

تصفیه‌ی فاضلاب رنگی حاوی تارترازین با استفاده از فناوری پلاسمای سرد

مسعود خجسته (دانشجوی کارشناسی ارشد)

محمد دلنواز* (دانشیار)

گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه خوارزمی

حسن مهدیان (استاد)

مؤسسه‌ی تحقیقاتی پلاسمای، دانشکده فنی‌کار، دانشگاه خوارزمی

مهمنگی عمران شریف، (ایرانستان ۱۴۰۲)، شماره ۳، صص. ۵۹-۶۸، پژوهشی

هدف از مطالعه‌ی حاضر، ارزیابی درصد حذف رنگ تارترازین از محلول آبی با استفاده از فناوری پلاسمای سرد است. بدین منظور، پارامترهای اصلی فرایند حذف رنگ با استفاده از پلاسمای سرد شامل غلظت رنگ (۰-۴ میلی‌گرم در لیتر)، pH محلول (۹/۴-۲/۲)، ولتاژ منبع تغذیه (۱۱۰-۷۰ ولت)، زمان تصفیه (۳-۱۰ دقیقه) و فاصله‌ی الکترود تا سطح محلول رنگی به طور ثابت ۸ میلی‌متر بررسی شده‌اند. آزمایش‌ها در حجم ۱۵ میلی‌لیتر با استفاده از منبع تغذیه‌ی الکتریکی جریان متناوب (AC) برای تولید پلاسمای سرد انجام شده است. بررسی حذف رنگ نشان داد که حالت بهینه‌ی آزمایش‌ها در غلظت اولیه ۱۴ میلی‌گرم در لیتر، ولتاژ ۸۶ ولت، $pH = ۴/۱$ و زمان تابش پلاسمای ۱۸/۷ دقیقه با درصد حذف رنگ ۹۹/۷۸٪ رخ داده است که در این حالت بازده انرژی ۱۰/۸ میلی‌گرم در کیلووات ساعت بوده است. نتایج مستخرج شده از مدل سازی حاکی از تأثیر مستقیم زمان ماند و ولتاژ اولیه و تأثیر معکوس pH و غلظت اولیه‌ی رنگ صنعتی در راندمان حذف بوده است.

masoudkhojaste1374@gmail.com
dlnavaz@knu.ac.ir
mahdian@knu.ac.ir

واژگان کلیدی: پلاسمای سرد، بهینه‌سازی، تارترازین، درصد حذف رنگ، بازدهی انرژی.

۱. مقدمه

کردنده.^[۲] رنگ‌های آزو ترکیب‌های معطر پیچیده‌یی هستند که با یک یا چند گروه پیچیدگی ساختار، زیست تجزیه‌پذیری نسبتاً کمی دارند. مطالعات اخیر نشان می‌دهند که فاضلاب‌های رنگی علاوه بر داشتن آثار سنتی، احتمال بروز آلرژی، عفونت‌های چشمی و پوستی، درماتیت و سرطان را افزایش می‌دهند.^[۳] ضمناً می‌توانند آثار منفی و مخربی مانند تشکیل تری‌الاومتان‌ها، تداخل در جذب و انعکاس تابش نور خورشید از طریق کاهش شفافیت آب و ایجاد مشکل در حیات آبی‌زبان و فتوسترنز گیاهان داشته باشند.^[۴] روش‌های اصلی مورد استفاده برای تصفیه‌ی فاضلاب‌های صنعتی رنگی، شامل: تصفیه‌ی بیولوژیکی^[۵]، فیلتراسیون^[۶]، اولترافیلتراسیون^[۷]، جداسازی غشایی^[۸]، جذب سطحی^[۹]، شناورسازی^[۱۰]، انعقاد^[۱۱]، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^[۱۲] و الکترولیز^[۱۳] هستند. به سبب پایداری بالای مولکول‌های آلاینده‌های رنگی، فرایندهای فیزیکوشیمیایی کارایی نسبتاً پایینی دارند.^[۱۵] فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^[۳] به عنوان جایگزینی مناسب برای فرایندهای متدال حذف مواد رنگی پیشنهاد می‌شوند. اساس فرایند AOP بر پایه‌ی اکسیداسیون مواد آلی توسط

آلودگی آب، مهم‌ترین مسئله‌ی زیست‌محیطی پیش روی جوامع انسانی در سطح جهان است که ناشی از توسعه‌ی سریع فعالیت‌های صنعتی و افزایش جمعیت است.^[۱] فاضلاب حاوی رنگ‌ها از آلوده‌کننده‌های مهم محیط‌زیست هستند که در سلامت انسان نیز تأثیر می‌گذارد، زیرا صنایع نساجی مقادیر زیادی فاضلاب رنگی حاوی طیف متنوعی از آلاینده‌های پایدار تولید می‌کنند.^[۱۶] یکی از شناخته شده‌ترین، پرکاربردترین و متدال ترین ترکیب‌های رنگی در صنایع غذایی، دارویی و نساجی از زیرمجموعه‌ی آزو، رنگ تارترازین است. همچنین از مضرترین موادی که می‌تواند خطرستی بودن در صنایع مذکور را به همراه داشته باشد، همین رنگ تارترازین است.^[۱۷] به همین دلیل سازمان غذا و داروی ایالات متحده (FDA)^[۲] و سازمان ایمنی غذای اروپا (EFSA)^[۳]، مجوزهای استفاده از ترکیب‌های مذکور برای ارائه‌ی محصولات غذایی این برای مصرف‌کنندگان و جلوگیری از آثار نامطلوب کوتاه‌مدت و بلندمدت تنظیم

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۹/۶/۱۴۰۱، اصلاحیه ۲۱/۹/۱۴۰۱، پذیرش ۲۷/۹/۱۴۰۱.

DOI:10.24200/J30.2022.61048.3141

استاد به این مقاله:

خجسته، مسعود، دلنواز، محمد و مهدیان، حسن، ۱۴۰۲، تصفیه‌ی فاضلاب رنگی حاوی تارترازین با استفاده از فناوری پلاسمای سرد، مهندسی عمران شریف، (۲۳۹)، صص. ۵۹-۶۸.

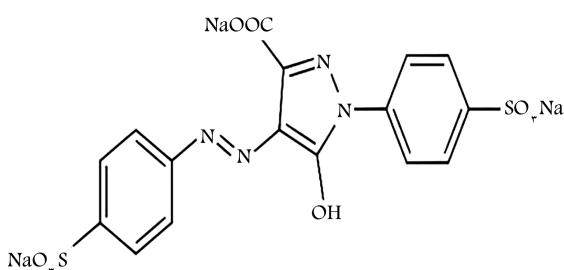
G و کنگو قرمزا و غیرآزو (کریستال بنفس و کوماسی آبی روشن) را بررسی کردند و در غلظت ۵ ppm و زمان تصفیه‌ی ۳۰ دقیقه به راندمان حذف رنگ با ولتاژ اعمال شده، برای تمامی رنگ‌ها دست یافتند. راندمان درصد حذف رنگ با ولتاژ اعمال شده، رابطه‌ی مستقیم و با غلظت اولیه‌ی رنگ، رابطه‌ی معکوس داشت و در pH‌های خشی، راندمان حذف پیشتری نسبت به محدودی اسیدی و بازی از خود نشان داد. در مطالعه‌ی مذکور، با افزایش زمان تابش، غلظت گونه‌های O_2OH و H_2O_2 به طور خطی افزایش یافته است.^[۱۰]

به منظور یافتن محدوده‌ی پارامترهای مؤثر اقداماتی از قبیل مطالعه‌ی توشتارهای مشابه و انجام پیش‌آزمایش‌ها صورت گرفت تا به درستی در نرم افزار RSM وارد شوند. همچنین به عمل عدم استفاده از گازهای مختلف، مانند: آرگون، نیتروژن و اکسیژن، فاصله‌ی الکترود‌ها برای ایجاد تخلیه‌ی الکتریکی بسیار اهمیت داشت؛ به همین دلیل، برای جلوگیری از ایجاد خطأ، فاصله‌ی الکترود‌ها در طول آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفته شده است. مطالعات انجام شده در زمینه‌ی استفاده از پلاسمای سرد برای تصفیه‌ی فاصلاب‌های رنگی و صنعتی بسیار محدود بوده است و با توجه به عدم استفاده از ماده‌ی فتوکاتالیست، استفاده از فناوری ذکر شده می‌تواند زمینه‌ی مهمی برای صنعتی سازی آن باشد. از این رو با توجه به اهمیت و گسترش کاربرد پلاسمای سرد در فرایندهای تصفیه‌ی فاصلاب صنعتی، امکان‌سنجی استفاده از فرایندهای مذکور در حذف آلانینه‌ی رنگی تارترازین از محیط آبی و به دست آوردن شرایط بهینه جهت حصول بیشینه‌ی راندمان حذف در پژوهش حاضر بررسی شده است.

از نوآوری پژوهش حاضر می‌توان به استفاده از پلاسمای سرد و بررسی اندرکنش اجزاء مختلف واکنش با استفاده از مدل RSM در حذف آلانینه‌ی رنگی اشاره کرد.

۲. مواد و روش‌ها

در پژوهش حاضر، از رنگ تارترازین با ساختار شیمیایی مطابق شکل ۱ و خصوصیات شیمیایی مطابق جدول ۱ استفاده شده است. به منظور تولید پلاسمای سرد، دو الکترود به منبع تغذیه‌ی جریان متناوب (AC) متصل شد. یک سیم مقنولی با قطر ۱۰ میلی‌متر و طول ۲۵۰ میلی‌متر به عنوان الکترود اول (الکترود ولتاژ بالا) در داخل غلاف عایقی از جنس کوارتز با طول ۲۳۰ میلی‌متر، قطر خارجی $14/2$ میلی‌متر



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگ تارترازین.

جدول ۱. مشخصات شیمیایی رنگ تارترازین.

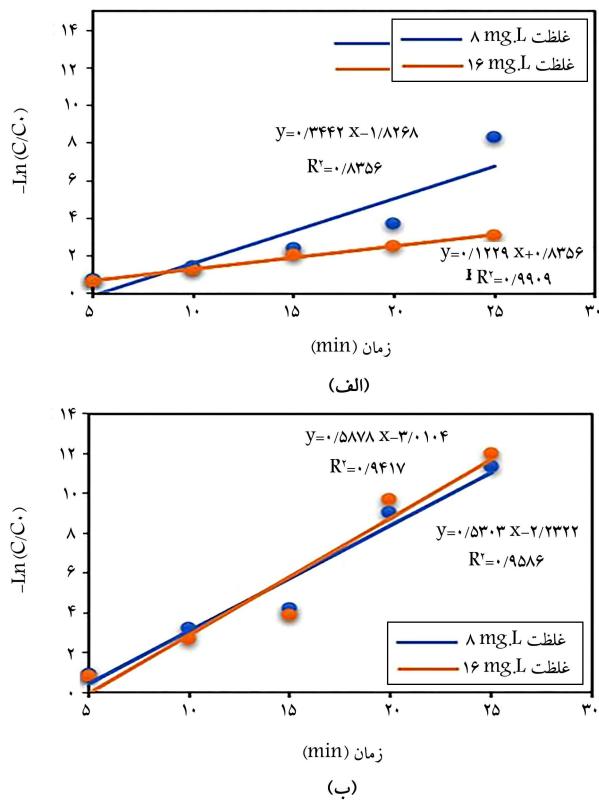
نام تجاری	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی	طول موج بیشینه
Tartrazine, FD&C yellow	$\text{C}_{16}\text{H}_{9}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$	۵۳۴/۴ gr/mol	۴۲۵ nm

تولید طیف گستردگی از انواع رادیکال‌های آزاد مانند هیدروکسیل است که باعث تخریب آلانینه‌ی اولیه به ترکیب‌های کوچک‌تر و درنهایت، تبدیل آن به آب و دی‌اسیدکردن می‌شود و ممکن است منجر به معدنی سازی کامل شوند.^[۱۵]

طیف وسیعی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در مقیاس آزمایشگاهی مطالعه شده است. به عنوان مثال، سیستم لامپ UV و پراکسیدهیدروژن برای حذف ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول رنگی راکتیو آبی توسط آبی و همکاران (۲۰۱۳)، استفاده شده و نتایج آن‌ها حاکمی از حذف کامل آلانینه در مدت زمان ۲۵ دقیقه و در pH قلیایی بوده است.^[۱۶] یکی از انواع فرایندهای AOP که در سال‌های اخیر به طور مناسبی برای تصفیه‌ی فاصلاب‌های خط‌نماک استفاده شده است، فرایند پلاسمای اتمسفر سرد (CAP)^۵ است که از دو طریق می‌تواند رادیکال‌های مؤثر در فرایند تخریب ماده‌ی آلبی را تولید کند.^[۱۷] به دلیل تولید انرژی بالا، پلاسمای خود قادر به تولید انواع رادیکال است. علاوه بر این، در سطح تماس پلاسما با آب، یون‌های فعال و رادیکال‌هایی از جمله OH، الکترون‌های پرانرژی و فوتون‌های فرابنفش تولید می‌شوند که همگی می‌توانند به تخریب و اکسیداسیون مولکول‌های آلبی و مواد خط‌نماک موجود در آب کمک کنند. همچنین روش اخیر (CAP)، به عنوان یک روش اصلاحی مطلوب به دلیل نیاز به انرژی کم یک فرایند سازگار با محیط‌زیست است.^[۱۵, ۱۳]

گارسیا^۶ و همکاران (۲۰۱۷)، برای حذف رنگ متیلن بلو در محلول آبی با استفاده از جت پلاسمای سرد در فشار اتمسفر مطالعه‌ی انجام داده‌اند که منجر به حذف رنگ متیلن آبی شده است. ایشان از گاز آرگون به عنوان گاز مصرفی استفاده کردند و دریافتند که با افزایش سرعت جریان ورودی گاز آرگون، سرعت تخریب رنگ افزایش می‌باشد.^[۱۷] عبدالفتاح (۲۰۱۹)^۷، جت پلاسمای در فشار اتمسفر با ورودی گاز هلیوم را برای تخریب رنگ متیلن بلو ارزیابی کرده و دریافته است که با افزایش نرخ جریان گاز هلیوم از $2/5$ به 10 لیتر در دقیقه، سرعت حذف رنگ با شدت بیشتری انجام می‌شود، به طوری که پس از ۴۰ دقیقه تصفیه با جت پلاسمای محلول آبی کاملاً رنگ‌زدایی می‌شود. نتایج پژوهش اخیر نشان داد که رابطه‌ی مستقیم بین درصد حذف رنگ و طول پلاسمای تشکیل شده وجود دارد (منظور از طول پلاسمای در پژوهش مذکور، فاصله‌ی بین غلاف کوارتز تا سطح محلول رنگی است).^[۱۸] رحیم‌پور و همکاران (۲۰۱۹)^۸، با استفاده از روش راکتور پلاسمای تخلیه‌ی سد دی‌الکتریک (DBD) با گاز مصرفی O_2 اقدام به حذف رنگ کریستال بتفشن با مشخصات غلظت اولیه‌ی $M = 5/5$ و $p\text{H} = 10/10$ کردند. در توان ثابت با افزایش دبی گاز O_2 ، میزان درصد حذف رنگ افزایش یافت، به طوری که افزایش دبی گاز از $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ به $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ میلی‌لیتر در دقیقه منجر به حذف رنگ از $98/2$ به 100 درصد شد، در حالی که با افزایش نرخ جریان گاز از $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ به 300 میلی‌لیتر در دقیقه، درصد حذف رنگ از $40/1$ به $91/4$ ارتقاء پیدا کرد.^[۱۹]

محمد^۹ و همکاران (۲۰۲۲)، فرایند تخریب رنگ آبی با مشخصات جذب در ۶۲۴ نانومتر، غلظت $6/3$ میلی‌گرم و $p\text{H} = 7/3$ را با تخلیه‌ی پلاسمای در حضور فتوکاتالیست پلی‌وینیلیدین فلوراید $\text{TiO}_2/\text{MWCNs}$ بررسی کردند و دریافتند که حذف رنگ آبی با تابش فقط پلاسمای در زمان تصفیه‌ی $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ و 60 دقیقه به مقدار $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ درصد بوده است، در حالی که راندمان درصد حذف رنگ در همان جذب 624 نانومتر، برای نمونه‌های تصفیه شده با پلاسمای در شرایط مشابه و در حضور پلی‌وینیلیدین فلوراید $\text{TiO}_2/\text{MWCNs}$ پس از 20 و 60 دقیقه تصفیه، $89\text{ }^{\circ}\text{C}$ و 60 درصد بوده است.^[۱۳] واسی‌کاران ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$ و همکاران (۲۰۲۲)، عملکرد راکتور پلاسمای سرد به کمک هوای اتمسفر برای تجزیه‌ی اکسیداتیو رنگ‌های نساجی آزو (اورنیز



شکل ۳. (الف) تعیین بیشینه‌ی طول موج جذب، (ب) منحنی کالیبراسیون.

تابش پلاسما مطابق رابطه‌ی ۳ محاسبه شده است. همچنین براساس معادله‌ی ۴، به محاسبه‌ی نیمه‌ی عمر واکنش پرداخته شده است.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad (3)$$

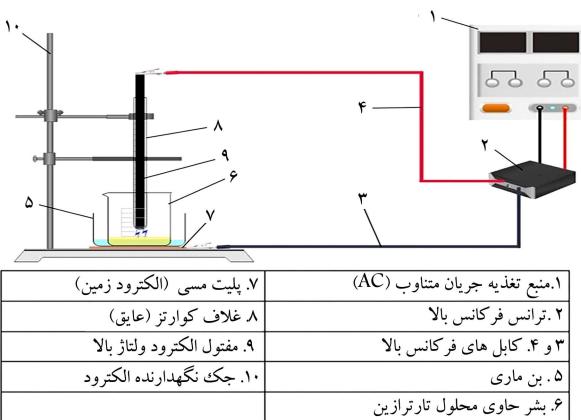
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{t}{\log \frac{C_0}{C_t}} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = -\frac{\ln \left(\frac{1}{2} \right)}{K} \quad (4)$$

که در آن، C_0 : غلظت اولیه‌ی رنگ، C_t : غلظت رنگ پس از گذشت زمان t ، k : سرعت ثابت واکنش ($1/\text{min}$) و t : مدت زمانی است که طول می‌کشد تا غلظت آلاینده (رنگ تارترازین) به نصف غلظت اولیه‌ی خود برسد (نیمه‌ی عمر). [۲۲۶۱] برای تجزیه و تحلیل داده‌های آماری از نرم افزار Design Expert (نسخه‌ی ۱۳) و روش سطح پاسخ (RSM) که روشی کارآمد برای بهینه‌سازی متغیرهای مستقل و پاسخ‌های آن‌ها به طور تجمعی است و در فرایندهای مختلف برای دست‌یابی به بالاترین راندمان بکار برده، استفاده شده است. RSM تعداد آزمایش‌ها را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد و توانایی مطالعه‌ی تعداد زیادی از پارامترها و همچنین تعامل بین آن‌ها را دارد. تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) نتایج آماری و آزمون بررسی شخصی را ارائه می‌دهد که پژوهشگران از آن برای ارزیابی کفایت مدل‌ها استفاده می‌کنند.

۳. نتایج و بحث

۱. بررسی تأثیر متغیرهای فرایند در راندمان حذف

مطابق با جدول ۲، براساس انجام پیش‌آزمایش‌ها و تعریف محدوده برای هر متغیر،



شکل ۲. راکتور و تجهیزات استفاده شده.

و قطر داخلی ۱۲ میلی‌متر قرار گرفت و صفحه‌ی تخت مسمی با ابعاد 15×15 سانتی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر به عنوان الکترود دوم (الکترود اتصال به زمین) انتخاب شده است. حجم محلول در هر آزمایش ۱۵ میلی‌لیتر بوده است. الکترود اول از طریق پایه‌ی نگهدارنده در مرکز محلول در روی الکترود دوم متصل بود، تنظیم و ثابت شده است. در حالی که ظرف محلول بر روی الکترود دوم متصل بود، تنظیم و ثابت شده است. در طول آزمایش به دلیل افزایش دمای محلول و به منظور جلوگیری از تبخیر، از دستگاه بن ماری جهت تنظیم دمای محلول استفاده شده است (شکل ۲). قبل از انجام هر آزمایش، برای تعیین و تنظیم pH محلول از دستگاه pH متر دیجیتالی مدل HQ 40d (HACH) استفاده شده است.

برای تعیین غلظت نهایی محلول رنگی، ابتدا طول موج بیشینه تعیین شده است. بدین منظور، غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر محلول رنگ تارترازین تهیه و طیف جذب آن در محدوده‌ی ۳۴۰ تا ۷۰۰ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل DR 3900 ساخت شرکت HACH رسم شده است. با توجه به طیف به دست آمده در شکل ۳(الف)، طول موج بیشینه‌ی جذب محلول رنگ ۴۲۵ نانومتر تعیین شده است. سپس به منظور رسم منحنی کالیبراسیون مطابق شکل ۳(ب)، غلظت‌های مختلف محلول رنگی به میزان ۴، ۸، ۱۲، ۱۶ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و میزان جذب نور در طول موج بیشینه‌ی ۴۲۵ نانومتر اندازه‌گیری شده است. منحنی کالیبراسیون براساس قانون بیرونیت و رابطه‌ی خطی جذب و غلظت رسم شده است. در طی مراحل پژوهش برای تعیین درصد حذف رنگ از رابطه‌ی ۱ استفاده شده است:

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

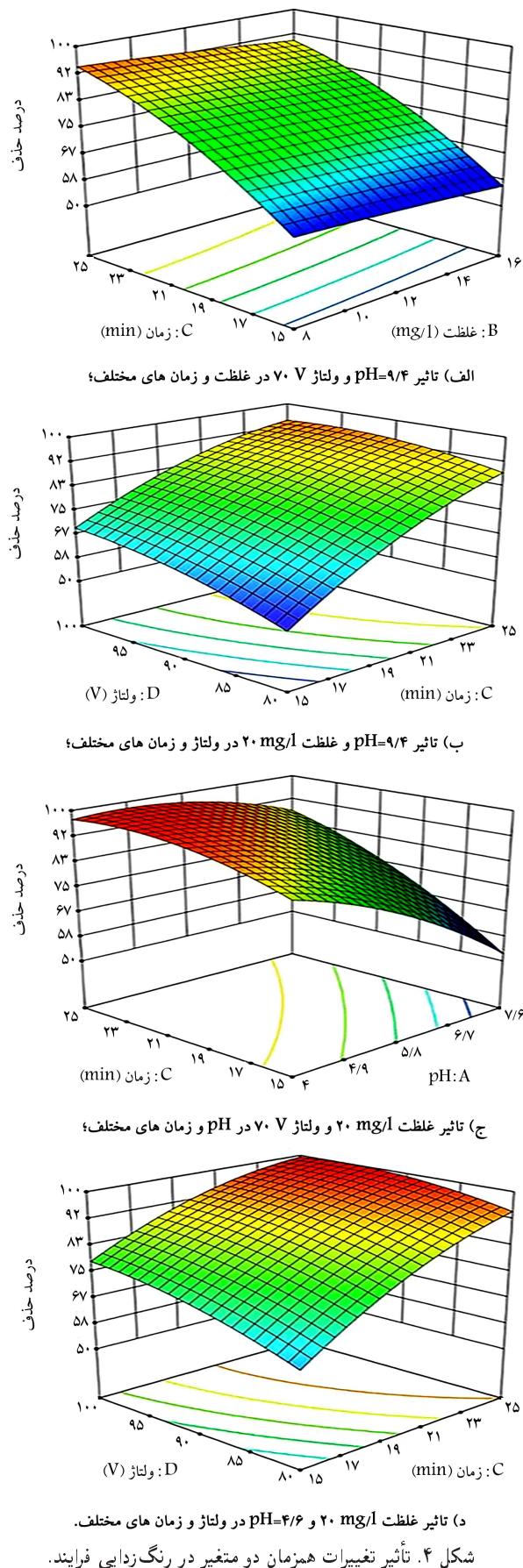
که در آن، C_0 : غلظت اولیه‌ی رنگ (mg/L) و C_t : غلظت رنگ در فاضلاب تصفیه شده در زمان t (s) هستند. در فرایند پلاسما به دلیل حضور منبع تغذیه، میزان انرژی مصرفی اهمیت خاصی دارد. میزان انرژی مصرفی مطابق رابطه‌ی ۲ محاسبه می‌شود: [۱۹]

$$EE = \frac{C_0 \times V \times \frac{1}{100} \times R}{P \times t} \quad (2)$$

که در آن، EE : بازده انرژی بر حسب گرم در کیلووات ساعت، C_0 : غلظت اولیه‌ی رنگ بر حسب گرم در لیتر، V : حجم محلول بر حسب لیتر، R : حذف رنگ بر حسب درصد، P : توان بر حسب کیلووات و t : زمان تصفیه بر حسب ساعت هستند. براساس مدل سینتیکی مرتبه‌ی اول، تحلیل سینتیک برای تحریب رنگ تارترازین با

جدول ۲. آزمایش‌های طرح شده و راندمان حذف آلایینده در شرایط مختلف.

شماره	pH	زمان ماند	ولتاژ	غلظت رنگ	کاراچی %
۹۱/۲	۸۰	۱۵	۸	۴	۱
۹۹/۴	۹۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۲
۹۱/۵	۸۰	۲۵	۸	۷/۶	۳
۹۰	۱۰۰	۲۵	۱۶	۷/۶	۴
۶۴/۶	۹۰	۱۰	۱۲	۵/۸	۵
۹۷/۹	۹۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۶
۹۵/۵	۸۰	۲۵	۱۶	۴	۷
۹۹/۴	۱۰۰	۲۵	۸	۷/۶	۸
۹۶	۹۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۹
۵۶/۵	۸۰	۱۵	۸	۷/۸	۱۰
۹۹	۹۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۱۱
۱۰۰	۹۰	۲۰	۱۲	۲/۲	۱۲
۹۹/۵	۱۱۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۱۳
۷۳/۳	۱۰۰	۱۵	۸	۷/۶	۱۴
۱۰۰	۱۰۰	۲۵	۱۶	۴	۱۵
۹۳/۶	۹۰	۲۰	۲۰	۵/۸	۱۶
۸۷/۷	۸۰	۱۵	۱۶	۴	۱۷
۱۰۰	۹۰	۲۰	۴	۵/۸	۱۸
۹۸/۵	۱۰۰	۱۵	۸	۴	۱۹
۷۶/۶	۷۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۲۰
۹۸	۱۰۰	۱۵	۱۶	۴	۲۱
۹۷/۸	۹۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۲۲
۶۲/۲	۹۰	۲۰	۱۲	۹/۴	۲۳
۱۰۰	۱۰۰	۲۵	۸	۴	۲۴
۱۰۰	۹۰	۳۰	۱۲	۵/۸	۲۵
۹۱	۸۰	۲۵	۱۶	۷/۶	۲۶
۱۰۰	۸۰	۲۵	۸	۴	۲۷
۹۸/۶	۹۰	۲۰	۱۲	۵/۸	۲۸



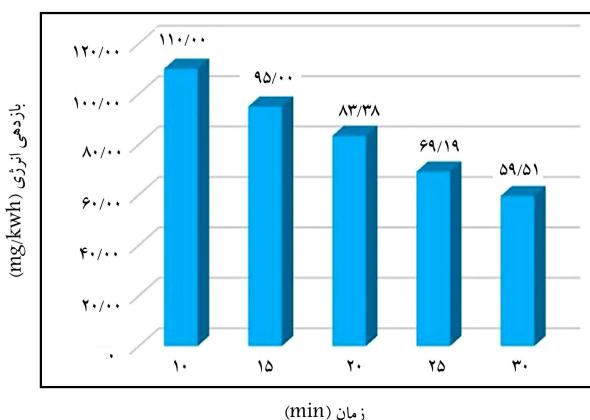
تعداد ۲۸ آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design Expert و روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) تعیین و درصد حذف رنگ مشخص شده است. تأثیر هر متغیر به تنها و تأثیر همزمان دو متغیر در میزان حذف ماده‌ای آلتی در شکل ۴ مشاهده شود. همان‌طور که اشاره شد، غلظت اولیه‌ی رنگ در محدوده‌ی ۱۲، ۸، ۴ و ۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب شده است. نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت اولیه‌ی از ۴ به ۲۰، میزان حذف از ۱۰۰ به ۹۳/۶ کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان در افزایش نسبت رادیکال‌های OH^- به غلظت رنگ دانست. در مطالعه‌یی که لیو^{۱۳} و همکاران (۲۰۲۰)، برای تخریب رنگ اسید اورنث ۷ توسط پلاسمای غیرحرارتی انجام دادند، به این نکته پی بردند که بیشترین درصد حذف در کمترین غلظت، برابر با ۵ میلی‌گرم در لیتر (۹۷/۵٪) و کمترین درصد حذف در بیشترین غلظت، برابر با ۲۰ میلی‌گرم در لیتر (۷۰/۸٪) رخ داده است.^[۲۳] همچنین در حین انجام آزمایش‌ها به این نکته پی برد شد که با افزایش pH ، میزان حذف تاریزین کاهش یافته است؛ که نشان می‌دهد محیط بازی اثر منفی در حذف تاریزین داشته است، در حالی که محیط اسیدی باعث افزایش حذف تاریزین می‌شود. نتایج نشان داد که در شرایط مشابه درصد حذف رنگ

در $pH=2/2$ برابر 10.0% ، ولی در $pH=4/4$ برابر $62/2$ بوده است که تقریباً کاهش 38% درصدی راندمان را نشان می‌دهد (شکل ۴ ب). تارکوا^{۱۴} و همکاران (۲۰۱۹)، با فرایند پلاسمای سرد نشان دادند با کاهش pH ، درصد حذف رنگ اورانز G افزایش یافته است، به طوری که در $pH=10$ درصد حذف رنگ 71% و در $pH=3$ ، درصد حذف رنگ تقریباً 100% بوده است که pH بهینه، برابر 3 تعیین شد.^[۲۲] ایکسین^{۱۵} و همکاران (۲۰۲۰)، نیز در فرایند که کاهش pH باعث افزایش راندمان حذف رنگ اسید بروم آمین می‌شود، به طوری که در مدت 15 دقیقه تصفیه با پلاسمای $pH=10$ ، راندمان حذف $77/7\%$ به دست آمده است که این مقدار برای $pH=6/7$ و $pH=4$ به ترتیب برابر $98/7$ و $95/5$ درصد بوده است. تمامی نتایج ذکر شده، تأییدکننده این موضوع است که حذف رنگ در محیط اسیدی، راندمان بالابی دارد که دلیل آن را می‌توان در تولید رادیکال‌های مذکور برای حذف رنگ ضروری و ازن (O_2^-) دانست، چرا که حضور رادیکال‌های مذکور برای حذف رنگ ضروری است. در شرایط اسیدی، درصد H₂ بیشتری تولید می‌شود که منجر به تولید OH می‌شود. همچنین ازن در محلول اسیدی بسیار پایدارتر از محلول قلیایی است؛ به همین دلیل غلظت ازن در pH پایین‌تر، افزایش می‌یابد.^[۲۳]

با افزایش زمان تصفیه، میزان حذف رنگ نیز افزایش یافته است. نتایج به دست آمده نشان داد که در شرایط یکسان در مدت زمان تصفیه‌ی $3/0$ و 10 دقیقه به ترتیب درصد حذف رنگ، 100 و $64/6$ درصد بوده است. همچنین نتایج فرایند پلاسمای در مطالعه‌ی مروپولیس^{۱۶} و همکاران (۲۰۲۱)، کارابی^{۱۷} و $81/2$ درصدی در حذف رنگ از محلول آبی پس از 2 و 8 دقیقه را نشان داده است. کارابی فرایند پس از 20 دقیقه منجر به تخریب کامل رنگ شده است. بدین منظور تغییرات حذف رنگ فرایند به عنوان متغیر دیگری ارزیابی شده است. بدین منظور تغییرات ولتاژ را در مدت زمانی $70-110$ ولت اعمال و نتایج آزمایش‌ها، اثر مستقیم ولتاژ در کارابی فرایند را ثابت کرده است. بنابراین، میزان حذف تاریازین با افزایش ولتاژ، افزایش یافته است. البته این یافته زمانی اعتبار بیشتری دارد که بتوان دمای محلول را ثابت نگه داشت؛ در غیر این صورت، با افزایش توان اعمالی از 70 به 110 ولت، بخشی از انرژی راکتور به گرما تبدیل و باعث تبخیر محلول در فرایند حذف رنگ می‌شود که در مطالعه‌ی حاضر، برای کشتیر و ثابت کردن دما از دستگاه بن‌ماری استفاده شده است. با افزایش ولتاژ، الکترون‌های پرانرژی بیشتری تولید می‌شوند که منجر به تشکیل سریع گونه‌های فعل، مانند ازن و افزایش شدت تابش فرایند پس از 10 دقیقه مفید است. طبق آزمایش‌های $[۲۷]$ شرایط مشابه مشخص شد که در ولتاژهای 110 و 70 ولت، حذف رنگ به ترتیب $99/5$ و $76/6$ درصد بوده است (شکل ۴ د). سانگ^{۱۸} و همکاران (۲۰۲۱)، نیز اثر تخریبی پلاسمای DBD در حذف رنگ صنعتی اورانز G در محیط آبی را بررسی کردند و در فرایند که با اعمال ولتاژهای 60 ، 70 و 80 ولت (معادل $3/5$ ، $3/4$ و 4 کیلوولت) طی 10 دقیقه، راندمان تخریبی $39/9$ و $64/7$ درصد بوده است.^[۲۸] همچنین حافظ^{۱۹} و همکاران (۲۰۲۱)، حذف رنگ آزو- 5 -RB را با راکتور پلاسمای غیرحرارتی بررسی کردند و در فرایند که با افزایش ولتاژ، حذف رنگ RB- 5 افزایش یافته و در ولتاژ 5 کیلوولت با غلظت ازن $64ppm$ به بیشینه‌ی خود (۴۴٪) رسیده است؛ این در حالی بود که در ولتاژ $2/2$ کیلوولت با غلظت ازن $48ppm$ به $32/8$ ٪ کاهش یافته است که این کاهش را ناشی از کاهش غلظت ازن در آن نقطه دانستند. با افزایش ولتاژ از $3/8$ به 5 کیلوولت، تشکیل ازن از 41 به 63 ppm افزایش یافته است. به بیانی دیگر، بیشینه‌ی حذف رنگ در ولتاژی اتفاق افتاده است که غلظت ازن در آن ولتاژ بیشترین مقدار خود را داشته است.^[۲۹] یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار در بازدهی، فاصله‌ی الکترود ولتاژ بالا نا

۳. راستی آزمایی مدل و توصیف فرایند

راهبرد آزمایشی طراحی RSM با روش CCD برای بیهینه‌سازی و ساخت مدل‌های مؤثر برای فرایند در متغیرهای وابسته، از نظر تأثیر آن‌ها در متغیرهای وابسته استفاده می‌شود.^[۲۳] همان‌طور که در جدول 3 ملاحظه می‌شود، از میان مدل‌های Quadratic، Cubic و FI، Linear مدل Quadratic مطلوب‌ترین مدل برای توصیف حذف ماده‌ی رنگ صنعتی تاریازین با فرایند پلاسمای تعیین شده



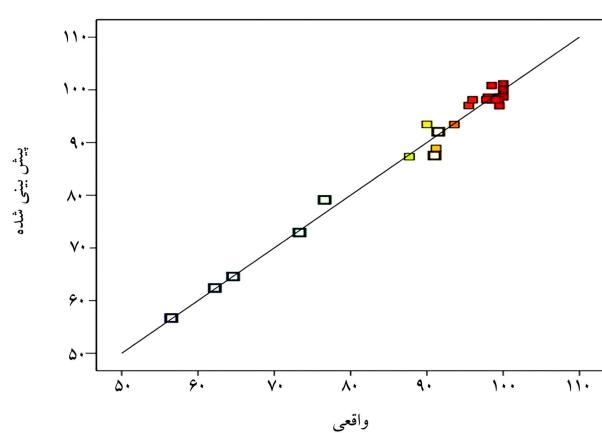
شکل ۵. اثر بازده انرژی در حذف رنگ در حالت بیهینه (در غلظت اولیه 14 میلی‌گرم در لیتر، توان $6/28$ وات و $4/1$ pH).

جدول ۳. نتایج راستی آزمایشی مدل انتخاب شده توسط نرم افزار.

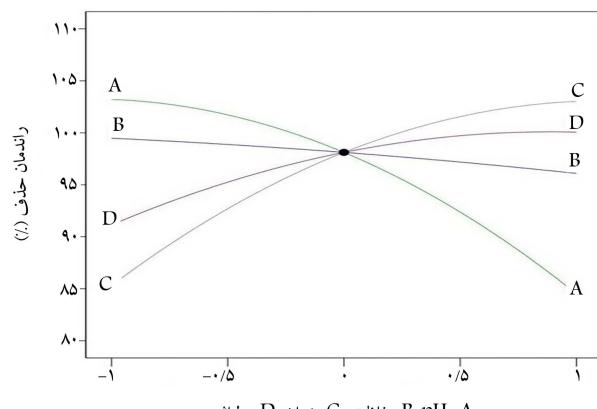
منبع	p-value	متوالی	کمبود تناسب	تنظیم شده	پیش‌بینی شده	R ²
خطی	< 0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.4969
2FI	0.2052	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.5201
مرعی	0.0001	0.0005	< 0.0001	0.0001	0.0001	0.9030
مکعبی	0.0505	0.0505	0.0505	0.0505	0.0505	0.9909

جدول ۴. نتایج مربوط به مدل مرتعی.

انحراف معیار	R ²	2/20				
میانه	R ² تنظیم شده	91/35				
ضریب تعییرات (%)	R ² پیش‌بینی	2/41				
دقت کافی	PRESS	418/97				
		27/5501				



شکل ۶. مقایسه‌ی داده‌های پیش‌بینی شده و داده‌های واقعی برای درصد رنگ زدایی.



شکل ۷. تأثیر هر یک از پارامترها در درصد رنگ زدایی.

۳.۳. بهینه‌سازی فرایند

تعداد آزمایش‌ها برای حذف رنگ با توجه به شرایط و محدوده‌های ارائه شده در روش RSM تعیین و به عنوان خروجی دریافت شده است. سپس با اعمال محدودیت‌ها بر روی متغیرهای مستقل (غلظت، زمان و ...) و متغیر پاسخ (درصد حذف رنگ)، مطابق جدول ۶، متغیرهای بهینه از نرم‌افزار دریافت و به عنوان آزمایش‌های بهینه در نظر گرفته شده‌اند. حال برای اعتبارسنجی شرایط بهینه‌ی به دست آمده از ANOVA، آزمایش‌ها باید در همان شرایط بهینه انجام می‌شوند و از این میان، آزمایشی به عنوان بهینه‌ترین حالت پذیرفته می‌شود که راندمان آن کمترین اختلاف و درصد حذف را با راندمان آزمایش ارائه شده توسط ANOVA داشته باشد (شکل ۸). با انجام آزمایش‌ها مشخص شد که درصد خطای تمامی آزمایش‌ها کمتر از ۶٪ بوده و از میان آن‌ها، آزمایش با داده‌های (غلظت اولیه‌ی رنگ ۱۴ میلی‌گرم در لیتر، pH = ۴/۱، ولتاژ اولیه‌ی ۸۶ ولت، زمان تصفیه‌ی ۱۸/۷ دقیقه و راندمان حذف ۷۸/۹۹٪) کمترین درصد خطای (۲٪) را به خود اختصاص داده و به عنوان بهینه‌ترین آزمایش پذیرفته شده است. درنهایت، از مقدار خطاهای به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که مدل ایجاد شده برای تابش پلاسمای با نتایج تجربی مطابقت خوبی داشته است.

۴.۳. تعیین سینتیک و نیمه‌ی عمر فرایند

طبق رابطه‌ی ۳ ارائه شده برای سینتیک و رابطه‌ی ۴ برای نیمه‌ی عمر در قسمت مواد و روش‌ها، به تحلیل هر یک از آن‌ها پرداخته شده است. همان‌طور که در جدول ۷

است که نتایج آن در جدول ۴ ارائه شده است. R^2 بالای ۹۸٪، به همراه نزدیکی مقادیر برای R^2 و تنظیم R_{adj}^2 (اختلاف کمتر از ۰/۲٪) و معنادار نبودن LOF همگی دلالت بر این دارند که مدل Quadratic برازش خوبی داشته است.^[۳۴] علاوه بر این، مطابق شکل ۶، از نزدیکی مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار با مقادیر آزمایشگاهی برای درصد حذف رنگ، می‌توان نتیجه گرفت که مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار قادر است کارایی فرایند را تا حد بسیار بالایی به درستی پیش‌بینی کند که بیانگر خطای جزئی آزمایشگاهی است.^[۳۵] معنی دار بودن مقادیر P برای مدل و پارامترهای دیگر در جدول ANOVA نیز تأیید بیشتر مدل برای فرایند پلاسماست. همچنین مقادیر P کمتر از ۰/۰۰۰۱ برای متغیرهای مستقل نشان می‌دهد که تأثیر متغیرهای مذکور در آزمایش بسیار مهم و با اهمیت بالاست. حال اگر مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ باشد، بیانگر آثار قابل توجه ولی با اهمیت کمتر از ۰/۰۵ باشد. مدل تأیید شود که این شرط نیز با اختلاف کمی برآورده شده است.^[۳۶]

طبق مقادیر F در جدول ۵ و معادله‌ی فرایند ذکر شده می‌توان استنباط کرد که pH اصلی‌ترین و مؤثرترین متغیر محسوب می‌شود؛ در حالی که غلظت رنگ، کمترین تأثیر را در حذف رنگ فرایند داشته است که این امر را می‌توان در شکل ۷ نیز مشاهده کرد، به طوری که شبیه خط هر یک از پارامترها، رابطه‌ی مستقیم با درصد حذف رنگ دارد. در ضمن، علامت مثبت برای متغیرهای زمان و ولتاژ در معادله‌ی ۵، نشان‌دهنده‌ی تأثیر مثبت متغیر در فرایند است، در حالی که علامت منفی دو متغیر pH و غلظت، نشان‌دهنده‌ی تأثیر منفی مثبت است. این بدان معناست که با افزایش زمان ماند و ولتاژ، درصد حذف رنگ افزایش و با افزایش pH و غلظت رنگ، درصد حذف رنگ کاهش می‌باشد.

$$Y_{dye} = 98/12 - 9/35A - 1/69B + 8/86C + 4/47D + 6/35AC - 2/41CD - 4/25A^2 - 0/395C^2 - 2/52D^2 \quad (5)$$

جدول ۷. معادله‌ی واکنش و R^2 فرایند: الف) در ولتاژ ۸۰، ب) در ولتاژ ۱۰۰ ولت.

$K_t (min^{-1})$	ثابت سرعت واکنش $t_{\frac{1}{2}} (min)$	نیمه‌ی عمر R^2
$K_{15} = ۰/۱۶۲۰۳$	$t_{\frac{1}{2}}(15) = ۴/۲۸$	غلظت ۸
$K_{20} = ۰/۱۸۴۴۴$	$t_{\frac{1}{2}}(20) = ۳/۷۶$	میلی‌گرم
$K_{25} = ۰/۲۳۱۷۶$	$t_{\frac{1}{2}}(25) = ۲/۰۹$	در لیتر
$K_{15} = ۰/۱۳۹۶۴$	$t_{\frac{1}{2}}(15) = ۴/۹۶$	غلظت ۱۶
$K_{20} = ۰/۱۲۶۲۹$	$t_{\frac{1}{2}}(20) = ۵/۴۹$	میلی‌گرم
$K_{25} = ۰/۱۲۴۰۴$	$t_{\frac{1}{2}}(25) = ۵/۵۹$	در لیتر
$K_{15} = ۰/۲۷۹۹۸$	$t_{\frac{1}{2}}(15) = ۲/۴۸$	غلظت ۸
$K_{20} = ۰/۴۴۹۳۶$	$t_{\frac{1}{2}}(20) = ۱/۵۴$	میلی‌گرم
$K_{25} = ۰/۴۵۱۵۹$	$t_{\frac{1}{2}}(25) = ۱/۵۳$	در لیتر
$K_{15} = ۰/۲۶۰۸۰$	$t_{\frac{1}{2}}(15) = ۲/۶۷$	غلظت ۱۶
$K_{20} = ۰/۴۸۴۰۲$	$t_{\frac{1}{2}}(20) = ۱/۴۳$	میلی‌گرم
$K_{25} = ۰/۴۷۹۳۲$	$t_{\frac{1}{2}}(25) = ۱/۴۵$	در لیتر

مشاهده می‌شود، سینتیک و نیمه‌ی عمر واکنش در سه زمان ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه، غلظت ۸ و ۱۶ میلی‌گرم در لیتر و برای ولتاژهای ۸۰ و ۱۰۰ ولت به دست آمدند. نتایج نشان داد که نمودار $\ln(C/C_0)$ در برابر مقیاس زمانی در کل محدوده‌ی غلظت و زمان مورد بررسی، خطی است. از ضریب همبستگی‌های R^2 که بیشتر از ۰/۹ به دست آمدند، می‌توان دریافت که واکنش‌های تخریب پلاسمای با مدل سینتیکی مرتبه‌ی اول، مطابقت بیشتری دارند که بهوضوح در شکل ۹ مشاهده می‌شود. ضمناً، سرعت واکنش با اسیدی‌تر شدن محیط آبی از ۸/۵ به ۴ بیشتر شده است؛ در نتیجه، قدرت اکسیداسیون پلاسما بیشتر و کارایی فرایند بیشتر شده است که با یافته‌های آزمایشگاهی به دست آمده مطابقت دارد. از محاسبه‌ی نیمه‌ی عمر برای تمامی آزمایش‌ها مشخص شد که آزمایش ۲۳ آم، با پارامترهای: غلظت اولیه‌ی ۱۲ میلی‌گرم در لیتر، pH=۹/۴، ولتاژ اولیه‌ی ۹۰ ولت، زمان تصفیه‌ی ۹۰ دقیقه و راندمان حذف ۶۲/۲٪، بیشترین نیمه‌ی عمر (۱۴/۲۵ دقیقه) را داشته است. همچنین، آزمایش ۱۲ آم، با پارامترهای: غلظت اولیه‌ی ۱۲ میلی‌گرم در لیتر، pH=۲/۲، ولتاژ اولیه‌ی ۹۰ ولت، زمان تصفیه‌ی ۲۰ دقیقه و راندمان حذف ۱۰٪، کمترین نیمه‌ی عمر (۱/۱۹ دقیقه) را داشته است. از داده‌های اخیر به این نکته‌ی مهم بی برده می‌شود که با ثابت بودن تمامی پارامترها به جز pH، بیشترین نیمه‌ی عمر در بیشترین pH و کمترین نیمه‌ی عمر در کمترین pH اتفاق افتاده است که درستی نتیجه‌ی ANOVA مبنی بر بیشترین اثر بخشی pH نسبت به پارامترهای دیگر در حذف رنگ تارترازین را تأیید می‌کند.

۴. نتیجه‌گیری

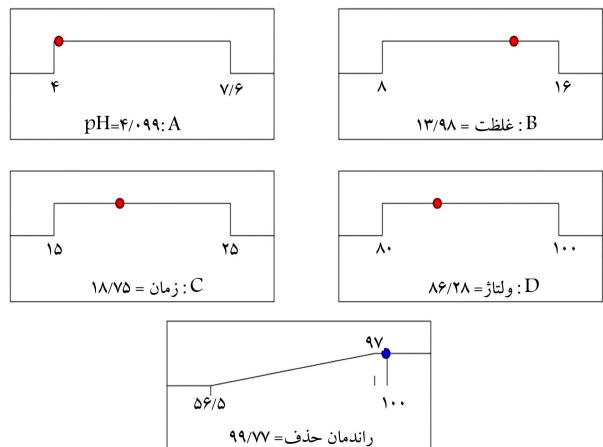
در پژوهش حاضر سعی شده است تا از قابلیت اکسیداسیون پلاسما در حذف رنگ

جدول ۵. آنالیز واریانس برای مدل پیشنهادی.

منبع	جمع مربعات	مربعات مربعات	میانه مربعات	F مقدار	p مقدار
مدل	۴۲۵/۱۲	۳۰۳/۹۴	۳۰۳/۹۴	۶۲/۵۵	< ۰/۰۰۰۱
A:pH	۱۶۳/۸۹	۱۶۳/۸۹	۱۶۳/۸۹	۲۲۵/۸۲	< ۰/۰۰۰۱
غلظت رنگ:	۵۳/۴۲	۵۳/۴۲	۵۳/۴۲	۱۰/۹۹	۰/۰۰۵۶
زمان:	۱۴۶/۷۷	۱۴۶/۷۷	۱۴۶/۷۷	۳۰۱/۴۳	۰/۰۰۰۱
D ولتاژ:	۴۱۴/۷۴	۴۱۴/۷۴	۴۱۴/۷۴	۸۵/۳۵	< ۰/۰۰۰۱
AB	۵/۱۰	۵/۱۰	۵/۱۰	۱/۰۵	۰/۳۲۴۲
AC	۴۵۱/۶۱	۴۵۱/۶۱	۴۵۱/۶۱	۹۲/۹۳	< ۰/۰۰۰۱
AD	۱۴/۹۷	۱۴/۹۷	۱۴/۹۷	۲/۰۸	۰/۱۰۲۸
BC	۰/۰۴۳۷	۰/۰۴۳۷	۰/۰۴۳۷	۰/۹۲۵۹	۰/۰۰۰۱
BD	۰/۳۵۱۵	۰/۳۵۱۵	۰/۳۵۱۵	۰/۷۹۲۲	۰/۰۰۰۱
CD	۷۵/۵۴	۷۵/۵۴	۷۵/۵۴	۱۵/۵۵	۰/۰۰۱۷
A'	۴۸۶/۴۷	۴۸۶/۴۷	۴۸۶/۴۷	۱۰۰/۱۱	< ۰/۰۰۰۱
B'	۲/۹۱	۲/۹۱	۲/۹۱	۰/۴۵۲۷	۰/۰۰۰۱
C'	۴۲۰/۲۸	۴۲۰/۲۸	۴۲۰/۲۸	۸۶/۴۹	< ۰/۰۰۰۱
D'	۱۷۰/۲۵	۱۷۰/۲۵	۱۷۰/۲۵	۳۵/۰۳	< ۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۶۳/۱۷	۶۳/۱۷	۶۳/۱۷	۸۶/۴	۰/۰۵۰۵
کسبود تناسب	۵۵/۸۸	۵۵/۸۸	۵۵/۸۸	۴/۷۹	۶/۹۹

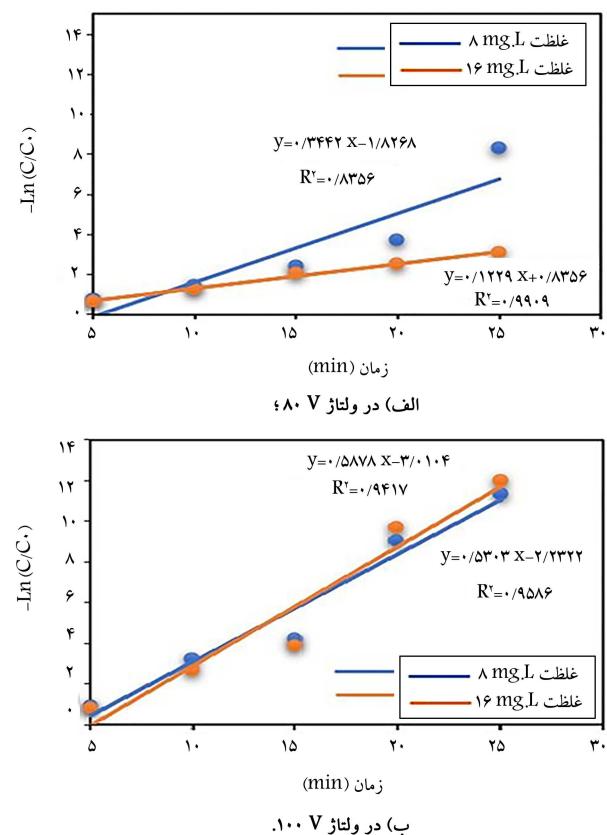
جدول ۶. محدودیت‌های انتخاب شده برای بهینه‌سازی پارامترها توسط ANOVA.

متغیرها	معیارهای انتخاب متغیرها
در محدوده	pH
در محدوده	غلظت
در محدوده	زمان
در محدوده	ولتاژ
بیشینه	در صد حذف (رنگ زدایی)



شکل ۸. نقاط بهینه‌ی فرایند پلاسما در حذف رنگ تارترازین.

فرایند مطلوب است. براساس مقادیر به دست آمده‌ی F , مهم‌ترین و مؤثیرین متغیر بهره‌برداری در فرایند، pH بوده است که با افزایش آن در محیط آبی، کارایی فرایند در حذف ماده‌ی زنگی کمتر می‌شود. این امر در نیمه‌ی عمر واکنش نیز مشاهده شده است؛ به طوری که در بیشترین pH، پیشترین نیمه‌ی عمر و در کمترین pH، کمترین نیمه‌ی عمر به دست آمده است. شرایط بهینه‌ی بهره‌برداری از رنگ‌زدایی با کمک فرایند پلاسمای در غلظت رنگ ۱۴ میلی‌گرم در لیتر، $pH = ۴/۱$ درصدی زمان تصفیه‌ی $۱۸/۷$ دقیقه تعیین شده است که منجر به حذف رنگ شده است. همچنین، بازده ارزی حذف رنگ در ولتاژهای مختلف اندازه‌گیری شده و پیشترین بازده ارزی با $۱۵۰/۳$ میلی‌گرم در کیلووات ساعت در آزمایش ۱۷ اتفاق افتاده است؛ در حالی که این مقدار برای کمترین (بهترین) نیمه‌ی عمر که در آزمایش $۱۲/۱$ رخ داده است، $۸۲/۲$ میلی‌گرم در کیلووات ساعت بوده است. همچنین با انجام آزمایش‌ها مشخص شد که افزایش یا کاهش یا بیش از حد فاصله‌ی الکترود منجر به کاهش راندمان حذف رنگ می‌شود که فاصله‌ی بهینه‌ی الکترود ولتاژ بالا تا سطح محلول ۸ میلی‌متر به دست آمده است. نتایج اخیر نشان می‌دهند که پلاسمای قدرت اکسیداسیون بالایی در حذف مواد آلی با قابلیت تجزیه پذیری کم بیولوژیکی در مدت زمان بسیار کمتر نسبت به دیگر روش‌های متداول اکسیداسیون پیشرفت‌هه دارد. لذا، روش پلاسمای طور بالقوه می‌تواند به سبب راهبردی نسبتاً آسان و قدرت بالای اکسیداسیون مواد آلی، گزینه‌ی جایگزین برای روش‌های متداول تصفیه در نظر گرفته شود و کارایی و قدرت تجزیه کنندگی آن در مقیاس‌های نیمه‌صنعتی و برای آلاینده‌هایی با پایداری زیاد و مقاوم در برابر روش‌های مرسوم تصفیه ارزیابی شود.



شکل ۹. نمودار شبیه مرتیه‌ی اول برای تخریب تارتازین.

بدین وسیله از معاونت پژوهشی دانشگاه خوارزمی جهت حمایت مالی در انجام پروژه قدردانی می‌شود.

تقدیر و تشکر

پانوشت‌ها

1. Azo
2. Food and Drug Administration (FDA)
3. European Food Safety Authority (EFSA)
4. Advanced Oxidation Processes
5. Cold Atmospheric Plasma
6. Garcia
7. Abdel-Fattah
8. Dielectric Barrier Discharge (DBD)
9. Mohamed
10. Vasikaran
11. Response Surface Methodology (RSM)
12. Central Composite Design (CCD)
13. Liu
14. Tarkwa
15. Xin
16. Meropoulos
17. Sang

صنعتی تارتازین استفاده شود. بدین منظور، کارایی متغیرهای فرایند پلاسمای روی میزان حذف با کمک مدل RSM بررسی شده است. خروجی مدل نشان می‌دهد مدل Quadratic به دلیل R^2 بالا (> 0.95) و نزدیکی R^2 و تنظیم R^2 برای توصیف

منابع (References)

1. Russo, A., Merlo, B. and Jacobo, S. "Adsorption and catalytic degradation of tartrazine in aqueous medium by a fe-modified zeolite", *Cleaner Engineering and Technology*, **4**, p. 100211 (2021).
2. Al-Tohamy, R., Ali, S., Li, F. and et al. "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety",

- Ecotoxicology and Environmental Safety*, **231**, p. 113160 (2022).
3. Kaya, S.I., Cetinkaya, A. and Ozkan, S.A. "Latest advances on the nanomaterials-based electrochemical analysis of azo toxic dyes sunset yellow and tartrazine in food samples", *Food and Chemical Toxicology*, **156**, p. 112524 (2021).
 4. Rahmati, R., Nayebi, B. and Ayati, B. "Investigating the effect of hydrogen peroxide as an electron acceptor in increasing the capability of slurry photocatalytic process in dye removal", *Water Science and Technology*, **83**(10), pp. 2414-2423 (2021).
 5. Paz, A. and et al "Biological treatment of model dyes and textile wastewaters", *Chemosphere*, **181**, pp. 168-177 (2017).
 6. Rodenburg, L.A., Hermanson, M.R. and Sumner, A.L. "Effect of membrane filtration on the fate of polychlorinated biphenyls in wastewater treatment", *Chemosphere*, **287**, p. 132335 (2022).
 7. Kim, S. and Park, C. "Potential of ceramic ultrafiltration membranes for the treatment of anionic surfactants in laundry wastewater for greywater reuse", *Journal of Water Process Engineering*, **44**, p. 102373 (2021).
 8. Zhang, X. "Selective separation membranes for fractionating organics and salts for industrial wastewater treatment: Design strategies and process assessment", *Journal of Membrane Science*, **643**, p. 120052 (2022).
 9. Munonde, T.S., September's, N.P., Mpupa, A. and et al. "Two agitation routes for the adsorption of reactive red 120 dye on NiFe LDH/AC nanosheets from wastewater and river water", *Applied Clay Science*, **219**, p. 106438 (2022).
 10. Samal, K. and Trivedi, S. "A statistical and kinetic approach to develop a floating bed for the treatment of wastewater", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**(5), p. 104102 (2020).
 11. Delnavaz, M. and Bahrami, D. "Application of electrochemical coagulation process with iron and aluminum modified by zinc oxide nanoparticles by cyclic voltammetry in removal of reactive blue 19 dye", *Sharif Journal of Civil Engineering*, **37**(1.2), pp. 87-94 (2021).
 12. Tian, K., Hu, L., Li, L. and et al. "Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment", *Chinese Chemical Letters* (2021).
 13. Mohamed, W.A., Fahmy, A., Helal, A. and et al. "Degradation of local brilliant blue R dye in presence of polyvinylidene fluoride/MWCNTs/TiO₂ as photocatalysts and plasma discharge", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**(1), p. 106854 (2022).
 14. Feng, L., Liu, J., Guo, Zh. and et al. "Reactive black 5 dyeing wastewater treatment by electrolysis-Ce (IV) electrochemical oxidation technology: Influencing factors, synergy and enhancement mechanisms", *Separation and Purification Technology*, **285**, p. 120314 (2022).
 15. Petrovic, M., Rancev, S., Velinov, N. and et al. "Triclinic ZnMoO₄ catalyst for atmospheric pressure non-thermal pulsating corona plasma degradation of reactive dye; role of the catalyst in plasma degradation process", *Separation and Purification Technology*, **269**, p. 118748 (2021).
 16. Ayati, B. "Study of reactive blue 171 dye degradation in hybrid system of UV/H₂O₂ & SBAR", *Iranian Journal of Health and Environment*, **6**(3), pp. 393-406 (2013).
 17. Garcia, M.C., Mora, M., Esquivel, D. and et al. "Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: Degradation of methylene blue as model dye", *Chemosphere*, **180**, pp. 239-246 (2017).
 18. Abdel-Fattah, E. "Atmospheric pressure helium plasma jet and its applications to methylene blue degradation", *Journal of Electrostatics*, **101**, p. 103360 (2019).
 19. Rahimpour, M., Taghvaei, H., Zafarnak, S. and et al. "Post-discharge DBD plasma treatment for degradation of organic dye in water: A comparison with different plasma operation methods", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**(4), p. 103220 (2019).
 20. Vasikaran, E.M., Murugesan, P., Moses, J.A. and et al. "Performance of non-thermal plasma reactor for removal of organic and inorganic chemical residues in aqueous media", *Journal of Electrostatics*, **115**, p. 103671 (2022).
 21. Tran, M.L., Fu, Ch.-Ch., Wei, T.-H. and et al. "Surface coating of titania and graphene oxide onto plasma-activated polymer membranes as efficient photocatalysts for organics removal from water", *Journal of Water Process Engineering*, **37**, p. 101488 (2020).
 22. Iervolino, G., Vaiano, V. and Palma, V. "Enhanced azo dye removal in aqueous solution by H₂O₂ assisted non-thermal plasma technology", *Environmental Technology & Innovation*, **19**, p. 100969 (2020).
 23. Liu, X., Li, W., Hu, R. and et al. "Synergistic degradation of acid orange 7 dye by using non-thermal plasma and g-C₃N₄/TiO₂: Performance, degradation pathways and catalytic mechanism", *Chemosphere*, **249**, p. 126093 (2020).
 24. Tarkwa, J.-B., Acayanka, E., Jiang, B. and et al. "Highly efficient degradation of azo dye Orange G using laterite soil as catalyst under irradiation of non-thermal plasma", *Applied Catalysis B: Environmental*, **246**, pp. 211-220 (2019).
 25. Xin, Y.-Y., Zhou, L., Ma, K.-K. and et al. "Removal of bromoamine acid in dye wastewater by gas-liquid plasma: The role of ozone and hydroxyl radical", *Journal of Water Process Engineering*, **37**, p. 101457 (2020).
 26. Meropoulos, S., Rassias, G., Bekiari, V. and et al. "Structure-degradation efficiency studies in the remediation of aqueous solutions of dyes using nanosecond-pulsed DBD plasma", *Separation and Purification Technology*, **274**, p. 119031 (2021).
 27. Wang, T., Qu, G., Ren, J. and et al. "Organic acids enhanced decoloration of azo dye in gas phase surface discharge plasma system", *Journal of Hazardous Materials*, **302**, pp. 65-71 (2016).
 28. Sang, W., Lu, W., Mei, L. and et al. "Research on different oxidants synergy with dielectric barrier discharge plasma in degradation of orange G: Efficiency and mechanism", *Separation and Purification Technology*, **277**, p. 119473 (2021).
 29. Hafeez, A., Javed, F., Fazal, T. and et al. "Intensification of ozone generation and degradation of azo dye in non-thermal hybrid corona-DBD plasma micro-reactor",

- Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, **159**, p. 108205 (2021).
30. Zeghioud, H., Nguyen-Tri, P., Khezami, L. and et al. "Review on discharge plasma for water treatment: Mechanism, reactor geometries, active species and combined processes", *Journal of Water Process Engineering*, **38**, p. 101664 (2020).
31. Sano, N., Kawashima, T., Fujikawa, J. and et al. "Decomposition of organic compounds in water by direct contact of gas corona discharge: Influence of discharge conditions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**(24), pp. 5906-5911 (2002).
32. Jiang, B., Zheng, J., Qiu, Sh. and et al. "Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation", *Chemical Engineering Journal*, **236**, pp. 348-368 (2014).
33. Singh, B. and Kumar, P. "Pre-treatment of petroleum refinery wastewater by coagulation and flocculation using mixed coagulant: Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM)", *Journal of Water Process Engineering*, **36**, p. 101317 (2020).
34. Ahmadi, E., Shokri, B., Mesdaghinia, A. and et al. "Synergistic effects of $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ on the performance of a non-thermal plasma reactor as a novel catalytic oxidation process for dimethyl phthalate degradation", *Separation and Purification Technology*, **250**, p. 117185 (2020).
35. Guo, H., Jiang, N., Wang, H. and et al. "Degradation of flumequine in water by pulsed discharge plasma coupled with reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites", *Separation and Purification Technology*, **218**, pp. 206-216 (2019).