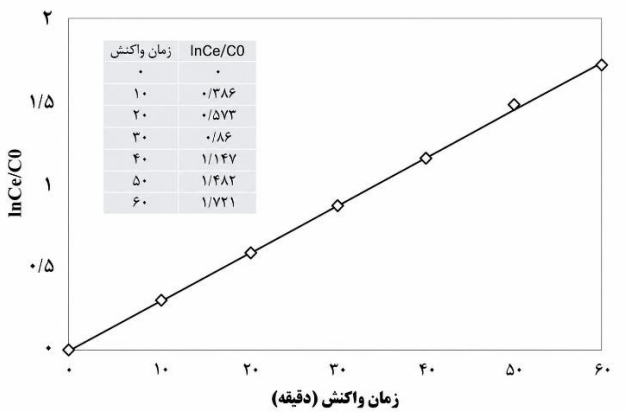
Table 3- Kinetic data of the atmospheric cold plasma process under optimal conditions (pH =6.9, voltage = 30 kV, inlet air flow rate = 14 L/min, reaction time = 55 min, and initial microplastic concentration = 500 particles/L)

پارامتر سینتیکی	واحد	مقدار
ثابت سرعت (k)	min^{-1}	۰/۰۳۱۶ ± ۰/۰۰۴۲
نیمه‌عمر ($t_{1/2}$)	min	۲۴/۳
زمان تخریب ۹۰ % (t_{90})*	min	۸۳
زمان تخریب ۹۹ % (t_{99})**	min	۱۶۴
ضریب همبستگی (R)	-	۰/۹۸۹
ضریب تبیین (R^2)	-	۰/۹۹۱
خطای استاندارد	-	۰/۰۱۹
سطح معنی‌داری (p-value)	-	<۰/۰۰۱

* زمان لازم برای حذف ۹۰ درصدی

** زمان لازم برای حذف تا ۹۹ درصد

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.



شکل ۴- نمودار سینتیک درجه اول (pH=۶/۹، ولتاژ=۳۰ کیلو ولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، زمان واکنش= ۵۵ دقیقه، غلظت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

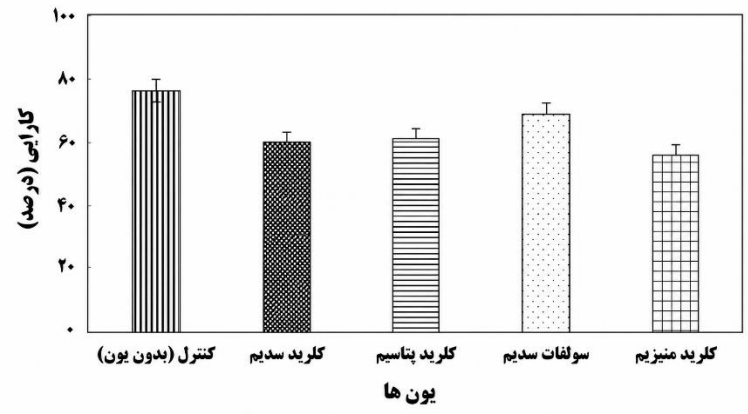
Figure 4- Pseudo-first-order kinetic plot under optimal conditions (pH =6.9, voltage =30 kV, inlet air flow rate = 14 L/min, reaction time =55 min, and initial microplastic concentration =500 particles/L)

تاثیر ربایندههای رادیکال

بیشترین کاهش راندمان با حضور ترت بوتیل الکل (از ۷۷/۳ به ۳۲/۱ درصد) مشاهده شد که حاکی از نقش اصلی رادیکال‌های هیدروکسیل در تخریب میکروپلاستیک است. پی- بنزوکینون (BQ) کاهش کمتری ایجاد کرد و کارایی فرایند به ۴۸/۶ درصد کاهش پیدا نمود که نشان‌دهنده نقش ثانویه سوپراکسید است. در حضور کاتالاز کارایی فرایند به ۵۵/۲ درصد کاهش پیدا نمود که نشان می‌دهد H_2O_2 نیز در تخریب میکروپلاستیک نقش دارد، اما کمتر از سایر رادیکال‌ها، زیرا H_2O_2 اغلب پیش‌ماده رادیکال‌های آزاد فعال است.

تاثیر یون‌های معدنی

نتایج حاصل از بررسی اثر یون‌های معدنی رایج در محیط‌های آبی بر کارایی تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن در شکل شماره ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- تاثیر حضور یون های معدنی بر کارایی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در شرایط بهینه (pH=۶/۹، ولتاژ=۳۰ کیلو ولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، زمان واکنش= ۵۵ دقیقه، غلظت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

Figure 5- Effect of inorganic ions on the efficiency of the atmospheric cold plasma process under optimal conditions (pH = 6.9, voltage = 30 kV, inlet air flow rate = 14 L/min, reaction time = 55 min, and initial microplastic concentration = 500 particles/L)

تعیین میزان انرژی مصرفی در شرایط بهینه

نتایج میزان مصرف انرژی ویژه و مصرف انرژی ویژه بر حسب جرم آلاینده حذف شده در جدول ۴ ارایه شده است. بر اساس نتایج، این میزان انرژی (۱/۵ کیلو وات ساعت بر مترمکعب)، در محدوده‌ی متعارف فرایندهای پلاسما برای تصفیه آب و تخریب ترکیبات مقاوم آلی قرار

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

دارد (معمولاً ۰/۵ تا ۵ کیلو وات ساعت بر مترمکعب بسته به نوع آلودگی).

جدول ۶- میزان انرژی مصرفی در شرایط بهینه (pH=۶/۹، ولتاژ=۳۰ کیلو ولت، جریان هوای ورودی=۱۴ لیتر در دقیقه، زمان واکنش= ۵۵ دقیقه، غلظت اولیه میکروپلاستیک=۵۰۰ ذره در لیتر)

Table 6- Energy consumption under optimal conditions (pH = 6.9, voltage = 30 kV, inlet air flow rate = 14 L/min, reaction time = 55 min, and initial microplastic concentration = 500 particles/L)

پارامتر	واحد	مقدار	کاربرد
ولتاژ کاری	کیلو ولت	۳۰	پارامتر ورودی
جریان متوسط	میلی آمپر	۷۵	پارامتر ورودی
توان مصرفی	کیلو وات	۱/۵	توان کل
زمان فرآیند	دقیقه	۵۵	زمان ماند
انرژی کل	کیلو وات ساعت بر مترمکعب	۱/۵	مقیاس صنعتی
حذف شده MP جرم	میلی گرم	۰/۳۷۲	محاسبه کارایی
انرژی ویژه	کیلو ژول بر میلی‌گرم	۲۵۲/۱	شاخص کلیدی
EEO	کیلو ژول	۱۵۳/۴	کارایی الکتریکی

بحث

نتایج تعاملات چندگانه میان متغیرها را در فرایند تخریب میکروپلاستیک را نشان می‌دهند. این فرایند از نوع اکسیداسیون پلاسمایی است که در آن، تخلیه‌های ولتاژ بالا منجر به تولید گونه‌های فعال اکسیژن مانند رادیکال‌های هیدروکسیل، ازن و پراکسید هیدروژن می‌شود که در نهایت زنجیره‌های پلیمری را تخریب می‌کنند. مدل‌های درجه دوم که از سطوح گنبدی شکل نمودارها مشخص هستند، به طوری‌که بازده تخریب را می‌توان طبق رابطه (۱) مدل‌سازی کرد. نمودار در بخش ه–۳ هر شکل حساسیت متغیرها را نشان می‌دهند؛ به طوری‌که زمان واکنش (A) به عنوان قوی‌ترین عامل مثبت شناخته شده، در حالی‌که غلظت میکروپلاستیک (B) و مقادیر بیش از حد سایر متغیرها اثرات محدودکننده دارند. زمان واکنش مهم‌ترین متغیر مؤثر است و اثر مثبت خطی دارد (با بیشترین شیب در نمودار ۳–ه). کارایی تخریب از حدود ۷۰ درصد در ۳۰ دقیقه ابتدایی به بیش از ۸۰ درصد در ۶۰ دقیقه افزایش می‌یابد که ناشی از تجمع تدریجی ROS و شکستن زنجیره‌های پلیمری است. با این حال، بعد از ۵۰ دقیقه بازده افزایش چندانی ندارد که به دلیل تعادل بین تولید و مصرف رادیکال‌هاست [۲۱،۲۲]. در مطالعه‌ی Sima و همکاران، استفاده از پلاسما DBD اتمسفری برای تخریب میکروپلاستیک پلی‌استایرن منجر به بازده ۹۸/۷ درصد در ولتاژ ۲۰/۱ کیلو ولت پس از ۶۰ دقیقه شد که COx (به میزان ۹۶/۴ درصد) به عنوان محصول اصلی شناسایی گردید [۲۳]. غلظت میکروپلاستیک اثر منفی درجه دوم دارد؛ به طوری‌که تخریب در غلظت‌های پایین‌تر بیشینه است و در غلظت‌های بیش از ۸۰۰ عدد بر لیتر، به شدت کاهش می‌یابد. این موضوع در شکل‌های ۳–الف مشهود است؛ جایی‌که کارایی در غلظت پایین و زمان بالا به اوج می‌رسند. در غلظت‌های زیاد، تجمع ذرات موجب کاهش دسترسی گونه‌های فعال اکسیدکننده و محدود شدن سطح تماس می‌شود [۲۴].

ولتاژ اثر مثبت تا محدوده‌ی ۳۵–۳۰ کیلو ولت دارد؛ در این بازه، افزایش ولتاژ منجر به تقویت میدان الکتریکی، شکل‌گیری پلاسما و تولید بیشتر ROS می‌شود [۲۵]. طبق نتایج، نقطه بهینه حدود ۳۰ کیلو ولت است، اما در ولتاژهای بالاتر بخشی از انرژی در واکنش‌های غیرانتخابی یا گرما تلف می‌شود. ولتاژ و زمان واکنش دارای اثر هم‌افزایی هستند. در زمان‌های کوتاه (کمتر از ۴۰ دقیقه)، ولتاژ بالاتر برای شروع واکنش لازم است، اما در زمان‌های طولانی‌تر ولتاژ کمتر نیز کفایت می‌کند. با این حال، ولتاژ بیش از حد ممکن است منجر به تولید بیش از اندازه‌ی ازن و بازترکیب بی‌اثر آن شود. مطالعات مختلف، مقادیر متفاوتی را برای ولتاژ بهینه گزارش کرده‌اند که به نوع آلاینده، مدت واکنش، حجم راکتور و طراحی سیستم بستگی دارد. به عنوان نمونه، در مطالعه‌ی Gururani و همکاران ولتاژ ۲۰ کیلو ولت به عنوان مقدار بهینه گزارش شده است [۲۶]. میزان جریان هوای ورودی نیز رفتار درجه دومی دارد و مقدار بهینه در بازه‌ی ۱۲ تا ۱۶ لیتر در دقیقه است که بین زمان ماند و اختلاط تعادل برقرار می‌کند. در دبی‌های پایین‌تر، جریان راکد و تماس ROS با ذرات میکروپلاستیک کمتر می‌شود، درحالی‌که دبی‌های بالاتر زمان تماس را کاهش می‌دهند. در این مطالعه مقدار بهینه حدود ۱۵ لیتر در دقیقه است که نشان‌دهنده‌ی تحمل بالاتر آن نسبت به آشفتگی جریان است [۲۴،۲۶]. pH نقش بسیار مهمی در بازده تخریب دارد. حداکثر راندمان در محدوده‌ی pH خنثی (۶/۹) مشاهده می‌شود که بازده بالای ۸۵ درصد را نشان می‌دهد. در محیط اسیدی (pH<5)، پروتون‌دار شدن

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

مانع تشکیل رادیکال‌های OH می‌شود و در محیط قلیایی(pH>7.5) ، یون‌های کربنات باعث حذف این رادیکال‌ها می‌شوند. شرایط خنثی، پایداری ROS را بهبود می‌بخشد و تعادل تفکیک آب را برای انتقال مستقیم الکترون در پلاسما تسهیل می‌کند. در مقابل، محیط خنثی بهترین شرایط را برای پایداری رادیکال‌ها، کاهش واکنش‌های جانبی، افزایش طول عمر OH و بهبود پتانسیل سطحی ذرات پلیمری جهت جذب ROS فراهم می‌کند [۲۷]. این یافته‌ها نشان می‌دهند که کنترل pH در سیستم‌های پلاسما، ضروری است. در کاربردهای واقعی، استفاده از بافرها برای حفظ pH خنثی می‌تواند پایداری و بازده سیستم را افزایش دهد. مطالعات مربوط به حذف میکروپلاستیک با ازن نیز نشان داده‌اند که راندمان حذف در pH خنثی تا ۳–۲۰ درصد بیشتر از شرایط اسیدی یا بازی است. در نهایت، ترکیب فناوری پلاسما با تنظیم‌کننده‌های pH یا عوامل دکلره‌کننده می‌تواند در آینده به بهبود کارایی فرآیند و دستیابی به راندمان بالاتر از ۹۰ درصد در شرایط محیطی واقعی منجر شود.

مطالعه سینتیک واکنش‌های شیمیایی، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا شناخت رفتار زمانی واکنش، مکانیسم تخریب آلاینده و کارایی تولید گونه‌های فعال را ممکن می‌سازد. تحلیل سینتیکی نه تنها به درک سرعت و مسیر واکنش کمک می‌کند، بلکه برای طراحی راکتور، تعیین زمان ماند بهینه، مقیاس‌پذیری و پیش‌بینی بازده فرآیند نیز ضروری است. در اغلب مطالعات پلاسما، مدل سینتیکی درجه اول به عنوان ساده‌ترین و در عین حال مناسب‌ترین مدل مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا تخریب آلاینده‌ها معمولاً تحت غلظت‌های پایین انجام می‌شود و غلظت گونه‌های اکسیدکننده در مقایسه با آلاینده بسیار زیاد و تقریباً ثابت است؛ در نتیجه سرعت واکنش متناسب با غلظت آلاینده بوده و از رابطه ۶ تبعیت می‌کند [۲۸]. علاوه بر این، پایداری نسبی ROS و عدم امکان اندازه‌گیری مستقیم آنها، استفاده از مدل‌های پیچیده‌تر (مانند درجه دوم یا مدل‌های چند مرحله‌ای) را دشوار می‌سازد.

از این رو، مدل درجه اول به عنوان رویکردی کارآمد برای توصیف رفتار تجربی و محاسبه ثابت سرعت واکنش در مطالعات پلاسمای سرد انتخاب می‌شود [۲۹،۳۰]. بر اساس نتایج به دست آمده، حضور یون‌های معدنی مختلف می‌تواند تأثیرات پیچیده و در برخی موارد متضادی بر کارایی فرایند پلاسمای سرد اتمسفری در تخریب میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن داشته باشد. افزایش میزان شوری و سختی یونی منجر به کاهش پتانسیل زتا و خنثی شدن بار الکتریکی سطح ذرات می‌شود که در پی آن تمایل ذرات به تجمع و فلوکولاسیون بیشتر می‌گردد. این پدیده موجب کاهش سطح تماس مؤثر میان میکروپلاستیک‌ها و گونه‌های فعال رادیکالی شده و در نتیجه، فرآیند اکسیداسیون سطحی و تخریب نهایی پلی‌استایرن با راندمان پایین‌تری انجام می‌گیرد. [۳۲]. همچنین در تعاملات پلاسمای– آب، آنیون کلر نقش پیچیده‌ای ایفا می‌کند. از یک سو کلراید می‌تواند به عنوان اسکاونجر رادیکال هیدروکسیل عمل کند و بنابر این بازده اکسیداسیون را کاهش دهد؛ از سوی دیگر، تحت شرایط خاص کلر فعال شده (HOCl، Cl•، Cl_2) تولید می‌شود که خود می‌تواند مسیرهای اکسیداسیونی یا کلرینه‌سازی متفاوتی فراهم کند [۳۳]. در نهایت کاتیون‌های دوظرفیتی مانند Mg^{2+} اثرات تقویت‌کننده در تجمع و تثبیت فلوکولاسیون الکترواستاتیک دارند و می‌توانند انتقال جرم واکنش‌پذیر به سطح آلاینده را محدود سازند؛ همچنین یون سولفات با افزایش ظرفیت الکترولیتی محیط، طول عمر و مسیرهای خوردگی شیمیایی گونه‌های رادیکالی را تغییر می‌دهد که می‌تواند به‌صورت موزاییکی هم موجب کاهش و هم در موارد خاص تقویت تخریب شود [۳۴]. میزان مصرف انرژی ویژه و مصرف انرژی ویژه بر حسب جرم آلاینده به ترتیب بیانگر مقدار انرژی مصرفی برای تصفیه‌ی واحد حجم از محلول و میزان انرژی مورد نیاز برای حذف واحد جرم از آلاینده هستند و نقش کلیدی در ارزیابی اقتصادی و فنی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته دارند.

حذف جرم میکروپلاستیک برابر ۰/۳۷۲ میلی‌گرم نشان می‌دهد که در توان و مدت زمان مشخص، راندمان حذف محدود اما قابل‌قبول است، زیرا پلی استایرن از جمله پلیمرهای با پیوندهای C–C بسیار پایدار و مقاومت بالا در برابر اکسیداسیون است [۳۵]. شاخص کلیدی انرژی ویژه برابر ۲۵۲/۱ کیلو ژول بر میلی گرم بیانگر میزان انرژی مورد نیاز برای تخریب واحد جرم میکروپلاستیک است. مقدار نسبتاً بالای این شاخص نشان می‌دهد که هر چند پلاسما در ایجاد گونه‌های واکنشی فعال مؤثر است، اما بازده انرژی هنوز پایین است. از سوی دیگر، مقدار EEO برابر ۱۵۳/۴ kJ/order نشان‌دهنده‌ی کارایی الکتریکی فرآیند است. بر اساس معیارهای USEPA برای فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته، مقادیر زیر ۲۰۰ kJ/order به عنوان عملکرد مطلوب و اقتصادی تلقی می‌شوند، بنابر این فرآیند حاضر در محدوده‌ی قابل قبول و نسبتاً بهینه قرار دارد [۳۶].

نتیجه‌گیری

فرآیند پلاسمای سرد به دلیل تولید گونه‌های واکنش‌پذیر مانند رادیکال‌های هیدروکسیل، سوپراکسید، ازن و گونه‌های برانگیخته، یکی از روش‌های پیشرفته و نوین اکسیداسیون محسوب می‌شود که توانایی تخریب مؤثر آلاینده‌های مقاوم را دارد. تحلیل آماری مدل‌های درجه دوم حاصل از داده‌های تجربی نشان داد که مدل توسعه یافته دارای دقت و قابلیت پیش‌بینی بالایی است. مقادیر R^2 تعدیل شده و پیش‌بینی شده نزدیک به هم، و مقدار بسیار پایین، حاکی از برازش مناسب مدل و اعتبار بالای نتایج بود. از میان متغیرهای مورد بررسی، زمان واکنش و ولتاژ بیشترین اثر مثبت را بر راندمان تخریب داشتند. کارایی فرآیند در زمان‌های طولانی‌تر و در غلظت‌های پایین آلاینده (حدود ۵۰۰ n/L)

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

به حداکثر می‌رسد و راندمان واقعی فرآیند در شرایط بهینه ۷۷/۷ درصد اندازه‌گیری شد. ولتاژ اعمالی حدود ۳۰ کیلو ولت نقش تعیین‌کننده‌ای در تحریک مولکول‌های گاز و تولید گونه‌های رادیکالی داشت که منجر به تخریب زنجیره‌های پلیمری پلی‌استایرن می‌شود. نرخ جریان بهینه حدود ۱۴ لیتر در دقیقه شناسایی شد؛ به طوری‌که افزایش بیش از حد آن، زمان تماس پلاسما با آلاینده را کاهش داده و راندمان را محدود می‌کند. نتایج بررسی اثر pH نشان داد که ناحیه‌ی خنثی (۶/۹) بیشترین کارایی را دارد، زیرا در این محدوده، پایداری و طول عمر گونه‌های فعال رادیکالی در محلول حفظ می‌شود. محیط‌های اسیدی و قلیایی شدید موجب کاهش فعالیت اکسیدکننده‌ها، بازترکیب گونه‌های واکنش‌پذیر و در نتیجه کاهش راندمان می‌شوند. سینتیک واکنش، از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند (R^2=۰/۹۹۱). رادیکال‌های هیدروکسیل بیشترین سهم را در فرآیند تخریب دارند، در حالی که سوپراکساید نقش مکمل و تقویتی ایفا می‌کنند. مهار واکنش‌های وابسته به H_2O_2 نیز کاهش محدودی در راندمان ایجاد کرد که بیانگر نقش ثانویه این مسیر است. این یافته‌ها تأیید می‌کنند که اکسیداسیون مستقیم توسط رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر، مسیر غالب در تجزیه پلی‌استایرن در این فرایند است. همچنین اثر یون‌های معدنی متداول از جمله Na^+ ، K^+، Mg^{2+} و SO_4^{2-}مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که حضور این یون‌ها بسته به نوع و بار الکتریکی می‌تواند باعث تضعیف یا تقویت تخریب میکروپلاستیک شود. یون‌های چندظرفیتی مانند Mg^{2+} تمایل به مهار نسبی فرآیند دارند، در حالی که آنیون‌های پایدار مانند سولفات اثر کمتری بر کارایی دارند. از نظر انرژی، محاسبات انجام‌شده نشان داد که مصرف انرژی ویژه برابر با ۲۵۲/۱ کیلوژول بر میلی گرم و مصرف انرژی ویژه بر حسب جرم آلاینده حذف شده برابر با ۱۵۳/۴ کیلوژول بر جرم واحد است. این مقادیر نشان‌دهنده‌ی بهره‌وری بالا و اقتصادی بودن فرآیند پلاسمای سرد در حذف میکروپلاستیک‌ها است. به طور کلی، نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که فناوری پلاسمای سرد اتمسفری می‌تواند به عنوان روشی کارآمد، سبز و سازگار با محیط‌زیست برای تجزیه میکروپلاستیک‌های پلی‌استایرن در محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد. قابلیت تنظیم شرایط عملیاتی، عدم وابستگی به مواد شیمیایی کمکی، تولید درجا گونه‌های فعال و همچنین مصرف نسبتاً پایین انرژی از مهم‌ترین مزایای این سامانه به‌شمار می‌روند. یافته‌های حاصل از این پژوهش می‌تواند مبنایی برای طراحی و توسعه سامانه‌های پلاسمایی در مقیاس صنعتی با هدف تصفیه منابع آبی آلوده به میکروپلاستیک‌ها فراهم آورد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه با عنوان بهینه‌سازی کارایی فرآیند پلاسمای سرد در تجزیه میکروپلاستیک پلی استایرن از محیط‌های آبی با روش طراحی ترکیبی مرکزی و کد ۱۶۲۸۴۸۱۴۰ دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب، بدین وسیله صمیمانه از حمایت‌های ارزشمند دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب در اجرای این پژوهش قدردانی می‌شود.

تضاد منافع

در این مطالعه، نویسندگان هیچگونه تضاد منافعی ندارند.

تامین مالی مطالعه

مطالعه حاضر برگرفته از پایان‌نامه دکترا در دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب است.

ملاحظات اخلاقی

این مطالعه ملاحظات اخلاقی ندارد و برگرفته از پایان‌نامه دکترا در دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران غرب با کد ۱۶۲۸۴۸۱۴۰ است.

مشارکت نویسندگان

ایده و طراحی مطالعه: رویا مافی غلامی، فرزاد امیراصلانی
جمع آوری داده‌ها: فرزاد امیراصلانی
تحلیل و تفسیر داده‌ها: رویا مافی غلامی، شهروز ساویز
نگارش پیش نویس مقاله: فرزاد امیراصلانی
بازبینی انتقادی مقاله از نظر محتوای علمی: رویا مافی غلامی، امیر حسین ساری، شهروز ساویز

استفاده از هوش مصنوعی

در تدوین مقاله برای ویرایش یک تصویر جهت بهبود وضوح از هوش مصنوعی (Chat GPT) استفاده شده است.

References

1-Ghobish SA. Motti CA, Bissember AC, Vamvounis G. Microplastics in the marine environment: Challenges and the shift towards sustainable plastics and plasticizers. Journal of Hazardous Materials 2025; 491:137945. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2025.137945.

2- Akbari A, Jaafari J. The effects of microplastic pollution on marine organisms and its impact on human health: a review. Caspian Journal of Health Research 2025; 10(1):21–36.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

3- Xu Z, Sun D, Xu J, Yang R, Russell JD, Liu G. Progress and challenges in polystyrene recycling and upcycling. ChemSusChem 2024; 17(17):e202400474. Doi: 10.1002/cssc.202400474.

4- Muthukumar J, Kandukuri VA, Chidambaram R. A critical review on various treatment, conversion, and disposal approaches of commonly used polystyrene. Polymer Bulletin 2024; 81(4):2819–45.

5- Dong D, Guo Z, Yang X, Dai Y. Comprehensive understanding of the aging and biodegradation of polystyrene-based plastics. Environmental Pollution 2024; 342:123034. Doi: 10.1016/j.envpol.2023.123034.

6- Mao Y, Hu Z, Li H, Zheng H, Yang S, Yu W, et al. Recent advances in microplastic removal from drinking water by coagulation: Removal mechanisms and influencing factors. Environmental Pollution 2024; 349:123863. Doi: 10.1016/j.envpol.2024.123863.

7- Bodzek M, Pohl A, Rosik-Dulewska C. Rosik-Dulewska, microplastics in wastewater treatment plants: Characteristics, occurrence and removal technologies. Water 2024; 16(24):3574. Doi: 10.3390/w16243574.

8 Gupta RK, Guha P, Srivastav PP. Effect of cold plasma treatment and plasma-activated water on physicochemical and structural properties of starch: A green and novel approach for environmental sustainability. Plasma Processes and Polymers 2024; 21(4):2300204. Doi: 10.1002/ppap.202300204.

9- Benalia A, Baatache O, Derbal K, Khalfaoui A, Amrouci Z, Pizzi A, et al. The use of central composite design (CCD) to optimize and model the coagulation-flocculation process using a natural coagulant: Application in jar test and semi-industrial scale. Journal of Water Process Engineering 2024; 57:104704. Doi: 10.1016/j.jwpe.2023.104704.

10- 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):7587–7605.

11- 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.

12- Kadac-Czapska K, Jutrzenka Trzebiatowska P, 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.

13- 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):25170–181.

14- 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. Doi: 10.1002/adpr.202400038.

15- Ren J, Li J, Zhen Y, Wang J, Niu Z, et al. Removal of polyvinyl chloride microplastic by dielectric barrier discharge plasma. Separation and Purification Technology 2022; 290:120832.

16- Naciri Y, Chennah A, Jaramillo-Páez C, Navío JA, Bakiz B, Taoufyq A, et al. Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over a novel Zn3 (PO_4) 2/$BiPO_4$ catalyst. Journal of Environmental Chemical Engineering 2019; 7(3):103075. Doi: 10.1016/j.jece.2019.103075.

17- 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.

18- 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. Doi: 10.3390/jcs9050197.

19- 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.

20-Mehralipour J, Akbari, H, Adibzadeh A, Akbari H. Tocilizumab degradation via photo-catalytic ozonation process from aqueous. Scientific Reports 2023; 13(1):22402. Doi: 10.1038/s41598-023-49290-z.

21- Xu L, Hou H, Farkas B, Keener KM, Garner AL, Tao B. High voltage atmospheric cold plasma modification of bovine serum albumin. LWT 2021; 149:111995. Doi: 10.1016/j.lwt.2021.111995.

22- Velasquez JA, Bao Y, Huang JY. Atmospheric cold plasma as a novel approach to remediating microplastics pollution in water. Environmental Pollution 2024; 356:124390. Doi: 10.1016/j.envpol.2024.124390.

23-Sima J, Wang J, Song J, Du X, Lou F, Zhu Y, et al. Efficient degradation of polystyrene microplastic pollutants in soil by dielectric barrier discharge plasma. Journal of Hazardous Materials 2024; 468:133754. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2024.133754.

24- Hena S, Gutierrez L, Croué JP. Croué, removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review. Journal of hazardous materials 2021; 403:124041. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124041.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

25- Karoui S, Abou Saoud W, Ghorbal A, Fourcade F, Amrane A, Assadi AA Intensification of non-thermal plasma for aqueous Ciprofloxacin degradation: Optimization study, mechanisms, and combined plasma with photocatalysis. Journal of Water Process Engineering 2022; 50:103207. Doi: 10. 1016/ j. jwpe. 2022. 103207.

26- 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.

27- Ji Y, Xu D, Wu L, Du B, Chen H, Wang T, et al. Transport of microplastics treated with dielectric barrier discharge (DBD) plasma in saturated porous media. Journal of Colloid and Interface Science 2025; 679:889–899.

28- Pankaj SK, Wan Z, Colonna W, Keener KM. Degradation kinetics of organic dyes in water by high voltage atmospheric air and modified air cold plasma. Water Science and Technology 2017; 76(3):567–74.

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. Doi: 10.1155/2021/9981738.

30- 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.

31-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):116214–226.

32- Shams M, Alam I, Chowdhury I. Aggregation and stability of nanoscale plastics in aquatic environment. Water Research 2020; 171:115401. Doi: 10. 1016 /j. watres. 2019.115401.

33- Haghighat G, Sohrabi A, Shaibani PM, Van Neste CW, Naicker S, Thundat T. The role of chloride ions in plasma-activated water treatment processes. Environmental Science: Water Research & Technology 2017; 3(1):156–168.

34- Velasquez, J., Novel Microplastics Remediation Strategy Using High-Voltage Atmospheric Cold Plasma. 2023, Purdue University Graduate School.

35- 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. Doi: 10. 3390/ ma15144854

36- Liu J, Deng H, Liu Y, Xie Y. Removal of polypropylene microplastics by using air dielectric barrier discharges. Journal of Environmental Chemical Engineering 2025; 13(4):117273. Doi: 10. 1016/ j. jece. 2025. 117273.

این کار از مجوز Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY 4.0) تبعیت می‌کند.

Journal of Behdasht dar Arseh (i.e., Health in the Field)
Shahid Beheshti University of Medical Sciences
School of Public Health and Safety
Journal homepage: https://journals.sbmu.ac.ir/jhf
Vol.13, No.4, Winter 2025

Optimization of atmospheric cold plasma process for degradation of polystyrene microplastics in aqueous environments using central composite design

Farzad Amiraslani[1], Roya Mafigholami[1]*, Shahroz Saviz[2], Amir Hossein Sari[2]

[1] Department of Environmental Science and Engineering, Wt.C. Islamic Azad University, Tehran, Iran.
[2] Department of Physics, Faculty of Science and Converging Technologies, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran.

Abstract

Background and Aims: Microplastics, as emerging contaminants, pose a serious threat to ecosystems. This study aimed to investigate the efficiency of an atmospheric cold plasma for the degradation of polystyrene microplastics from aqueous environments.

Materials and Methods: Experiments were conducted in a semi-batch cylindrical reactor equipped with an alternating-current power supply capable of delivering voltages of up to 50 kV at frequencies ranging from 1 to 50 kHz. Response surface methodology, based on a central composite design, was employed to investigate the effects of reaction time, voltage, airflow rate, initial microplastic concentration, and pH and to optimize the degradation efficiency. Microplastics were quantified by microscopic counting. In addition, reaction kinetics, the role of radical scavengers, the effects of interfering ions, and changes in COD and TOC were evaluated under the optimal conditions. The study was conducted in full compliance with applicable ethical protocols.

Results: The developed quadratic model demonstrated high predictive capability ($P< 0.0001$). A maximum removal efficiency of 77.7% was achieved at a reaction time 52 min, voltage of 30 kV, air flow rate of 14 L/min, pH of 9.6, and initial concentration of 509 particles/L. Mechanistic investigations revealed that hydroxyl radicals played the primary role, whereas superoxide radicals contributed secondarily to the oxidative degradation. The process kinetics followed a pseudo-first-order model. The effects of coexisting cations and anions on the reactive species were confirmed. The specific energy consumption values, EEC and EEC_m, were determined to be 252.1 and 153.4 kWh/g, respectively, indicating favorable energy efficiency of the system.

Conclusion: Atmospheric cold plasma technology represents an efficient, cost-effective, and environmentally friendly advanced oxidation process for removing polystyrene microplastics from water resources.

Keywords: Atmospheric Cold Plasma process; Microplastics; Polystyrene; Optimization; Central composite design; Aqueous environments.

Please cite this article as: Amiraslani F, Mafigholami R, Saviz Sh, Sari AH. Optimization of atmospheric cold plasma process for degradation of polystyrene microplastics in aqueous environments using central composite design. Journal of Health in the Field 2025; 13(4):42-55. https://doi.org/10.22037/jhf.v13i4.50927

Corresponding Author: Department of Environmental Science and Engineering, Wt.C. Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Corresponding Author: Department of Environmental Science and Engineering, Wt.C. Islamic Azad University, Tehran, Iran.
Email: r.mafigholami@wtiau.ac.ir
Received: 20 November 2025
Accepted: 31 May 2026