کاربرد روش طرّاحی ترکیب مرکزی در بهینه‌سازی فرایندهای حذف آلودگی از خاک و آب (بررسی موردی غیرمتحرک سازی Cr(VI) توسط نانوذرات آهن صفر در خاک)

لیلا علیدخت[1]، عادل ریحانی تبار[2]، علیرضا ختائی[3]، شاهین اوستان[4]

1، 2 و 4- به ترتیب کارشناس ارشد، استادیار و دانشیار گروه علوم خاک، دانشکده‌ی کشاورزی، دانشگاه تبریز.

3- استادیار گروه شیمی کاربردی، دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه تبریز.

Alidokht_68@yahoo.com

چکیده

بهینه سازی عامل‌های مؤثر بر یک فرآیند به افزایش کارائی آن کمک می‌کند. روش طرّاحی ترکیب مرکزی به عنوان یکی از پرکاربردترین طرحهای روش رویه‌ی پاسخ به منظور طرّاحی، مدلسازی و بهینه‌سازی بسیاری از فرایندهای اصلاح آلودگی زیست-محیطی، با تعداد آزمایشات کم و دقت بالا در تخمین نتایج، مورد استفاده قرار گرفته است. در پژوهش حاضر، مدلسازی و بهینه-سازی فرآیند غیرمتحرک سازی Cr(VI) توسط نانوذرات آهن صفر در خاک، متأثر از عوامل مختلف شامل مدت زمان واکنش، غلظت اولیه‌ی Cr(VI) در خاک و درصد وزنی نانوذرات آهن، با استفاده از روش طراحی ترکیب مرکزی صورت گرفت. نتایج حاصل بیانگر معنی‌داری مدل ارائه شده و دقت و صحت بالای آن در تخمین میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI) در خاک توسط نانوذرات آهن صفر پایدار بود. مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل پلی نومیال درجه‌ی دوم تطابق بالائی با داده‌های تجربی نشان دادند (R^2=0/97 و Adj-R^2=0/94).

کلمات کلیدی: روش رویه‌ی پاسخ، طرّاحی ترکیب مرکزی، کروم.

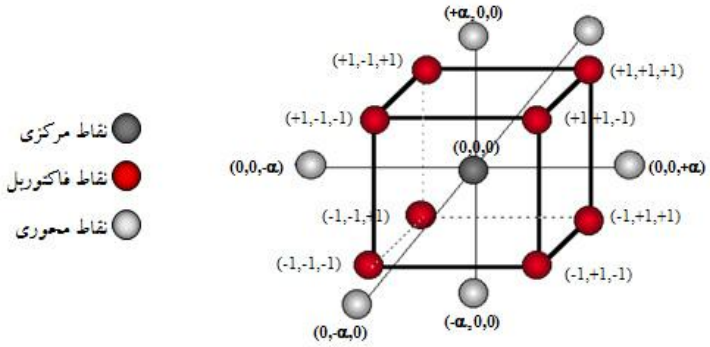
مقدمه

در سالهای اخیر مشکلات آلودگی خاک و آبهای زیرزمینی به انواع آلاینده‌ها، بسیاری از مطالعات را در جهت اصلاح آلودگی زیست‌محیطی سوق داده است. در فرایندهای اصلاح آلودگی به روشهای مختلف، عوامل متعددی در دستیابی به پاسخ بهینه دخیل می‌باشند. بهینه‌سازی عوامل مذکور به روشهای مرسوم که عمدتاً به صورت یک عامل در یک زمان[1] (OVAT) انجام می‌شود، اگرچه به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد، نیازمند تعداد زیادی آزمایش بوده و به دلیل نادیده گرفتن اثرات متقابل احتمالی بین عوامل مؤثر، شرایط بهینه‌ی تعیین شده از صحت کامل برخوردار نمی‌باشد. روش رویه‌ی پاسخ[2] (RSM) مجموعه‌ای از فنون ریاضی و آماری سودمند جهت تحلیل مسائلی است که در آنها یک متغیر وابسته یا پاسخ تحت تأثیر چندین متغیر مستقل است و هدف یافتن ترکیبی از متغیرهای مستقل است که مقدار پاسخ را بهینه می‌کند. مزیت عمده‌ی RSM نسبت به روش یک عامل در یک زمان، کاهش در تعداد آزمایش-های مورد نیاز جهت برآورد اثر عامل‌های مورد مطالعه و اثرات متقابل آنها در میزان پاسخ است (مونت‌گومری 2005). روش طراحی ترکیب مرکزی[3] (CCD) به عنوان یکی از معروف‌ترین طرح‌های RSM، در سال 1951 توسط باکس و ویلسون ارائه شده است که در آن هر عامل در پنج سطح ($+\alpha$، +1، 0، -1 و $-\alpha$) مورد بررسی قرار می‌گیرد. تعداد آزمایشات در این طرح از رابطه‌ی $N=2^k + 2k + n_C$ بدست می‌آید (k= تعداد عامل‌های مورد مطالعه)، که شامل

[1] - One variable at a time
[2] - Response surface methodology
[3] - Central composite design

آزمایشات نقاط فاکتوریل (2^k)، آزمایشات نقاط محوری ($2k$) و آزمایشات نقاط مرکزی (n_C) می‌باشند (سارابیا و اورتیز 2009).

روش CCD در مدلسازی و بهینه‌سازی بسیاری از فرآیندهای اصلاح آلودگی محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. نتایج مدلسازی و بهینه‌سازی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی ماده‌ی رنگزای C.I. Basic Blue 3 (BB3) توسط نانوذرات اکسید تیتانیوم تحت نور UV با استفاده از روش CCD نشان داد که مدل به کار رفته از صحت و دقت بالائی در تخمین میزان کارائی نانوذرات TiO_2 در تخریب BB3 برخوردار می‌باشد (ختائی و همکاران 2010). شکل 1 طراحی ترکیب مرکزی شامل نقاط فاکتوریل، نقاط محوری و نقاط مرکزی را برای سیستمی با سه متغیر مستقل نشان می‌دهد. ترکیبات Cr(VI) به عنوان آلاینده‌ی بسیار سمّی و سرطانزا شناخته شده‌اند. در این پژوهش مدلسازی و بهینه سازی فرایند غیرمتحرک سازی Cr(VI)، از طریق احیاء آن به Cr(III) توسط نانوذرات آهن صفر (ZVIN) پایدار، با استفاده از روش CCD صورت گرفت.



شکل 1. طراحی ترکیب مرکزی برای سه متغیر (k=3).

مواد و روشها

در این مطالعه ZVIN پایدار شده با نشاسته به روش احیاء با بوروهیدرید سدیم (لین و همکاران 2006) تهیه شد. نانوذرات آهن صفر به دلیل داشتن اندازه‌ی ریز ذرات و سطح ویژه‌ی بالا، کارائی بالائی در غیرمتحرک سازی Cr(VI) در خاک آلوده شده به آن تحت تأثیر عوامل مختلف نشان دادند. متغیرهای مستقل شامل غلظت ZVIN (درصد وزنی)، غلظت اولیه‌ی Cr(VI) در خاک (میلی‌گرم بر کیلوگرم) و مدت زمان واکنش (دقیقه) بوده و درصد غیرمتحرک سازی Cr(VI) به عنوان متغیر وابسته (پاسخ) در نظر گرفته شد. آزمایشات در نسبت خاک به محلول 10:1 و بدون تنظیم pH انجام شدند. در این روش تعداد عوامل مورد مطالعه و سطوح حداقل و حداکثر هر عامل در نرم‌افزار Minitab®15 وارد شده و به منظور تسهیل در ثبت شرایط آزمایشی و پردازش داده‌ها سطوح هر عامل توسط نرم‌افزار کدگذاری می‌شوند. جدول 1 اطلاعات مربوط به سطوح و دامنه‌ی متغیرهای وارد شده در مدل را نشان می‌دهد.

جدول 1- سطوح و دامنه‌ی متغیرهای وارد شده در مدل.

متغیرها	سطوح و دامنه‌ها				
	-1/682	-1	0	+1	+1/682
مقدار ZVIN (درصد وزنی) (x_1)	0/659	1	1/5	2	2/34
غلظت اولیه‌ی Cr(VI) (میلی گرم در کیلوگرم) (x_2)	177/28	450	850	1250	1522/72
زمان (دقیقه) (x_3)	2/95	20	45	70	87/04

پس از اجرای آزمایشات طرّاحی شده توسط نرم‌افزار (تعداد 20 آزمایش)، مدل پلی‌نومیال درجه دو بر اساس مقادیر کد شده‌ی هر عامل، به داده‌های تجربی برازش داده شده و مقادیر پیش‌بینی شده‌ی پاسخ‌ها ارائه گردید. معنی‌داری و عدم معنی‌داری مدل ارائه شده و هر یک از جملات آن از طریق تجزیه‌های رگرسیونی مورد ارزیابی قرار گرفتند. در نهایت سطحی از عامل‌های مورد مطالعه که به پاسخ بهینه منجر می‌شود تعیین گردید.

نتایج و بحث

به منظور بهینه سازی عامل‌های مؤثر در فرآیند غیرمتحرک سازی Cr(VI)، طرح CCD با 8 نقطه‌ی فاکتوریل، 6 نقطه-ی محوری و 6 تکرار در نقاط مرکزی (در مجموع 20 آزمایش) اجرا گردید. رابطه‌ی بین پاسخ و متغیرهای مستقل (بر اساس مقادیر کد شده) توسط معادله‌ی پلی‌نومیال درجه‌ی دوم زیر توصیف می‌شود:

$$Y = 70/6747 + 12/3952x_1 - 16/2396x_2 + 7/2190x_3 + 1/6375x_1x_2 - 0/4025x_1x_3 + 2/25x_2x_3 - 0/3979x_1^2 + 0/3092x_2^2 - 4/2198x_3^2 \quad (1)$$

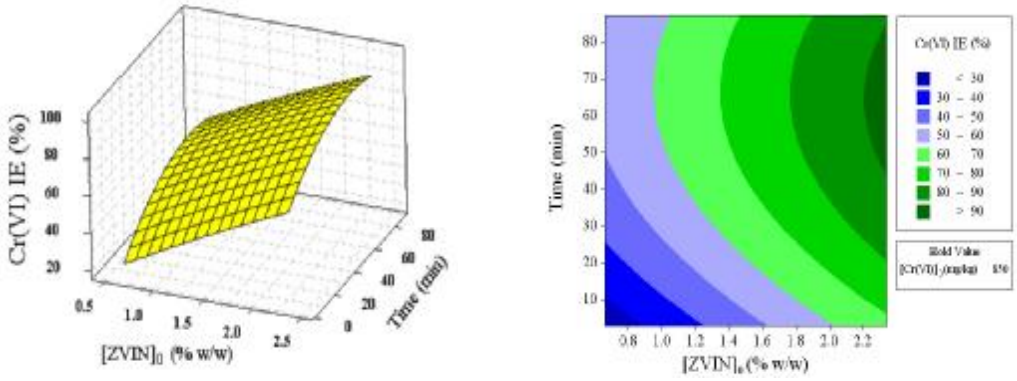
$$-1/682 \leq x_i \leq +1/682$$

در این پژوهش ارزیابی مدل ارائه شده با استفاده از تست‌های Fisher (*F*-test)، r^2 و t استیودنت (*t*-test) انجام شد. با توجه به نتایج تجزیه‌ی واریانس (جدول 2)، مدل ارائه شده در سطح احتمال 1 درصد معنی‌دار است. مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل پلی نومیال درجه‌ی دوم تطابق بالائی با داده‌های تجربی نشان دادند (R^2=0/97 و Adj-R^2=0/94) و لذا این مدل از دقت بالائی در تخمین میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI) در خاک توسط ZVIN پایدار برخوردار است. نتایج آزمون t نشان داد ضرایب اثرات خطی هر سه عامل وارد شده در مدل و ضریب اثر غیر خطی عامل زمان در پاسخ معنی‌دار بود. در حالیکه ضرایب اثرات متقابل بین متغیرها غیرمعنی‌دار بودند.

جدول 2- نتایج تجزیه‌ی واریانس مدل ارائه شده.

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه‌ی آزادی	میانگین مربعات	*F*
رگرسیون	6739/25	9	748/81	34/33**
باقی‌مانده	218/14	10	21/81	
کل	6957/39	19		

نرم‌افزار Minitab با قابلیت رسم منحنی‌های دو بعدی و سه بعدی رویه‌ی پاسخ به تفسیر بهتر چگونگی تأثیر عوامل مختلف بر میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI) کمک می‌کند. به عنوان مثال، درصد غیرمتحرک سازی Cr(VI) در خاک آلوده به کروم با غلظت 850 میلی‌گرم در کیلوگرم، به عنوان تابعی از مدت زمان واکنش (دقیقه) و مقدار ZVIN (درصد وزنی) در شکل 2 نشان داده شده است. در این شکل تغییرات میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI) با تغییر توأم درصد وزنی ZVIN و مدت زمان واکنش مشهود است. با توجه به این شکل، با افزایش مدت زمان واکنش از 5 به 65 دقیقه شیب تغییرات در میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI) زیاد بوده و در مدت زمان بالاتر از 65 دقیقه کاهش می‌یابد.
بررسی تأثیر توأم مدت زمان واکنش (دقیقه) و غلظت اولیه‌ی Cr(VI) در خاک (میلی‌گرم در کیلوگرم) در حضور 1/5 درصد وزنی ZVIN نشان داد مدت زمان مورد نیاز برای رسیدن به حداکثر میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI) با افزایش غلظت اولیه‌ی Cr(VI) افزایش می‌یابد، به طوری که این زمان در خاکی با غلظت Cr(VI) برابر 300 میلی‌گرم در کیلوگرم، 55 دقیقه و در غلظت‌های بالای 1100 میلی‌گرم در کیلوگرم به 70 دقیقه می‌رسد. بعلاوه، تغییر در مقدار ZVIN و غلظت اولیه‌ی Cr(VI) در خاک تأثیر قابل توجهی در کارائی فرآیند دارد. با توجه به نتایج بدست آمده، میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI)، زمانیکه مقدار ZVIN 0/6 درصد وزنی و غلظت اولیه‌ی Cr(VI) در خاک 1522/72 میلی-گرم در کیلوگرم است، به حداقل می‌رسد.
هدف از اجرای طرح CCD دستیابی به شرایطی است که در آن درصد غیرمتحرک سازی Cr(VI) بهینه است. نتایج بهینه سازی فرآیند نشان داد که حداکثر میزان غیرمتحرک سازی Cr(VI) (90/63%) در خاک در شرایط بهینه‌ی زیر بدست می آید: غلظت Cr(VI)=400 میلی گرم در کیلوگرم، غلظت ZVIN=1/5 درصد وزنی و مدت زمان واکنش=60 دقیقه. به منظور ارزیابی نتایج بهینه سازی، آزمایشی در قالب شرایط بهینه اجرا و نتایج مورد مقایسه قرار گرفت. نزدیک بودن مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده توسط مدل، نشان دهنده‌ی قابلیت بالای مدل ارائه شده در پیش‌بینی مقدار پاسخ در خاک آلوده به کروم می‌باشد. به طور کلی نتایج بدست آمده تائید کننده این مطلب است که روش طرّاحی ترکیب مرکزی یک روش مناسب برای طرّاحی آزمایشات غیرمتحرک سازی Cr(VI) توسط ZVIN در خاک و بهینه سازی عوامل مؤثر بر فرآیند می‌باشد.



شکل 2. منحنی‌های دو بعدی و سه بعدی درصد غیرمتحرک سازی Cr(VI) به عنوان تابعی از غلظت ZVIN (درصد وزنی) و مدت زمان واکنش (دقیقه).

منابع

Box G E P, Wilson K B, 1951. On the experimental attainment of optimum conditions. J. R. Stat. Soc. B 13: 1–14.

Khataee AR, Fathinia M, Aber S, Zarei M, 2010. Optimization of photocatalytic treatment of dye solution on supported TiO_2 nanoparticles by central composite design: Intermediates identificatin, J. Hazard. Mater 181: 886–897.

Lien HL, Elliott DW, Sun YP, Zhang WX, 2006. Recent Progress in Zero-valent Iron Nanoparticles for Groundwater Remediation. J. Environ. Eng. Manag. 16: 371–380.

Montgomery DC. 2005. Design and Analysis of Experiments: Response surface method and designs, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc.

Sarabia LA, Ortiz MC, 2009. Response Surface Methodology. In: Brown S, Tauler R, Walczak R (eds.) Comprehensive Chemometrics 1: 345–390.