



دانشگاه گیلان
۱۳۵۳_۱۹۷۴

چاپ اول

بهینه‌سازی و طراحی آزمایش‌ها در تصفیهٔ پساب‌های صنعتی

تصنیف:

ناز چائی بخش لنگرودی
دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه گیلان

مرکز نشر دانشگاه گیلان

بهینه‌سازی و طراحی آزمایش‌ها در تصفیهٔ پساب‌های صنعتی

تصنیف: ناز چائی بخش لنگرودی

Optimization and Design of Experiments in Industrial Wastewater Treatment

By:

Naz Chaibakhsh Langroudi, Ph. D

University of Guilan Press

این کتاب با رویکردی نوین و کاربردی، مفاهیم بنیادین و پیشرفته روش سطح پاسخ و طراحی آزمایش‌ها را به صورت منسجم و مرحله به مرحله ارائه می‌دهد. ترکیب مباحث نظری با مثال‌ها و مطالعات موردی واقعی در حوزه تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، به خواننده کمک می‌کند تا علاوه بر درک عمیق مفاهیم، توانایی مدل‌سازی، تحلیل و بهینه‌سازی فرآیندها را در عمل به دست آورد. این اثر مرجعی کارآمد برای دانشجویان، پژوهشگران و مهندسان است و می‌تواند راهنمایی عملی برای پروژه‌های تحقیقاتی، پایان‌نامه‌ها و فعالیت‌های صنعتی در حوزه محیط‌زیست و فرآیندهای مهندسی باشد. مطالعه این کتاب به مخاطبان کمک می‌کند تا با کاهش هزینه‌های آزمایشگاهی، سرعت دستیابی به نتایج دقیق و بهینه را افزایش دهند و تصمیمات علمی و مستند اتخاذ کنند.



ISBN: 978-600-153-340-2



بهینه‌سازی و طراحی آزمایش‌ها در تصفیهٔ پساب‌های صنعتی

تصنیف:

دکتر ناز چائی‌بخش لنگرودی

دانشیار دانشکده شیمی دانشگاه گیلان

مرکز نشر دانشگاه گیلان

۱۴۰۴



دانشگاه گیلان
۱۳۵۳-۱۹۷۴

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۱۵۳-۳۴۰-۲

سرشناسه	: چایی بخش لنگرودی، ناز
عنوان و نام پدیدآور	: بهینه سازی و طراحی آزمایش ها در تصفیه پساب های صنعتی / مولف ناز چایی بخش لنگرودی ؛ ویراستار علمی علیرضا پنداشته ؛ ویراستار ادبی سیده محدثه میرجعفری.
مشخصات نشر	: رشت: دانشگاه گیلان، ۱۴۰۴.
مشخصات ظاهری	: ج، ۱۷۵ ص:، مصور، جدول، نمودار.
شابک	: 978-600-153-340-2
وضعیت فهرست نویسی	: فیپا
یادداشت	: کتابنامه: ص: ۱۶۶-۱۶۷.
یادداشت	: نمایه.
موضوع	: فاضلاب -- تصفیه -- آزمایش Sewage -- Purification -- Testing فاضلاب -- تصفیه Sewage -- Purification فاضلاب -- تصفیه زیستی Sewage -- Purification -- Biological treatment
شناسه افزوده	: پنداشته، علیرضا، ۱۳۵۱ -، ویراستار
شناسه افزوده	: دانشگاه گیلان
رده بندی کنگره	: TD۷۴۵:
رده بندی دیویی	: ۶۲۸/۳:
شماره کتابشناسی ملی	: ۱۰۱۹۹۴۰۱:

مرکز نشر دانشگاه گیلان

عنوان کتاب	: بهینه سازی و طراحی آزمایش ها در تصفیه پساب های صنعتی
مؤلف	: دکتر ناز چایی بخش لنگرودی
ویراستار علمی	: دکتر علیرضا پنداشته
ویراستار ادبی	: سیده محدثه میرجعفری
نوبت چاپ	: اول، ۱۴۰۴
ناشر	: مرکز نشر دانشگاه گیلان
شمارگان	: ۱۰۰۰ جلد

* هرگونه چاپ و تکثیر صرفاً در اختیار مرکز نشر دانشگاه گیلان است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
پیشگفتار نویسنده	چ
فصل اول: آشنایی با طراحی آزمایش‌ها و روش سطح پاسخ	
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- انتخاب متغیرهای مستقل	۶
۳-۱- طراحی آزمایش‌ها در روش سطح پاسخ	۷
۴-۱- تقریب توابع پاسخ	۹
۵-۱- مدل‌های رگرسیون خطی	۱۱
۵-۱-۱- تخمین پارامترها در مدل‌های رگرسیون خطی	۱۳
۵-۱-۲- آزمون فرضیه در رگرسیون چندگانه (چندمتغیره)	۱۶
۵-۱-۳- آزمون اهمیت رگرسیون	۱۷
۶-۱- بررسی کارایی مدل	۱۹
۷-۱- بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ	۲۲
۷-۱-۱- تابع مطلوبیت	۲۳
فصل دوم: کاربرد روش سطح پاسخ در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی	
۲-۱- مقدمه	۲۶
۲-۲- انعقاد- لخته‌سازی	۲۷
۲-۳- جذب سطحی و جذب زیستی	۳۰
۲-۴- فرایند اکسیداسیون پیشرفته	۳۵
۲-۵- تصفیه الکتروشیمیایی	۳۷
۲-۶- سایر کاربردهای روش سطح پاسخ در تصفیه آب و پساب	۳۷
۲-۷- اصلاح روش سطح پاسخ	۴۰

فصل سوم: استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت برای مدل سازی و بهینه سازی با روش

سطح پاسخ

۳-۱-مقدمه.....	۴۴
۳-۲-طراحی آزمایش و آنالیز متغیرها.....	۴۶
۳-۲-۱-مشخص نمودن حد بالا و پایین متغیرها.....	۴۹
۳-۲-۲-تکرار آزمایش ها.....	۴۹
۳-۲-۳-دسته بندی.....	۵۰
۳-۲-۴-نقاط مرکزی.....	۵۰
۳-۲-۵-تصادفی کردن.....	۵۰
۳-۲-۶-ارزیابی طرح آزمایش.....	۵۰
۳-۲-۷-ارزیابی دقت مدل.....	۵۲
۳-۲-۸-آنالیز طراحی و پاسخ.....	۵۴
۳-۲-۹-اثرات.....	۵۴
۳-۲-۱۰-آنالیز واریانس.....	۵۴
۳-۲-۱۱-نمودارهای مدل.....	۵۹
۳-۳-بهینه سازی با نرم افزار دیزاین اکسپرت.....	۶۲

فصل چهارم: مثال هایی از استفاده از روش سطح پاسخ برای مدل سازی و بهینه سازی

فرایندهای تصفیه پساب

۴-۱-مدل سازی و بهینه سازی تصفیه پساب حاوی ماده رنگزا با استفاده از منعقدکننده طبیعی.....	۶۶
۴-۱-۱-تهیه عصاره موسیلاژ گیاه بارهنگ.....	۶۷
۴-۱-۲-سنجش حذف ماده رنگزا و COD.....	۶۸
۴-۱-۳-طراحی آزمایش، تحلیل آماری و بهینه سازی با روش سطح پاسخ.....	۶۸
۴-۱-۴-برازش مدل و آنالیز واریانس.....	۷۰
۴-۱-۵-شرایط بهینه.....	۷۴
۴-۱-۶-تهیه عصاره موسیلاژ گیاه خاکشیر و حذف رنگزا.....	۷۷

۷۷.....	۴-۱-۷-طراحی آزمایش، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ
۷۸.....	۴-۱-۸-برازش مدل و ANOVA
۸۲.....	۴-۱-۹-اثر متغیرها
۸۳.....	۴-۱-۱۰-شرایط بهینه
۸۵.....	۴-۲-۲-مدل‌سازی و بهینه‌سازی تصفیه شیرابه مرکز انباشت زباله
۸۶.....	۴-۲-۱-جمع‌آوری نمونه و خصوصیات شیرابه
۸۷.....	۴-۲-۲-آماده‌سازی موسیلاژ گیاه تخم ریحان
۸۷.....	۴-۲-۳-آزمایش‌های انعقاد-لخته‌سازی
۸۸.....	۴-۲-۴-فرایند ازن‌زنی
۸۸.....	۴-۲-۵-طراحی آزمایش‌ها، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ
۸۹.....	۴-۲-۶-برازش مدل و آنالیز واریانس
۹۰.....	۴-۲-۷-اثرات متغیرها
۹۶.....	۴-۲-۸-پساتصفیه شیرابه توسط ازن‌زنی
۹۷.....	۴-۳-۳-مدل‌سازی و بهینه‌سازی تصفیه پساب صنایع داروسازی
۹۹.....	۴-۳-۱-سننر کاتالیزور
۱۰۰.....	۴-۳-۲-فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون
۱۰۰.....	۴-۳-۳-فرایند ازن‌زنی
۱۰۰.....	۴-۳-۴-آنالیز پاسخ
۱۰۱.....	۴-۳-۵-طراحی آزمایش‌ها، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ
۱۰۳.....	۴-۳-۶-برازش مدل و آنالیز آماری برای تخریب فنتونی دارو
۱۰۴.....	۴-۳-۷-اثر متغیرها
۱۰۷.....	۴-۳-۸-بهینه‌سازی فرایند فنتون
۱۰۸.....	۴-۳-۹-تصفیه محلول حاوی دارو با روش ترکیبی اکسیداسیون فنتون/ازن‌زنی
۱۰۹.....	۴-۴-طراحی باکس-بنکن برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زای قرمز خنثی

۱۱۰.....	۴-۴-۱-آزمایش های فوتوکاتالیزوری
۱۱۱.....	۴-۴-۲-طراحی آزمایش، آنالیز آماری و بهینه سازی با روش سطح پاسخ
۱۱۷.....	۴-۴-۳-شرایط بهینه
۱۱۸.....	۴-۵-مدل سازی و بهینه سازی حذف سورفکتانت از پساب با اکسیداسیون شبه فنتون
۱۲۰.....	۴-۵-۱-فرایند اکسیداسیون شبه فنتون و آنالیز پاسخ
۱۲۱.....	۴-۵-۲-طراحی آزمایش، تحلیل آماری و بهینه سازی با روش سطح پاسخ
۱۲۱.....	۴-۵-۳-برازش مدل و ANOVA
۱۳۰.....	۴-۶-مدل سازی و بهینه سازی فرایند تصفیه پساب حاوی لاتکس
۱۳۱.....	۴-۶-۱-جمع آوری نمونه و خصوصیات آن
۱۳۲.....	۴-۶-۲-فرایند انعقاد-لخته سازی (CF)
۱۳۲.....	۴-۶-۳-اکسیداسیون پیشرفته با واکنش فنتون
۱۳۳.....	۴-۶-۴-طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه سازی با روش سطح پاسخ
۱۳۳.....	۴-۶-۵-آنالیز آماری و بهینه سازی فرایند CF
۱۳۷.....	۴-۶-۶-آنالیز آماری و بهینه سازی فرایند اکسیداسیون فنتون
۱۴۲.....	۴-۷-مدل سازی و بهینه سازی فرایند رنگ زدایی فوتوکاتالیستی با استفاده از TiO_2
۱۴۵.....	۴-۷-۱-آزمایش های فوتوکاتالیزوری و آنالیز حذف رنگزا
۱۴۵.....	۴-۷-۲-طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه سازی با روش سطح پاسخ
۱۵۰.....	۴-۸-مدل سازی و بهینه سازی فرایند رنگ زدایی فوتوکاتالیستی با نانوکامپوزیت بر پایه TiO_2
۱۵۰.....	۴-۸-۱-سنتز فتوکاتالیست ترکیبی ZnS/TiO_2
۱۵۱.....	۴-۸-۲-آزمایش های فوتوکاتالیز و آنالیز حذف رنگزا
۱۵۱.....	۴-۸-۳-طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه سازی با روش سطح پاسخ
۱۵۲.....	۴-۸-۴-برازش مدل و آنالیز آماری
۱۵۶.....	۴-۹-مدل سازی و بهینه سازی فرایند تصفیه پساب حاوی ماده رنگزا با استفاده از نانوکاتالیزور فریت مس
۱۵۷.....	۴-۹-۱-سنتز نانوکاتالیزور و آنالیز حذف رنگزا

۴-۹-۲- طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه سازی با روش سطح پاسخ.....	۱۵۸
۴-۱۰- نتیجه گیری و چشم انداز آینده	۱۶۳
فهرست منابع.....	۱۶۵
واژه نامه.....	۱۶۹
نمایه	۱۷۳

پیشگفتار نویسنده

رشد روزافزون فعالیت‌های تحقیق و توسعه در واحدهای صنعتی، استفاده از روش‌های مناسب جهت کاهش آزمایش‌های لازم برای سرعت بخشیدن به نتیجه‌گیری صحیح و منطقی را ضروری ساخته است. در صنایع نیز جهت افزایش بهره‌وری و بهینه‌سازی فرایندها، لازم است که از روش‌های مناسب برای بهینه‌سازی و پیشگویی شرایط عملیاتی استفاده نمود. استفاده از روش سطح پاسخ بر اساس طراحی آزمایش‌ها، علاوه بر کاهش هزینه‌ها، دستیابی به نتایج قابل اطمینان را میسر می‌سازد. روش سطح پاسخ، مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی کاربردی برای توسعه، بهبود و بهینه‌سازی فرایندها است. همچنین، این روش برای طراحی، توسعه و فرمول‌بندی محصولات جدید و نیز بهبود طرح‌های موجود قابل استفاده است. در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای در زمینه کاربرد روش سطح پاسخ برای تحلیل و بهینه‌سازی فرایندهای مختلف در تصفیه آب و پساب انجام شده است. هدف از تألیف این کتاب آشنایی با روش سطح پاسخ و کاربرد آن برای مدل‌سازی، تحلیل و بهینه‌سازی فرایندهای مختلف در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی است که خواننده در آینده بتواند در کار تحقیقاتی یا صنعت از مزایای این روش استفاده کند. این کتاب مشتمل بر چهار فصل است: فصل اول، شامل مقدمه و آشنایی با طراحی آزمایش‌ها و روش سطح پاسخ است. در فصل دوم، کاربرد روش سطح پاسخ و دستاوردهای این روش در فناوری‌های مختلف تصفیه آب و پساب‌های صنعتی مورد بررسی قرار گرفته است. از آن‌جا که نرم‌افزار دیزاین اکسپرت یکی از نرم‌افزارهای کارآمد برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایندها با روش سطح پاسخ است، در فصل سوم این کتاب به معرفی این نرم‌افزار و نحوه استفاده از آن پرداخته شده است. در فصل چهارم کتاب نیز مثال‌هایی از استفاده از روش سطح پاسخ برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایندهای تصفیه پساب آمده است. تمامی این مثال‌ها تحقیقاتی است که توسط نویسنده انجام شده است. در این نمونه‌ها، روش‌های طراحی آزمایش‌ها، مدل‌سازی و نتایج آنالیز واریانس و بهینه‌سازی فرایند ملاحظه می‌شود که می‌توانند برای انتخاب پارامترها و محدوده آن‌ها در تحقیقات مشابه مفید واقع شوند. امید است که این کتاب بتواند ابزار مفیدی برای محققان، دانشجویان، مهندسان و کسانی باشد که در زمینه محیط‌زیست و تصفیه آب و پساب فعالیت دارند.

فصل اول

آشنایی با طراحی آزمایش‌ها و روش سطح پاسخ

۱-۱- مقدمه

بهینه‌سازی فرایندی است که با آن می‌توان پاسخ بهینه مسائل گوناگون را تعیین کرد. در بیشتر موارد آنچه با هدف بهینه‌سازی انجام می‌دهیم بهبود است. بهینه‌سازی به دنبال بهبود عملکرد در رسیدن به نقطه یا نقاط بهینه است. در مقایسه الگوریتم‌های بهینه‌سازی، دو معیار همگرایی و عملکرد مطرح می‌شود. بعضی از الگوریتم‌ها دارای همگرایی بوده ولی ممکن است عملکرد ضعیفی داشته باشند، یعنی فرایند بهبود آن‌ها از کارایی و سرعت لازم برخوردار نباشد. برعکس، بعضی دیگر از الگوریتم‌ها همگرایی نداشته ولی عملکرد آن‌ها بسیار خوب است.

روش طراحی آزمایش‌ها^۱ یکی از روش‌های بهبود کیفیت است که در دهه ۱۹۹۰ به‌عنوان یک مزیت رقابتی در کشورهای غربی و ژاپن مطرح شد. استفاده صحیح از روش‌های طراحی آزمایش‌های آماری می‌تواند باعث سهولت در مراحل طراحی و تولید محصولات جدید و بهبود محصولات موجود گردد. این روش در اغلب صنایع، نظیر صنایع الکترونیک و نیمه‌هادی‌ها، هوافضا، اتومبیل، تجهیزات پزشکی، غذایی، داروسازی و صنایع شیمیایی و فرایندی به‌کار گرفته شده است. طراحی آزمایش‌ها یک رویکرد علمی است که به محققان اجازه کسب دانش برای فهم بهتر یک فرایند و همچنین تعیین چگونگی تأثیر ورودی‌ها را بر خروجی‌ها می‌دهد. در حقیقت، طراحی آزمایش، شامل اعمال تغییرات هدفمند به متغیرهای ورودی یک سیستم است، به صورتی که مشاهده تغییرات در پاسخ خروجی و شناسایی دلایل آن امکان‌پذیر باشد. ازجمله اهداف طراحی آزمایش، بهینه‌سازی و تعیین مشخصات فرایند، تعیین نوع مواد، تولید محصول و ارتقای آن و تعیین تلورانس اجزا و سیستم‌ها است. از مزایای طراحی آزمایش می‌توان کاهش زمان فرایند، بهبود عملکرد فرایند، بهبود عملکرد محصولات، دستیابی به محصول و فرایند پایدارتر و بررسی مواد و طراحی جایگزین را نام برد.

انجام آزمایش با روش آزمایش با یک معیار یا روش یک متغیر در یک زمان^۲ همواره متضمن هزینه و زمان است. ازاین‌رو، انجام آزمایش‌های مؤثر که با صرف حداقل هزینه و زمان، بیشترین اطلاعات را به دست بدهد، آرمان هر مهندس یا محقق است و این هزینه و زمان هنگامی که تعداد عوامل افزایش پیدا کند به‌صورت صعودی افزایش پیدا می‌کند؛ بنابراین به روشی نیاز است که در آن بتوان با صرف حداقل هزینه و زمان، به بیشترین اطلاعات در مورد فرایند دست پیدا کرد، نتیجه‌گیری‌های منطقی ارائه کرد و مدارک مستند در خصوص فرایند به دست آورد. استفاده از روش طراحی آزمایش در توسعه فرایند تولید می‌تواند زمان تولید و هزینه‌ها را تقلیل داده و به فرایندها و فرآورده‌هایی منتهی شود که در نوع خود عملکرد بهتر و اعتمادپذیری بالاتر از آن‌هایی دارند که با

1. Design of Experiments (DOE)

2. One-variable-at-a-time (OVAT)

کاربرد روش‌های دیگر به دست آمده‌اند. یکی از پرکاربردترین و مؤثرترین روش‌های طراحی و بهینه سازی آزمایش‌ها، روش سطح پاسخ^۱ است.

روش سطح پاسخ یک رویکرد به روز و شناخته شده برای ساخت مدل‌های تقریبی مبتنی بر آزمایش‌های فیزیکی و یا شبیه سازی کامپیوتری است. روش سطح پاسخ، که توسط باکس^۲ و ویلسون^۳ ابداع شد، مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری و ریاضی کاربردی برای توسعه، بهبود و بهینه سازی فرایندها است. همچنین، در طراحی، توسعه و فرمول بندی محصولات جدید و نیز بهبود طرح‌های موجود استفاده می‌شود. گسترده ترین کاربرد روش سطح پاسخ در صنعت و فرایندهای صنعتی است که از جمله می‌توان به صنایع شیمیایی، پتروشیمی، غذایی، دارویی و میکروبیولوژی اشاره نمود. در سال‌های اخیر روش سطح پاسخ به ابزاری محبوب برای بهینه سازی و آنالیز فرایندهای مختلف در تصفیه آب و پساب تبدیل شده است. از جمله این فرایندها می‌توان به انعقاد-لخته سازی، جذب سطحی، اکسیداسیون پیشرفته و تصفیه الکتروشیمیایی اشاره کرد که در فصل دوم کتاب به آن پرداخته شده است. با وجود نرم افزارهای مختلف استفاده از روش سطح پاسخ نسبتاً ساده به نظر می‌رسد؛ با این وجود این سادگی منجر به استفاده از این روش در موارد غیر ضروری و نامناسب شده است. برای کاربرد موفقیت آمیز این روش، درک کاملی از روش سطح پاسخ از جمله محدودیت‌ها و کاربردی بودن آن و همچنین فرایندی که مورد مطالعه قرار می‌گیرد، مورد نیاز است. هدف از نگارش این کتاب نیز شناخت این کاربردها و محدودیت‌ها است.

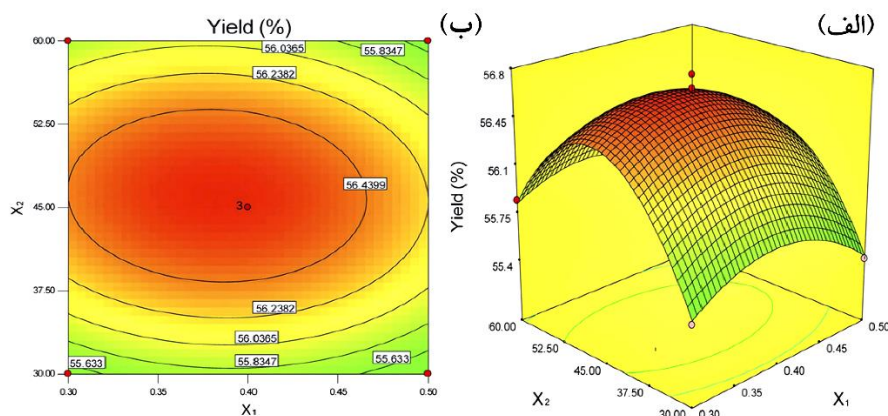
استفاده از روش سطح پاسخ برای بهبود کیفیت، طراحی محصول و آنالیز عدم قطعیت بسیار مؤثر است، به ویژه در شرایطی که چندین متغیر ورودی بر معیار عملکرد یا مشخصه کیفی فرایند یا محصول مؤثر باشد. این معیار عملکردی یا مشخصه کیفی، پاسخ نامیده شده و به طور معمول در مقیاس پیوسته اندازه گیری می‌شود. اگرچه، پاسخ‌های توصیفی، درجه بندی و پاسخ‌های شهودی نیز قابل بررسی هستند، در اغلب کاربردهای واقعی روش سطح پاسخ، بیش از یک پاسخ در نظر گرفته می‌شود. متغیرهای ورودی که متغیرهای مستقل نیز نامیده می‌شوند، برای رسیدن به اهداف مورد نظر، تحت کنترل مهندس یا متخصص هستند. در واقع تجسم گرافیکی محیط مسأله، روش سطح پاسخ را به نتیجه می‌رساند. عموماً نتایج به صورت کانتورهای دوبعدی و نمودارهای سه بعدی نمایش داده می‌شود.

شکل (۱-۱) رابطه بین متغیر پاسخ (Y) و دو متغیر اصلی فرایند را نمایش می‌دهد.

^۱. Response surface methodology (RMS)

^۲. Box

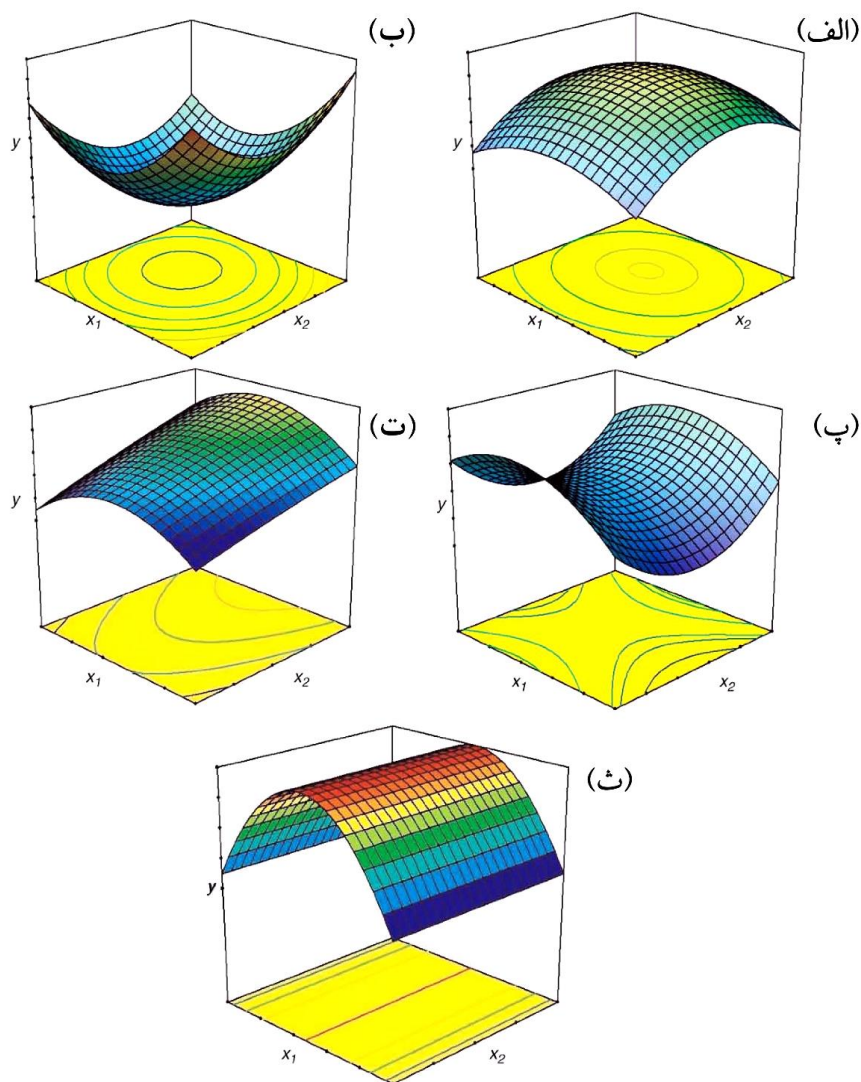
^۳. Wilson



شکل ۱-۱- الف) سطح پاسخ، رابطه بین بازده فرایند شیمیایی و متغیرهای فرایندی را نشان می‌دهد.

ب) نمودار کانتور سطح پاسخ [۱۳]

در شکل (۱-۲) انواع مختلف نمودارهای سطح پاسخ به‌دست آمده از مدل درجه دوم نشان داده شده است. در سطوح نشان داده شده در شکل‌های (۱-۲-الف) و (۱-۲-ب)، نقاط بیشینه و کمینه در ناحیه آزمایشی قرار داشته و نمودارهای کانتور بیضی یا دایره را نمایش می‌دهند. اگر نمودار کانتور مشابه با شکل (۱-۲-پ) یک هذلولی باشد، یک نقطه زین اسبی وجود دارد که نقطه عطفی بین ماکزیمم و مینیمم نسبی است. در شکل (۱-۲-ت)، نقطه بیشینه خارج از ناحیه آزمایشی قرار دارد، درحالی‌که در شکل (۱-۲-ث)، وضعیت نسبت به یکی از متغیرها ثابت بوده و تغییر آن بر سیستم مؤثر نخواهد بود. لازم به ذکر است که اگر تعداد فاکتورها بیشتر از سه مورد باشد، ترسیم نمودار تنها در صورتی امکان‌پذیر است که یک یا چند متغیر ثابت در نظر گرفته شود.



شکل ۱-۲- نمودارهای سه‌بعدی مختلف از سطح پاسخ حاصل از مدل درجه دوم و نمودارهای کانتور متناظر آن:

الف- بیشینه، ب- کمینه، پ- زین اسبی، ت- بیشینه خارج از ناحیه آزمایش و ث- هم‌تراز [۱۳]

مدل‌های ریاضی ایجادشده در روش سطح پاسخ، روابط بین متغیرهای مستقل و متغیرهای وابسته (پاسخ‌ها) را بیان می‌کنند. روش سطح پاسخ متشکل از استراتژی تجربی برای یافتن فضای فرایند یا متغیرهای مستقل، مدل‌سازی آماری تجربی برای توسعه رابطه تقریبی مناسب بین متغیرهای فرایندی و پاسخ، و روش‌های بهینه‌سازی برای یافتن سطوح یا مقادیر متغیرهای فرایندی با هدف

ایجاد پاسخ‌های مطلوب (برای مثال، بازده حداکثر) است. لازم به ذکر است که سطح پاسخ برای فرایندهای دارای تعاملات خطی و مربعی مناسب‌تر است. برای مدل‌های پیچیده‌تر، روش‌هایی مانند شبکه‌های عصبی مصنوعی یا روش‌های مبتنی بر یادگیری ماشین ممکن است عملکرد بهتری داشته باشند.

به‌طور خلاصه، روش سطح پاسخ، مستلزم به‌کارگیری طراحی آماری تجربی، مدل‌سازی رگرسیون خطی و روش‌های بهینه‌سازی است. برای استفاده از روش سطح پاسخ به‌عنوان ابزار بهینه‌سازی، چند مرحله وجود دارد که شامل:

- (۱) انتخاب متغیرهای مستقل و گستره آن‌ها
- (۲) انتخاب طرح تجربی و انجام آزمایش‌ها
- (۳) ایجاد معادلات مربوط به مدل رگرسیون خطی بر اساس نتایج تجربی
- (۴) تأیید کارایی مدل
- (۵) نمایش گرافیکی مدل و به دست آوردن شرایط بهینه است.

۱-۲- انتخاب متغیرهای مستقل

ممکن است متغیرهای مستقل (فاکتورها) زیادی بر پاسخ سیستم مؤثر باشند. از آن‌جا که به دلایل اقتصادی، نمی‌توان همه این متغیرها را در طراحی تجربی در نظر گرفت، انجام آزمایش‌های غربالگری^۱ برای تشخیص مؤثرترین متغیرها ضروری است. معمولاً این متغیرها با انجام آزمایش‌ها با رویکرد یک متغیر در هر زمان یا طرح‌های فاکتوریل دوسطحی تعیین می‌شوند. انتخاب سطوح مناسب برای این عوامل که متغیرها باید نسبت به آن‌ها آزمایش شوند نیز اهمیت دارد؛ زیرا بر دقت معادله مدل مؤثر است. برای گستره انتخاب محدودتر متغیرها، دانش اولیه از سیستم یا فرایند مورد مطالعه ضروری است. تأثیرات متقابل بین متغیرها ممکن است مدل را پیچیده‌تر کند و نیاز به تحلیل دقیق‌تری داشته باشد.

کدگذاری متغیرهای انتخابی پیش از تحلیل رگرسیون و با هدف نرمالیزه کردن آن‌ها انجام می‌شود. متغیرهای مستقل دارای واحد و اندازه‌های مختلف بوده و کدگذاری تضمین می‌کند که تمام متغیرهای مستقل به‌طور مساوی بر پاسخ‌ها مؤثرند. معادله (۱-۱) به‌منظور تبدیل مقدار حقیقی یک متغیر به مقدار کدشده استفاده می‌شود.

$$x_i = \frac{z_i - z_0}{\Delta z_i} \quad (1-1)$$

^۱. Screening experiments

که در آن، x_i نشانگر مقدار کدگذاری شده و بدون بعد از متغیر مستقل، z_i مقدار حقیقی متغیر مستقل i ، z_0 مقدار حقیقی متغیر مستقل i در نقطه مرکزی و Δz_i نشان‌دهنده تغییر گام بین سطح پایین (-۱) و سطح بالا (+۱) است.

۳-۱- طراحی آزمایش‌ها در روش سطح پاسخ

طراحی‌های مختلفی برای انجام آزمایش‌های موجود هستند. این طرح‌ها از نظر انتخاب نقاط آزمایشی و تعداد آزمایش‌ها با هم متفاوت‌اند. از جمله برخی طراحی‌های معروف مورد استفاده می‌توان به:

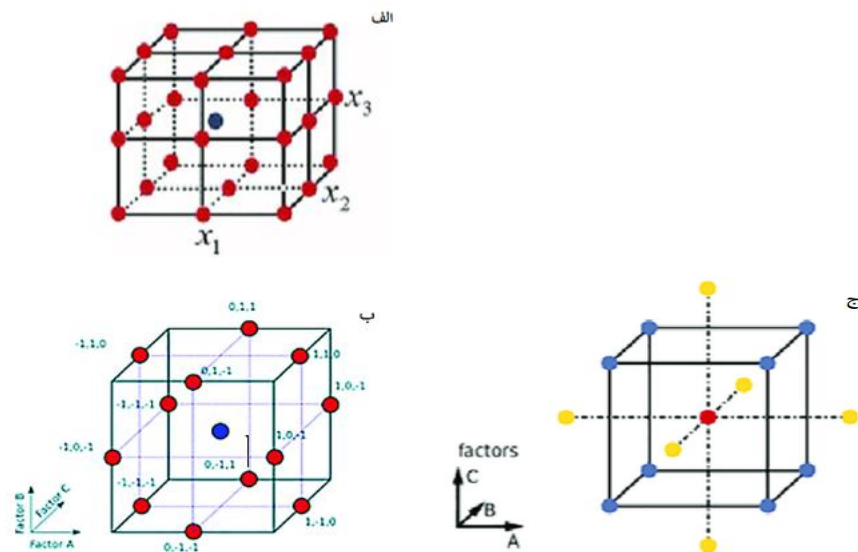
(۱) طرح فاکتوریل سه سطحی کامل،

(۲) طرح باکس-بنکن^۱

(۳) طراحی مرکب مرکزی (CCD)

اشاره کرد. ماتریس‌های طراحی برای این طرح‌ها و با در نظر گرفتن سه متغیر مستقل در شکل

(۳-۱) نشان داده شده‌اند.



شکل ۳-۱- روش‌های مختلف طراحی آزمایش برای سه متغیر ($k=3$) (الف) طرح فاکتوریل سه سطحی کامل ($n=27$)، (ب) طرح باکس-بنکن ($n=15$) و طرح مرکب مرکزی ($n=17$). n نشان‌دهنده تعداد آزمایش‌ها بوده و در حالت الف، $C_p=1$ و در حالت‌های ب و ج $C_p=3$ است [۱۴].

¹. Box-Behnken (BBD)

در طرح فاکتوریل سه‌سطحی کامل، فاکتورها در سه سطح ۱-، ۰ و ۱+ که به ترتیب نشانگر کمینه، متوسط و بیشینه بوده، متغیر هستند. تعداد آزمایش‌های لازم از رابطه 3^k تعیین می‌کند که k نشانگر تعداد متغیرهای مستقل است. برای بیش از دو متغیر مستقل، تعداد آزمایش‌های موردنیاز بسیار زیاد خواهد بود و معمولاً از سایر طرح‌ها استفاده می‌شود.

در سال ۱۹۶۰، با ترکیب طرح‌های فاکتوریل دوسطحی و بلوک ناقص، طرح باکس-بنکن پیشنهاد داده شد. طرح باکس-بنکن از نظر هزینه اقتصادی تر است، اما برای فرایندهای دارای قیود فیزیکی، دقت کمتری دارد. همان‌طور که در شکل (۳-ب) نشان داده شده، در این روش تمامی نقاط آزمایشی بر روی کره‌ای به شعاع $\sqrt{2}$ قرار گرفته و به دلیل کاهش تعداد آزمایش‌های موردنیاز در مقایسه با طرح فاکتوریل کامل، بسیار کارآمد است. در طرح باکس-بنکن، هیچ نقطه آزمایشی در رئوس مکعب قرار ندارد. بنابراین، در مواردی که هزینه انجام آزمون در این نقاط بالا بوده یا اجرای آن غیرممکن باشد مؤثر است. تعداد آزمایش‌ها با استفاده از رابطه $2k(k-1) + c_p$ محاسبه می‌شود. k بیانگر تعداد فاکتورها و c_p تعداد تکرارها در نقطه مرکزی است.

طرح مرکب مرکزی توسط باکس^۱ و ویلسون^۲ در سال ۱۹۵۱ به‌عنوان جایگزینی برای طرح فاکتوریل سطح کامل معرفی شد. این طرح شامل طرح فاکتوریل دوسطحی، نقطه مرکزی و یک طرح اضافی است که در آن نقاط آزمایشی در فاصله α از مرکز هستند. تعداد اجرای آزمایش‌ها از رابطه $2k(k-1) + c_p$ محاسبه شده که c_p نشان‌دهنده تعداد تکرارها در نقطه مرکزی بوده و مقدار α معمولاً به‌صورت $\alpha = \sqrt{k}$ در نظر گرفته می‌شود. کارایی این طرح با در نظر گرفتن حدود ۵ یا ۶ فاکتور نسبتاً بالا بوده و با افزایش تعداد فاکتورها از این مقدار، به‌سرعت کاهش می‌یابد؛ بنابراین، این طرح در مواردی مناسب است که تعداد فاکتورها زیاد بوده و امکان انجام تمام آزمایش‌ها به‌صورت موازی (همه به‌صورت هم‌زمان) میسر باشد. طرح‌های مرکب مرکزی برای مدل‌های با رفتار غیرخطی مناسب‌ترند، اما ممکن است نقاط آزمایشی زیادی نیاز داشته باشند. اگرچه در برخی منابع، از طرح‌هایی مانند طرح پوسته یکنواخت دوهلت^۳، طرح‌های اشباع‌شده باکس در پر^۴ و طرح دی-بهینه^۵ استفاده شده، اما این طرح‌ها به‌ندرت در حوزه تصفیه آب و پساب کاربرد دارند؛ زیرا، طرح‌های مرکب مرکزی و باکس-بنکن ساده و صلب بوده و برخلاف طرح‌های دوهلت، چرخشی هستند. علاوه بر این، طرح‌های مرکب مرکزی شامل نقاط محوری و فاکتوریلی بوده که به استراتژی ترتیبی در آزمایش

^۱. Box

^۲. Wilson

^۳. Doehlert

^۴. Box-Draper

^۵. D-optimal

کمک می‌کند. در مواردی که انحنای اهمیت داشته باشد، طرح دوسطحی با اجرای محوری ترکیب شده تا طرح مرکب مرکزی حاصل شود. از سوی دیگر، طرح‌های باکس- بنکن مقرون به‌صرفه بوده و از این‌رو، در تحقیقات صنعتی معروف هستند.

۴-۱- تقریب توابع پاسخ

فرض کنید محقق یا مهندس با محصول، فرایند یا سیستمی سروکار دارد که پاسخ آن y است و این پاسخ به متغیرهای ورودی قابل کنترل $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ وابسته است. این رابطه به صورت زیر بیان می‌شود:

$$y = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) + \varepsilon \quad (2-1)$$

در رابطه (۲-۱)، شکل تابع پاسخ حقیقی f نامعین بوده و ممکن است بسیار پیچیده باشد. ε نشانگر سایر منابع تغییرپذیری است که در f لحاظ نشده است. این اثرات شامل خطای اندازه‌گیری پاسخ، منابع خطای ذاتی در فرایند یا سیستم، اثر سایر متغیرها (احتمالاً نامعین) و... است. ε به صورت خطای آماری در نظر گرفته شده که دارای توزیع نرمال با میانگین صفر و واریانس σ^2 است. در صورتی که میانگین ε صفر باشد، عبارت زیر حاصل می‌شود.

$$E(y) \equiv \eta = E[f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k)] + E(\varepsilon) = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \quad (3-1)$$

متغیرهای $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ در معادله فوق، متغیرهای طبیعی نامیده شده؛ زیرا دارای واحد اندازه گیری طبیعی مانند درجه سانتی‌گراد، پوند بر اینچ مربع (psi) یا گرم بر لیتر هستند. در بیشتر کاربردهای روش سطح پاسخ، تبدیل متغیرهای طبیعی به متغیرهای کدگذاری شده مانند $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k$ ساده است. این متغیرهای کد شده بدون واحد بوده و دارای میانگین صفر و انحراف معیار با گستره یکسان هستند. برای متغیرهای کد شده، تابع پاسخ حقیقی به صورت رابطه (۴-۱) بیان می‌شود.

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (4-1)$$

با توجه به این که فرم تابع پاسخ حقیقی f نامعین است، باید تقریب زده شود. در واقع، کاربرد موفقیت‌آمیز روش سطح پاسخ کاملاً به قابلیت و توانایی محقق در ارائه تقریب مناسبی از f وابسته است. معمولاً، یک چندجمله‌ای مرتبه پایین در برخی نواحی کوچک از فضای متغیر مستقل مناسب است. در بسیاری از موارد، یک مدل درجه اول یا درجه دوم استفاده می‌شود. در صورتی که دو متغیر

مستقل وجود داشته باشد، مدل مرتبه اول برحسب متغیرهای کدگذاری شده به صورت رابطه (۵-۱) است. θ در این رابطه ضریب تأثیرگذاری، x_1 و x_2 متغیر مورد بررسی و η پاسخ است.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (5-1)$$

مدل مرتبه اول زمانی مناسب است که محقق بخواهد سطح پاسخ حقیقی را در یک ناحیه نسبتاً کوچک از فضای متغیر مستقل و در موقعیتی که f انحنای کمی دارد، تقریب بزند. فرم مدل مرتبه اول ارائه شده در معادله (۵-۱)، مدل اثرات اصلی نامیده می‌شود؛ زیرا تنها شامل اثرات اصلی دو متغیر x_1 و x_2 است. در صورتی که اثر متقابل بین متغیرها وجود داشته باشد، می‌تواند به سادگی و به صورت زیر به مدل اضافه شود.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (6-1)$$

اغلب انحنای سطح پاسخ حقیقی زیاد بوده و مدل مرتبه اول (حتی با در نظر گرفتن اثر متقابل) کافی نیست. در این شرایط، مدل مرتبه دوم نیاز خواهد بود. با در نظر گرفتن دو متغیر، مدل مرتبه دوم به صورت معادله (۷-۱) بیان می‌شود.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (7-1)$$

مدل مرتبه دوم به دلایل مختلف به طور گسترده در روش سطح پاسخ کاربرد دارد:

- ۱- مدل مرتبه دوم بسیار انعطاف پذیر است. انواع گسترده‌ای از توابع را داشته و بنابراین، به طور تقریبی برای سطح پاسخ حقیقی کارایی بسیار خوبی خواهد داشت.
- ۲- برآورد ضرایب تأثیرگذاری (β) در مدل مرتبه دوم آسان است. روش حداقل مربعات می‌تواند برای این منظور استفاده شود.
- ۳- موارد عملی بسیاری وجود دارد که نشان می‌دهد مدل‌های مرتبه دوم در حل مسائل سطح پاسخ واقعی خوب عمل می‌کنند.

به طور کلی، مدل مرتبه اول به صورت رابطه (۸-۱) و مدل مرتبه دوم به صورت رابطه (۹-۱) است.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k \quad (8-1)$$

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j=2}^k \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (9-1)$$

در برخی شرایط، از تقریب چندجمله‌ای‌ها با مرتبه بالاتر از دو استفاده می‌شود. این کار بر اساس بسط سری تیلور حول نقاط $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{k0}$ است. برای مثال، مدل مرتبه اول از بسط سری تیلور مرتبه اول حاصل می‌شود و به صورت رابطه (۱۰-۱) بیان می‌شود.

$$f \cong f(x_{10}, x_{20}, \dots, x_{k0}) + \frac{\partial f}{\partial x_1} \bigg|_{x=x_0} (x_1 - x_0) + \frac{\partial f}{\partial x_2} \bigg|_{x=x_0} (x_2 - x_0) + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_k} \bigg|_{x=x_0} (x_k - x_0) \quad (10-1)$$

در معادله فوق، x نشانگر برداری از متغیرهای مستقل، x_0 برداری از متغیرهای مستقل در نقطه مشخص $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{k0}$ است. معادله (۱۱-۱) تنها شامل عبارت‌های مرتبه اول در بسط است؛ بنابراین، اگر:

$$\beta_0 = f(x_{10}, x_{20}, \dots, x_{k0}), \beta_1 = \left(\partial f / \partial x_1 \right) \bigg|_{x=x_0}, \dots, \beta_k = \left(\partial f / \partial x_k \right) \bigg|_{x=x_0} \quad (11-1)$$

برقرار باشد، تقریب مدل مرتبه اول به صورت معادله (۸-۱) خواهد بود. اگر وارد کردن عبارت‌های مرتبه دوم در معادله (۱۰-۱) لازم باشد، مدل تقریبی مرتبه دوم ارائه شده در معادله (۹-۱) حاصل خواهد شد.

در پایان، لازم به ذکر است که رابطه نزدیکی بین روش سطح پاسخ و تحلیل رگرسیون خطی وجود دارد. برای مثال، اگر مدل زیر با معادله (۱۲-۱) در نظر گرفته شود:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (12-1)$$

β ضرایب تأثیرگذاری است. برای تخمین مقادیر این ضرایب، باید از سیستم مورد مطالعه، داده جمع‌آوری شود. تحلیل رگرسیون، شاخه‌ای از ساختار مدل آماری است که از این داده‌ها برای تخمین β استفاده می‌کند. از آنجا که به‌طور کلی، مدل‌های چندجمله‌ای توابع خطی از ضرایب نامعین β هستند، به این تکنیک، تحلیل رگرسیون خطی گفته می‌شود. همچنین، مشاهده شده که برنامه‌ریزی دقیق برای مرحله جمع‌آوری داده‌های مربوط به مطالعه سطح پاسخ بسیار اهمیت دارد. درواقع، انواع خاص از طرح‌های تجربی که طرح‌های سطح پاسخ نامیده می‌شود، از این نظر ارزشمند هستند.

۱-۵- مدل‌های رگرسیون خطی

در موارد کاربردی روش سطح پاسخ، ارائه مدل تقریبی از سطح پاسخ حقیقی لازم است. به‌طور کلی، اساس سطح پاسخ حقیقی به‌واسطه مکانیزم‌های فیزیکی نامعین کنترل می‌شود. مدل تقریبی، مدل

تجربی بوده که مبتنی بر داده‌های مشاهده‌شده از فرایند یا سیستم است. رگرسیون چندگانه^۱، مجموعه‌ای از تکنیک‌های آماری کاربردی برای ساخت انواع مدل‌های تجربی موردنیاز در روش سطح پاسخ است.

به‌عنوان مثال، فرض شود که ارائه مدل تجربی برای تعیین عمر مؤثر یک ابزار برش بر اساس سرعت برش و زاویه ابزار موردنظر باشد. مدل سطح پاسخ مرتبه اول برای این مسأله به‌صورت معادله (۱۳-۱) است:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (13-1)$$

رابطه فوق، یک مدل رگرسیون خطی چندگانه با دو متغیر مستقل بوده که y نشانگر عمر ابزار، x_1 سرعت برش و x_2 زاویه ابزار است. متغیرهای مستقل اغلب، متغیرهای پیش‌بین یا رگرسور نامیده می‌شوند. با توجه به این که رابطه (۱۳-۱)، تابعی خطی از ضرایب نامعین $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ است، یک مدل خطی نامیده شده که صفحه‌ای، در فضای دوبعدی x_1, x_2 است. β_0 ، عرض از مبدأ صفحه است؛ β_1 و β_2 نیز، ضرایب رگرسیون نسبی نامیده می‌شوند؛ زیرا β_1 تغییرات y را در هر واحد تغییر x_1 و با فرض ثابت بودن x_2 اندازه‌گیری کرده و β_2 نیز تغییرات y را در هر واحد تغییر x_2 و با فرض ثابت بودن x_1 اندازه‌گیری می‌کند.

به‌طور کلی، رابطه بین متغیر پاسخ y و متغیرهای رگرسور به‌صورت معادله (۱۴-۱) است:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (14-1)$$

مدل فوق، رگرسیون خطی چندگانه نامیده شده که دارای k متغیر رگرسور است. پارامترهای $\beta_j, j = 0, 1, \dots, k$ نیز ضرایب رگرسیون هستند. این مدل، یک ابر صفحه را در فضای k بعدی از متغیرهای رگرسور (x_j) توصیف می‌کند. ضریب β_j نشانگر تغییر پاسخ (y) در ازای هر واحد تغییر x_j است، زمانی که تمام متغیرهای مستقل باقیمانده ($i \neq j$) ثابت باشند.

مدل‌هایی پیچیده‌تر نیز، اغلب با تکنیک‌های رگرسیون خطی چندگانه تحلیل می‌شوند. برای مثال، با افزودن رابطه متقابل دو متغیر، معادله (۱۵) حاصل می‌شود:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (15-1)$$

اگر $x_3 = x_1 x_2$ و $\beta_3 = \beta_{12}$ ، معادله (۱۵-۱) می‌تواند به‌صورت معادله (۱۶-۱) بازنویسی شود.

^۱. Multiple regression

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \varepsilon \quad (۱۶-۱)$$

که مدل رگرسیون خطی چندگانه استاندارد با سه رگرسور است. به عنوان مثالی دیگر، می توان مدل سطح پاسخ مرتبه دوم زیر را در نظر گرفت که دارای دو متغیر است.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (۱۷-۱)$$

با فرض $\beta_3 = \beta_{11}, \beta_4 = \beta_{22}, \beta_5 = \beta_{12}, x_3 = x_1^2, x_4 = x_2^2, x_5 = x_1 x_2$ ، رابطه زیر به دست می آید که مدل رگرسیون خطی است.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_5 x_5 + \varepsilon \quad (۱۸-۱)$$

به طور کلی، هر مدل رگرسیون که نسبت به پارامترها خطی باشد، بدون در نظر گرفتن شکل سطح پاسخی که ایجاد می کند، خطی است.

در ادامه، روش هایی برای تخمین پارامترها در مدل های رگرسیون خطی چندگانه ارائه شده که برازش مدل نامیده می شود. همچنین، در مورد روش های آزمودن فرضیه و ایجاد فواصل اطمینان برای این مدل ها و نیز بررسی کارایی برازش مدل بحث می شود. تمرکز اصلی روی جنبه های کاربردی تحلیل رگرسیون در روش سطح پاسخ است.

۱-۵-۱- تخمین پارامترها در مدل های رگرسیون خطی

معمولاً از روش حداقل مربعات برای تخمین ضرایب رگرسیون استفاده می شود. فرض کنید که $n > K$ مورد ثبت شده از متغیر پاسخ، $y_1, y_2, \dots, y_n$ ، موجود باشد. همراه با هر پاسخ y_i ، متغیرهای رگرسور نیز ثبت می شود و x_{ij} نشانگر i امین مشاهده از متغیر x_j است. اولین جمله خطا در مدل، صفر فرض شده ($E(\varepsilon) = 0$ و $Var(\varepsilon) = \sigma^2$) و $\{\varepsilon_i\}$ نشانگر متغیرهای تصادفی تصحیح نشده هستند. در این حالت معادله به صورت زیر است:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \varepsilon_i \quad (۱۹-۱)$$

$$= \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + \varepsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

با استفاده از روش حداقل مربعات، ضرایب β در معادله (۱۹-۱) به گونه ای انتخاب می شود که مجموع مربعات خطا (ε_i) کمینه شود. تابع حداقل مربعات به صورت رابطه (۲۰-۱) است.

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} \right)^2 \quad (20-1)$$

هدف، کمینه کردن تابع L نسبت به ضرایب $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ است. تخمین‌گرهای حداقل مربعات یعنی $b_0, b_1, \dots, b_k$ باید روابط (۲۱-۱) و (۲۲-۱) را برآورده کنند.

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta_0} \right|_{b_0, b_1, \dots, b_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left(y_i - b_0 - \sum_{j=1}^k b_j x_{ij} \right) = 0 \quad (21-1)$$

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta_j} \right|_{b_0, b_1, \dots, b_k} = -2 \sum_{i=1}^n \left(y_i - b_0 - \sum_{j=1}^k b_j x_{ij} \right) x_{ij} = 0 \quad (22-1)$$

در معادلات (۲۱-۱) و (۲۲-۱)، j عددی طبیعی بوده $(j = 1, 2, \dots, k)$ و با ساده‌سازی، رابطه (۲۳-۱) به دست می‌آید.

$$nb_0 + b_1 \sum_{i=1}^n x_{i1} + b_2 \sum_{i=1}^n x_{i2} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ik} = \sum_{i=1}^n y_i \quad (23-1)$$

$$b_0 \sum_{i=1}^n x_{i1} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 + b_2 \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{i2} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{i1} x_{ik} = \sum_{i=1}^n x_{i1} y_i$$

$$\vdots$$

$$b_0 \sum_{i=1}^n x_{ik} + b_1 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i1} + b_2 \sum_{i=1}^n x_{ik} x_{i2} + \dots + b_k \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 = \sum_{i=1}^n x_{ik} y_i$$

نتایج حاصل، معادلات نرمال حداقل مربعات^۱ نامیده می‌شود. $P = k + 1$ معادله نرمال وجود داشته که به هر یک از ضرایب رگرسیون نامعین اختصاص دارند. جواب معادلات نرمال، همان تخمین‌گرهای حداقل مربعات مربوط به ضرایب رگرسیون $b_0, b_1, \dots, b_k$ است.

حل معادلات نرمال به فرم ماتریسی، ساده‌تر است. بسط ماتریسی معادلات نرمال مشابه با بسط معادله (۲۳-۱) است. نمایش ماتریسی مدل، به صورت معادله (۲۴-۱) است:

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (24-1)$$

تعریف پارامترها در رابطه فوق به صورت زیر است.

^۱. Least squares normal equations

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix}, \beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}, \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}$$

به‌طور کلی، y برداری $n \times 1$ از مشاهدات ثبت‌شده و X ماتریس مدل با ابعاد $n \times p$ است. این ماتریس، متشکل از متغیرهای مستقل بسط داده شده به فرم مدل است. β برداری $p \times 1$ از ضرایب رگرسیون و ε برداری $n \times 1$ از خطای تصادفی است. ماتریس X از متغیرهای مستقل نشان داده شده در جدول (۱-۱)، به‌علاوه‌ی ستون اضافی که تمام درایه‌های آن ۱ بوده، تشکیل شده است. این ستون ۱، دلالت بر عرض از مبدأ در مدل دارد.

هدف، یافتن برداری از تخمین‌گرهای حداقل مربعات (b) است که معادله (۱-۲۵) را کمینه کند.

$$L = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i^2 = \varepsilon' \varepsilon = (y - X\beta)' (y - X\beta) \quad (۱-۲۵)$$

با ضرب و ساده‌سازی، L به‌صورت رابطه (۱-۲۶) ساده می‌شود.

$$L = y'y - \beta' X'y - y'X\beta + \beta' X'X\beta = y'y - 2\beta' X'y + \beta' X'X\beta \quad (۱-۲۶)$$

از آن‌جا که $\beta' X'y$ ماتریسی 1×1 یا اسکالر است، ترانپوته‌ی آن نیز اسکالر خواهد بود

($(\beta' X'y)' = y'X\beta$)؛ بنابراین، تخمین‌گرهای حداقل مربعات باید در رابطه (۱-۲۷) صدق کنند.

$$\left. \frac{\partial L}{\partial \beta} \right|_b = -2X'y + 2X'Xb = 0 \quad (۱-۲۷)$$

رابطه فوق می‌تواند به‌صورت زیر ساده شود.

$$X'Xb = X'y \quad (۱-۲۸)$$

معادله (۱-۲۸)، مجموعه‌ای از معادلات نرمال حداقل مربعات به فرم ماتریسی بوده که با معادله

(۱-۲۳) یکسان است. برای حل معادلات نرمال، هر دو طرف معادله (۱-۲۸) در وارون $X'X$ ضرب

می‌شود؛ بنابراین، تخمین‌گر حداقل مربعات b به‌صورت زیر به دست می‌آید.

$$b = (X'X)^{-1} X'y \quad (۱-۲۹)$$

برابری فرم ماتریسی و اسکالر معادلات نرمال به‌راحتی قابل نتیجه‌گیری است. با تشریح معادله

(۱-۲۸)، رابطه زیر حاصل می‌شود.

$$\begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i2} & \cdots & \sum_{i=1}^n x_{ik} \\ \sum_{i=1}^n x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{i1}^2 & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{i2} & \cdots & \sum_{i=1}^n x_{i1}x_{ik} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i1} & \sum_{i=1}^n x_{ik}x_{i2} & \cdots & \sum_{i=1}^n x_{ik}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n y_i \\ \sum_{i=1}^n x_{i1}y_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n x_{ik}y_i \end{bmatrix} \quad (30-3)$$

با انجام ضرب ماتریسی تعیین‌شده، فرم اسکالر معادلات نرمال (برای مثال معادله (۲۳-۱)) حاصل می‌شود. در این فرم، $X'X$ ماتریسی متقارن با ابعاد $p \times p$ و $X'y$ برداری ستونی با ابعاد $p \times 1$ است. درایه‌های قطری $X'X$ ، متشکل از مجموع مربعات درایه‌های ستونی X هستند. درایه‌های غیر قطری نیز با جمع حاصل ضرب خارجی هر درایه در ستون‌های X ، به دست می‌آید. علاوه بر این، عناصر $X'y$ با تعیین مجموع حاصل ضرب خارجی ستون‌های X در مشاهدات ثبت‌شده $\{y_i\}$ ، حاصل می‌شود.

مدل رگرسیون برازش‌شده به صورت رابطه (۳۱-۱) است.

$$\hat{y} = Xb \quad (31-1)$$

در حالت اسکالر نیز، مدل برازش‌شده به صورت رابطه (۳۲-۱) است.

$$\hat{y}_i = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_{ij}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (32-1)$$

اختلاف بین مقدار ثبت‌شده (y_i) و مقدار برازش‌شده ($\hat{y}_i$)، با عنوان باقیمانده تعریف می‌شود ($e_i = y_i - \hat{y}_i$). مقادیر باقیمانده به صورت برداری $n \times 1$ ارائه شده که در رابطه (۳۳-۱) آورده شده است.

$$e = y - \hat{y} \quad (33-1)$$

به منظور برازش مدل‌های رگرسیون، معمولاً از نرم‌افزارهای محاسباتی آماری استفاده می‌شود.

۱-۵-۲-آزمون فرضیه در رگرسیون چندگانه (چندمتغیره)^۱

در مسائل رگرسیون خطی چندگانه، آزمون‌های خاصی وجود داشته که فرضیه‌های مربوط به پارامترهای مدل را بررسی می‌کنند. این آزمون‌ها در سنجش میزان کارآمدی مدل مؤثر هستند. در

^۱. Multiple regression

ابتدا، لازم است مقادیر خطای ε_i در مدل، دارای توزیع نرمال و مستقل، با میانگین صفر و واریانس σ^2 باشد (به‌طور خلاصه، $\varepsilon \sim NID(0, \sigma^2)$). با این فرض، مشاهدات y_i به‌صورت مستقل و نرمال با میانگین $\beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij}$ و واریانس σ^2 توزیع می‌شوند.

۱-۵-۳-آزمون اهمیت رگرسیون

آزمون اهمیت رگرسیون به‌منظور تعیین احتمال وجود رابطه‌ی خطی بین متغیر پاسخ y و زیرمجموعه‌ی ای از متغیرهای رگرسور $x_1, x_2, \dots, x_k$ انجام می‌شود. در این راستا، فرضیه‌های مناسب در رابطه (۳۴-۱) ارائه شده‌اند.

$$\begin{aligned} H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \\ H_1 : \beta_j \neq 0 \end{aligned} \quad (34-1)$$

صرف‌نظر کردن از H_0 (فرض صفر) در معادله (۳۴-۱) به این معنی است که حداقل یکی از متغیرهای رگرسور $x_1, x_2, \dots, x_k$ به‌شدت بر مدل مؤثر است. روند آزمون شامل تفکیک مجموع کل مربعات $SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$ به مجموع مربعات مدل (یا رگرسیون) و مجموع مربعات باقیمانده (یا خطا) است. به عبارت دیگر،

$$SS_T = SS_R + SS_E \quad (35-1)$$

اگر فرض صفر^۱ یعنی $H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ صحیح باشد، عبارت SS_R / σ^2 به صورت χ_k^2 توزیع شده و تعداد درجه‌ی آزادی χ^2 برابر با تعداد متغیرهای رگرسور در مدل است. همچنین، می‌توان نشان داد که SS_E / σ^2 به‌صورت χ_{n-k-1}^2 توزیع شده و SS_E و SS_R مستقل از یکدیگر هستند. برای انجام آزمون، ابتدا لازم است کمیت زیر از رابطه (۳۶-۱) محاسبه شود.

$$F_0 = \frac{SS_R / k}{SS_E / (n - k - 1)} = \frac{MS_R}{MS_E} \quad (36-1)$$

سپس، در صورت برقراری $F_{\alpha, k, n-k-1} < F_0$ ، از H_0 صرف‌نظر می‌شود. پس از آن، می‌توان از روش مقدار P ^۲ برای بررسی فرضیه استفاده شود؛ بنابراین، در صورتی که مقدار P تعیین شده برای پارامتر آماری F_0 کمتر از α باشد، باید از H_0 صرف‌نظر شود. معمولاً نتایج آزمون در جدولی مانند جدول

^۱. Null hypothesis

^۲. P-value

(۱-۱) خلاصه می‌شود. این آزمون، آنالیز واریانس^۱ نامیده می‌شود؛ زیرا مبتنی بر تجزیه تغییرپذیری کل، در متغیر پاسخ^۱ است.

جدول ۱-۱- آنالیز واریانس در رگرسیون مرکب [۲۵]

منبع تغییر	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F ₀
رگرسیون	SS _R	K	MS _R	MS _R /MS _E
خطا یا باقیمانده	SS _E	n-k-1	MS _E	
مجموع	SS _T	n-1		

فرمول محاسباتی SS_R به سادگی به دست می‌آید. در این جا، فرمول محاسباتی SS_E در معادله (۳۷-۱) استخراج شده که به صورت زیر است:

$$SS_E = y'y - b'X'y \quad (۳۷-۱)$$

اکنون با توجه به این که رابطه (۳۸-۱) برقرار است،

$$SS_T = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 / n = y'y - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 / n \quad (۳۸-۱)$$

می‌توان معادله (۳۷-۱) را به صورت رابطه (۳۹-۱) یا (۴۰-۱) بازنویسی کرد:

$$SS_E = y'y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n} - \left[b'X'y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n} \right] \quad (۳۹-۱)$$

$$SS_E = SS_T - SS_R \quad (۴۰-۱)$$

بنابراین، مجموع رگرسیون مربعات از رابطه (۴۱-۱) حاصل می‌شود.

$$SS_R = b'X'y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n} \quad (۴۱-۱)$$

مجموع مربعات خطا نیز، با استفاده از رابطه (۴۲-۱) تعیین می‌شود.

$$SS_E = y'y - b'X'y \quad (۴۲-۱)$$

همچنین، مجموع کل مربعات به صورت رابطه (۴۳-۱) خواهد بود.

^۱. Analysis of variance (ANOVA)

$$SS_T = y'y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n} \quad (۴۳-۱)$$

۶-۱- بررسی کارایی مدل

در بررسی کارایی مدل، همواره توجه به دو مورد زیر ضروری است:

الف) بررسی مدل مناسب به منظور تضمین آن که تقریبی کافی و مناسب از سیستم واقعی ارائه می‌دهد.

ب) بازبینی آن که هیچ‌یک از فرض‌های بازگشتی حداقل مربعات نقض نشود. در جریان بازبینی و بهینه‌سازی سطح پاسخ، احتمالاً نتایج گمراه‌کننده یا ضعیف حاصل خواهد شد مگر آن که مدل قابلیت مناسبی ارائه دهد.

پس از انتخاب مدل ریاضی مناسب، لازم است قابلیت پیش‌بینی آن پیش از به‌کارگیری تأیید شود. با این کار، اطمینان حاصل خواهد شد که مدل، تقریب مناسبی از سیستم واقعی ارائه می‌دهد. موارد مختلفی که در ارزیابی قابلیت پیش‌بینی مدل کاربرد داشته، در جدول (۱-۲) خلاصه شده‌اند. معمولاً از ضریب تعیین (R^2) برای تفسیر کارایی کل مربوط به قابلیت پیش‌بینی مدل استفاده می‌شود. R^2 بیانگر نسبت مجموع رگرسیون مربعات به جمع کل مربعات (جدول ۱-۲) بوده و تغییر کل مقادیر پیش‌بینی‌شده یا پارامترهای مدل را نسبت به مقدار میانگین اندازه‌گیری می‌کند. برای مدلی با توانایی پیش‌بینی بالا، مقدار R^2 باید نزدیک به ۱ باشد. هرچند، تنها ارزیابی R^2 کافی نیست؛ زیرا صرف‌نظر از اهمیت آماری، مقدار آن با افزایش تعداد جملات در مدل افزایش می‌یابد. لازم است مقدار R^2 با مقدار تنظیم‌شده آن که نشان‌دهنده تعداد عوامل در آزمایش است، مقایسه شود. اغلب در صورت افزوده شدن متغیرهای کم‌اهمیت آماری، مقدار $R^2_{adjusted}$ کاهش می‌یابد. زمانی که اختلاف R^2 و $R^2_{adjusted}$ زیاد باشد، احتمال وجود این متغیرها در مدل زیاد است. تفاوت بین مقدار پیش‌بینی‌شده و مقدار واقعی به‌عنوان باقیمانده در نظر گرفته‌شده و نقش مهمی در ارزیابی قابلیت مدل دارد.

باقیمانده حاصل از تناسب حداقل مربعات که به‌صورت $e_i = y_i - \hat{y}_i, i=1, 2, \dots, n$ تعریف می‌شود. با ایجاد نمودار احتمال نرمال از باقیمانده‌ها، یک ارزیابی از فرض حالت نرمال می‌تواند انجام شود. در صورتی که نمودار باقیمانده‌ها تقریباً در راستای خطی مستقیم باشد، فرض حالت نرمال برآورده می‌شود.

مجموع مربعات خطای پیش‌بینی^۱، یکی دیگر از متغیرهای آماری برای اندازه‌گیری قابلیت پیش‌بینی مدل بوده که معیاری برای ارزیابی کیفیت مدل در پیش‌بینی پاسخ در آزمایش‌های جدید است. به این منظور، کوچک بودن مقادیر PRESS مطلوب است. $R^2_{predicted}$ که بیانگر قابلیت پیش‌بینی مدل برای پاسخ‌های جدید است نیز می‌تواند با توجه به PRESS محاسبه شود. لازم است مقادیر R^2 و $R^2_{predicted}$ نزدیک به یکدیگر باشند.

^۱. Prediction error sum of squares (PRESS)

جدول ۱-۲- جملات مورد استفاده برای ارزیابی قابلیت مدل [۱۴]

پارامتر	عبارت مربوطه	توضیحات
ضریب تعیین	$R^2 = \frac{SS_{Res}}{SS_T}$	R^2 باید نزدیک به ۱ باشد.
$R^2_{adjusted}$	$R^2_{adjusted} = 1 - \frac{SS_{Res} / (n-p)}{SS_T / (n-1)}$	$R^2_{adjusted}$ باید نزدیک به ۱ باشد.
مجموع مجذور خطای پیش‌بینی (PRESS)	$PRESS = \sum_{i=1}^n [y_i - \hat{y}_i]^2$	PRESS باید مقدار کوچکی باشد.
$R^2_{predicted}$	$R^2_{predicted} = 1 - \frac{PRESS}{SS_T}$	اختلاف $R^2_{predicted}$ با $R^2_{adjusted}$ باید کمتر از ۰.۲ باشد.
معنی‌دار بودن رگرسیون	$F_0 = \frac{\text{mean square of model}}{\text{mean square of residual}}$	در یک مدل مناسب، این نسبت باید بزرگ‌تر از مقدار F در جدول باشد.
آزمون عدم برازش	$F_{LOF} = \frac{SS_{LOF} / (f-p)}{SS_{FE} / (n-p)}$	در یک مدل مناسب، این نسبت باید کمتر از مقدار F در جدول باشد.

SS_{Res} نشان‌دهنده مجموع مجذور خطا، SS_T جمع کل مربعات، n تعداد آزمایش‌ها در مجموعه، f تعداد ترکیبات متفاوت، P تعداد پارامترها در مدل، y_i مقدار ثبت‌شده و $\hat{y}_i$ مقدار پیش‌بینی‌شده است.

اهمیت فاکتورها و تقابل بین آن‌ها به کمک آزمون فیشر^۱ بررسی می‌شود. بزرگی F و به‌طور مشابه کوچک بودن $p > F$ ، نشان‌دهنده اهمیت مدل متناظر و ضرایب مجزا است. در صورتی که مقدار $P > F$ کمتر از ۵٪ باشد، این مدل با ۹۵٪ حد اطمینان معتبر خواهد بود. روش دیگر برای ارزیابی مدل، آزمون نقض برازش^۲ است. در این آزمون، به کمک نقاط تکراری طرح آزمایشی که معمولاً نقاط مرکزی هستند و مقایسه خطای باقیمانده با خطای مطلق، میزان عدم موفقیت مدل در نمایش نقاط داده در محدوده آزمایشی، اندازه‌گیری شده و باید ناچیز باشد. در صورتی که این ضریب از مقادیر طبقه‌بندی‌شده F بزرگ‌تر باشد، نشان‌دهنده عدم برازش بوده و اصلاح مدل لازم است.

به‌منظور بررسی فرض نرمال بودن، نمودار احتمال نرمال^۳ باقیمانده‌ها رسم می‌شود. در صورت توزیع نرمال باقیمانده‌ها، این نمودار خط مستقیمی با پراکندگی متوسط نتیجه خواهد داد که نشان می‌دهد مدل کاملاً متناسب است. نمودار پاسخ تجربی برحسب پاسخ پیش‌بینی‌شده نیز در ارزیابی مدل مؤثر است. به‌این‌ترتیب که نقاط باید به‌طور مساوی در امتداد خط ۴۵ درجه تقسیم شوند. نقاط موجود در بالا یا پایین خط، به ترتیب نشان‌دهنده نواحی بیشتر از حد پیش‌بینی‌شده یا کمتر از حد پیش‌بینی‌شده هستند.

۱-۷- بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

تحلیل سطوح پاسخ، به‌منظور دستیابی به پاسخ‌های بیشینه یا کمینه و شرایط بهینه متناظر، لازم است. باوجود پاسخ‌های متعدد، شرایط بهینه زمانی حاصل می‌شود که تمامی پارامترها به‌صورت هم‌زمان با معیارهای مطلوب مطابقت داشته باشند. با انطباق کانتورهای سطوح پاسخ مربوطه به مدل‌های رگرسیون، شرایط بهینه از روی شکل تعیین می‌شود. در بهینه‌سازی گرافیکی، ناحیه پاسخ‌های امکان‌پذیر در فضای فاکتورها و نیز نواحی متناسب با معیار بهینه‌سازی نمایش داده می‌شود. در صورت وجود بیش از سه متغیر مستقل، یافتن شرایطی که به‌صورت هم‌زمان تمامی پاسخ‌ها را برآورده کند دشوار است. در چنین مواردی، کاربرد روش چندمعیاره پیشنهاد می‌شود. تابع مطلوبیت^۴ پرکاربردترین روش چندمعیاره است. در این روش، هر پاسخ به یک تابع مطلوبیت منحصر به فرد تبدیل شده که در بازه ۰ تا ۱ متغیر است. اگر پاسخی به مقدار مطلوب خود برسد، تابع مطلوبیت ۱ بوده و در صورتی که پاسخ خارج از محدوده قابل قبول باشد، تابع مطلوبیت صفر خواهد بود. به‌این‌ترتیب، فرایند بهینه‌سازی هم‌زمان به‌عنوان یابنده سطوحی از فاکتورها تبدیل می‌شود که حداکثر مطلوبیت کلی را نتیجه دهد.

¹. Fisher test

². Lack of fit test

³. Normal probability plot

⁴. Desirability function

۱-۷-۱- تابع مطلوبیت

در رهیافت تابع مطلوبیت، پاسخ تخمینی به مقداری بدون واحد که مطلوبیت نامیده شده، تبدیل می شود. می توان از بهینه سازی برای به حداکثر رساندن، کمینه کردن یا به دست آوردن مقدار موردنظر پاسخ استفاده کرد. بسته به هدف موردنظر، امکان کاربرد توابع مطلوبیت مختلف وجود دارد. درینگر^۱ و سویچ^۲ در سال ۱۹۸۰ از تابعی خاص برای تبدیل پاسخ های Y_i به مطلوبیت $d_i(Y_i)$ استفاده کردند. در این راستا، دو نوع تبدیل پیشنهاد می شود:

تبدیل یک طرفه برای بیشینه یا کمینه کردن Y_i و تبدیل دوطرفه (معادله (۴۴-۱)) به منظور به دست آوردن هدف t_i برای Y_i . در این رابطه، l_i و u_i به ترتیب حدود پایین و بالا در پاسخ مورد مطالعه هستند. توان های s و t متناظر با فاکتور وزنی بوده و پارامترهایی هستند که شکل $d_i(Y_i)$ را تخمین می زنند. زمانی که $s = t = 1$ تابع مطلوبیت به صورت خطی نسبت به t_i افزایش می یابد.

$$d_i(Y_i) = \begin{cases} 0, & Y_i < l_i \\ \left(\frac{Y_i - l_i}{t_i - l_i} \right)^s, & l_i \leq Y_i \leq t_i \\ \left(\frac{Y_i - u_i}{t_i - u_i} \right)^t, & t_i \leq Y_i \leq u_i \\ 0, & Y_i < u_i \end{cases} \quad (44-1)$$

تابع مطلوبیت کلی (D) به صورت میانگین هندسی توابع مطلوبیت مربوط به هر پاسخ $d_i(Y_i)$ تعریف می شود (معادله (۴۵-۱)). در این رابطه، n تعداد پاسخ ها است. حل بهینه با بیشینه کردن D تعیین می شود.

$$D = \left(\prod_{i=1}^n d_i(Y_i) \right)^{\frac{1}{n}} \quad (45-1)$$

حال که با روش سطح پاسخ، مدل سازی و بهینه سازی با این روش تا حدودی آشنایی حاصل شده است، در فصل بعد به کاربرد این روش در تصفیه آب و پساب های صنعتی پرداخته می شود.

¹. Derringer

². Suich

فصل دوم

کاربرد روش سطح پاسخ در تصفیه آب و پساب‌های صنعتی

۲-۱- مقدمه

تصفیه پساب‌های صنعتی، یکی از چالش‌های مهم در حفاظت از محیط‌زیست است. تنوع آلاینده‌ها در این پساب‌ها و پیچیدگی فرایندهای تصفیه، انتخاب روش مناسب و بهینه‌سازی آن را به امری ضروری تبدیل کرده است. در فصل قبل، روش سطح پاسخ به‌عنوان یک ابزار قدرتمند برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایندهای مختلف معرفی شد. در این فصل، به بررسی کاربردهای گسترده RSM در حوزه تصفیه آب و پساب‌های صنعتی خواهیم پرداخت.

فناوری‌های تصفیه پساب‌های صنعتی را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: روش‌های شیمیایی، روش‌های فیزیکی و روش‌های زیستی یا بیولوژیکی. روش‌های شیمیایی شامل رسوب‌دهی شیمیایی، اکسیداسیون و احیا و سایر واکنش‌های شیمیایی است. روش‌های تصفیه فیزیکی شامل ته‌نشینی، شناورسازی، صاف کردن، حذف رنگ، تعویض یونی، جذب سطحی و سایر فرایندهایی است که موجب حذف مواد محلول و غیرمحلول بدون تغییر ساختار شیمیایی آن‌ها می‌شود. روش‌های زیستی روش‌هایی هستند که در آن‌ها ارگانیسم‌های زنده از مواد آلی آلاینده، یا در بعضی مواقع مواد معدنی به عنوان غذا استفاده می‌کنند و خواص شیمیایی و فیزیکی این مواد را به‌کلی تغییر می‌دهند.

اغلب موادی که به‌عنوان آلاینده در پساب‌های صنعتی شناخته می‌شود برحسب این که کدام یک از روش‌های تصفیه فیزیکی، شیمیایی یا بیولوژیکی برای حذف آن‌ها مناسب است طبقه‌بندی می‌شوند. برای مثال، مناسب‌ترین روش برای تصفیه پساب صنایع لبنی، روش بیولوژیکی است؛ زیرا قسمت عمده بار آلودگی، حاصل از کارخانه تولید شیر مواد آلی است که قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی دارند. به‌عنوان یک قاعده کلی، هنگامی که حذف کامل آلاینده‌ها مدنظر است، تصفیه بیولوژیکی از هر روش دیگر اقتصادی‌تر است.

اغلب می‌توان بر اساس تجربه و همچنین خواص ذاتی آلاینده، از بین فناوری‌های تصفیه موردنظر، گزینه مناسب را اختیار کرد. برای مثال، با در نظر گرفتن فناوری‌های تصفیه‌ای در مورد پساب عملیات آب‌کاری، هر نوع روش تصفیه بیولوژیکی نامناسب به نظر می‌رسد؛ زیرا یون‌های فلزی قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی ندارند؛ اما هم روش ترسیب شیمیایی، به‌عنوان یک فناوری تصفیه شیمیایی و هم روش تعویض یونی به‌عنوان یک فناوری تصفیه فیزیکی، می‌توانند بر اساس خواص بنیادی موادی که باید حذف شوند به‌خوبی عمل کنند. مسأله بعد، مقایسه بین مزایا و معایب فناوری‌های انتخاب‌شده و انتخاب یکی از میان آن‌هاست؛ و در این میان تجربه، راه‌حل مناسب برای ارزیابی را تعیین می‌کند؛ با هر حال روش انتخاب‌شده برای تصفیه باید قبل از اجرا در مقیاس صنعتی، در مقیاس آزمایشگاهی و سپس نیمه‌صنعتی موردبررسی و مطالعه قرار گیرد.

با توجه به پیچیدگی فرایندهای تصفیه و تعداد زیاد متغیرهای مؤثر بر آن، بهینه‌سازی این فرایندها به صورت تجربی و آزمون و خطا بسیار زمان‌بر و پرهزینه است. روش سطح پاسخ با ارائه یک چارچوب آماری، امکان مدل‌سازی دقیق فرایندها و تعیین شرایط بهینه برای حداکثر بازدهی را فراهم می‌آورد. برخی روش‌های تصفیه آب، مانند انعقاد-لخته‌سازی و اکسیداسیون پیشرفته، تعاملات پیچیده‌ای دارند و ممکن است مدل‌های مبتنی بر روش سطح پاسخ به تنهایی کافی نباشند. ترکیب شبیه‌سازی‌های دینامیک سیالات محاسباتی و روش‌های آماری می‌تواند به بهبود نتایج کمک کند. در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای در زمینه کاربرد مدل‌سازی روش سطح پاسخ برای تحلیل و بهینه‌سازی فرایندهای مختلف در تصفیه آب و پساب گزارش شده است. در ادامه، خلاصه‌ای از مهم‌ترین دستاوردهای حاصل ارائه شده است.

۲-۲- انعقاد-لخته‌سازی^۱

انعقاد، متداول‌ترین فرایند مورد استفاده در تصفیه آب و پساب بوده که به منظور ناپایدارسازی ذرات کلوئیدی استفاده می‌شود. معمولاً سولفات‌های آلومینیوم یا کلریدهای آهن برای تشکیل رسوبات هیدروکسید و به دام انداختن ذرات کلوئیدی افزوده می‌شوند. این در حالی است که مصرف بیش از حد مواد منعقدکننده شیمیایی موجب کاهش کارایی در حذف ذرات شده و از این رو، تعیین میزان بهینه منعقدکننده اهمیت خاصی دارد. از آن‌جا که این فرایند تحت تأثیر برخی عوامل از جمله: مقدار منعقدکننده، pH، کدورت اولیه و غلظت مواد منعقدکننده است، کاربرد روش سطح پاسخ به منظور یافتن شرایط عملیاتی بهینه بسیار مؤثر خواهد بود. در ادامه، برخی مطالعات انجام‌شده در این زمینه آمده است:

زین‌العابدین و همکاران در سال ۲۰۱۲ با استفاده از جارتست^۲ و با هدف تعیین شرایط عملیاتی بهینه، مطالعه مقایسه‌ای بین روش متداول یک فاکتور در هر زمان^۳ و روش سطح پاسخ انجام دادند. pH اولیه، مقدار آلوم و مقدار پلیمر، به عنوان پارامترهای اصلی در نظر گرفته شده و کدورت نهایی، pH و آلوم باقیمانده نیز پاسخ‌های مورد بررسی بودند. در روش سطح پاسخ، از طرح مرکب مرکزی با ۱۸ آزمایش استفاده شد که شامل چهار تکرار در نقطه مرکزی بود.

شرایط بهینه در روش سطح پاسخ، با انطباق نمودارهای کانتور پاسخ‌ها به دست آمد. نتایج با انجام آزمایش‌های بیشتر، بررسی و تأیید شده و نشان داده شد که کاربرد روش سطح پاسخ در مقایسه با روش مرسوم، موجب کاهش مقادیر آلوم و پلیمر شده و کیفیت آب حاصل نیز از نظر pH، کدورت

^۱. Coagulation-flocculation

^۲. Jar test

^۳. One-variable-at-a-time approach (OVAT)

و آلوم باقیمانده، قابل قبول است. ترین و کانگ^۱ در سال ۲۰۱۱، کارایی آلوم و پلی آلومینیوم کلراید^۲ را با استفاده از روش سطح پاسخ مقایسه کردند.

به این منظور، از طرح مرکب مرکزی استفاده شد. مقدار منعقدکننده و pH اولیه به‌عنوان فاکتورها و درصد حذف کدورت و کربن آلی محلول^۳، به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. با انطباق کانتور پاسخ‌ها، مقدار بهینه حذف به دست آمد و مشخص شد که کارایی PAC در مقایسه با آلوم بهتر است؛ درصد حذف کدورت و کربن آلی محلول، با استفاده از ۱۱٪ میلی مول بر لیتر PAC، به ترتیب برابر با ۹۱/۴٪ و ۳۷/۲٪ گزارش شد. درصد حذف کدورت و کربن آلی محلول، با استفاده از ۱۵٪ میلی مول بر لیتر آلوم، به ترتیب برابر با ۸۶/۸٪ و ۳۴/۵٪ گزارش شد.

غفاری و همکاران در سال ۲۰۰۹، از روش سطح پاسخ برای مقایسه عملکرد آلوم و PAC در انعقاد و ته‌نشینی شیرابه زباله استفاده کردند. به این منظور، مقدار منعقدکننده و pH، به‌عنوان فاکتورها و مقدار اکسیژن موردنیاز شیمیایی^۴ (COD) و درصد حذف کدورت، رنگ و کل ذرات جامد معلق^۵ (TSS)، به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند. بر اساس نتایج حاصل، درصد حذف COD با استفاده از آلوم بیشتر بوده، درحالی‌که درصد حذف کدورت، رنگ و TSS با استفاده از PAC بهتر بود. لیو^۶ و همکاران در سال ۲۰۱۲ از RSM برای مقایسه کارایی منعقدکننده‌های مختلف آهنی شامل پلی‌فریک سولفات^۷، فریک کلراید^۸ و فریک سولفات^۹ در تصفیه شیرابه زباله استفاده کردند. نتایج نشان داد که پلی فریک سولفات کارایی بهتری در مقایسه با منعقدکننده‌های مرسوم آهنی دارد. برای بررسی بیشتر کاربرد روش سطح پاسخ در فرایند انعقاد-لخته‌سازی، خلاصه‌ای از سایر تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده، در جدول (۱-۲) آورده شده است.

¹. Trinh & Kang

². Poly-aluminium chloride (PAC)

³. Dissolved organic carbon

⁴. Chemical oxygen demand (COD)

⁵. Total suspended solids (TSS)

⁶. Liu

⁷. Poly-ferric sulfate (PFS)

⁸. Ferric chloride

⁹. Ferric sulfate

جدول ۱-۲- خلاصه‌ای از برخی کاربردهای RSM در فرایند انعقاد-لخته‌سازی [۱۴]

مهم‌ترین نتایج	پاسخ‌های مورد بررسی	متغیرهای مستقل	طرح RSM	کاربرد
حذف ۱۰۰ درصدی با در نظر گرفتن ۵۶-۴۲ میلی‌گرم بر لیتر آلوم، ۱۰۰۰-۵۰ میکروگرم بر لیتر غلظت اولیه آرسنیک و pH برابر با ۷	حذف آرسنیک	غلظت اولیه آرسنیک، مقدار آلوم و pH	BBD	حذف آرسنیک از آب آشامیدنی با استفاده از انعقاد
حذف ۹۶/۵۳ درصدی رنگ در شرایط بهینه به صورت ۲۳۶/۶۸ میلی‌گرم بر لیتر از ۴۵/۹۱ میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه رنگ‌زا و pH برابر با ۳/۵	حذف رنگ	pH اولیه، مقدار منعقد کننده و غلظت اولیه رنگ‌زا	CCD	انعقاد با استفاده از لجن فریک کریک برای حذف رنگ‌زای Acid Red 119 (AR119)
راندمان حذف رنگ برای PACI و PACS به ترتیب برابر با ۹۷/۲۵٪ و ۹۴/۱٪ و در شرایط بهینه به دست آمد. یکی از مهم‌ترین مزایای PACS مقرون به صرفه بودن آن است.	حذف رنگ	مقدار لجن PAC/PACI (PACS)، pH و غلظت رنگ‌زا	CCD	حذف رنگ‌زای Acid Red 119 از پساب شیشه‌سازی شده (با استفاده از لجن شبکه آب‌رسانی) و PAC به عنوان منعقد کننده
حذف ۹۷/۷۸ درصدی رنگ که در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و ۸٪ گرم بر لیتر آلومینیوم سولفات و pH اولیه ۵/۶۱ حاصل شد	حذف رنگ	دمای مقدار آلومینیوم سولفات و pH اولیه	CCD	حذف رنگ‌زای C. I. Acid 210 با کاربرد آلومینیوم سولفات
COD برابر با ۴/۷۷٪ و حذف رنگ برابر با ۷۷/۷٪ در شرایط ۷۱۵ میلی‌گرم بر لیتر PAC، ۴/۸ میلی‌گرم بر لیتر CPAM و pH برابر با ۶/۶، حاصل شد	COD و حذف رنگ	مقدار PAC، مقدار پلی اکریل آمید کاتیونی و pH	CCD	تصفیه فاضلاب کافتسازی

۲-۳- جذب سطحی و جذب زیستی

فرایندهای جذب سطحی و جذب زیستی، در تصفیه آب و پساب و به‌ویژه برای حذف فلزات سنگین و مواد آلی سمی از آب کاربرد دارند. جذب سطحی فرایندی است که در آن، یون‌ها یا مولکول‌های موجود در یک محلول، متراکم شده و روی سطح مناسبی متمرکز می‌شوند. pH، قدرت یونی، ماهیت سطح جاذب و نسبت جاذب به ماده جذب‌شونده، از جمله عوامل مؤثر بر فرایند جذب هستند. روش سطح پاسخ در تحقیقات مختلف، برای بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی طی جذب سطحی و جذب زیستی کاربرد داشته که برخی از آن‌ها، در این جا بررسی می‌شود.

تریپاتی^۱ و همکاران در سال ۲۰۰۹، از روش سطح پاسخ و طرح باکس-بنکن برای بررسی حذف رنگ‌زای نارنجی متیل^۲ با استفاده از کربن فعال به‌عنوان جاذب استفاده کردند. مقدار جاذب (۲۰-۵ میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲-۶ ساعت)، دما (۲۵-۵۵ درجه سانتی‌گراد) و pH (۸-۲) از جمله عوامل در نظر گرفته‌شده در این مطالعه بودند. بیشینه مقدار حذف به میزان ۹۹/۱۱٪ و در شرایط بهینه ۱۵/۷ میلی گرم بر لیتر از جاذب، ۴ ساعت زمان تماس، دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و pH برابر با ۲ حاصل شد. چترجی^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۲، مطالعاتی در زمینه حذف رنگ‌زای متیلن بلو^۴ انجام دادند که در آن از یک علف هرز^۵ به‌عنوان جاذب ارزان‌قیمت استفاده شد.

در این تحقیق، از روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی متغیرهای فرایند با هدف آماده‌سازی جاذب، حذف و بازیابی رنگ‌زا استفاده شد. نسبت وزنی ماده فعال‌کننده به پارتنیوم^۶ (۱/۷-۱)، دما (۵۰-۴۵ درجه سانتی‌گراد) و زمان (۲-۱ ساعت)، از جمله عواملی بودند که به‌عنوان شرایط کربنیزاسیون در نظر گرفته شدند. شرایط بهینه برای دستیابی به بالاترین میزان رنگ‌زدایی، به‌صورت نسبت وزنی ۱/۰۵ به ۱، دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۱ ساعت گزارش شد. از نمونه آماده‌شده برای مطالعات بیشتر و حذف رنگ‌زا استفاده شد. غلظت اولیه رنگ‌زا (۵۰-۲۵ میلی گرم بر لیتر)، مقدار جاذب (۵/۲-۰/۲ میلی گرم بر لیتر)، pH (۵-۹) و دما (۴۰-۳۰ درجه سانتی‌گراد) به‌عنوان فاکتورهای مؤثر بر حذف رنگ‌زا در نظر گرفته شدند. بیشینه مقدار حذف برابر با ۹۹/۹٪ و در شرایط بهینه ۲۵ میلی گرم بر لیتر غلظت اولیه رنگ‌زا، ۵/۵ گرم مقدار جاذب و pH برابر با ۷ در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد، گزارش شد.

¹. Tripathi

². Methyl orange dye

³. Chatterjee

⁴. Methylene blue

⁵. *Parthenium hysterophorus*

⁶. parthenium

برای بازیابی رنگ‌زا، مقدار جاذب مصرفی (۵/۵ - ۲/۵ گرم)، pH (۵-۹) و زمان تماس (۳-۱ ساعت) به‌عنوان متغیرهای مستقل در نظر گرفته شدند. بر اساس مدل پیشنهادی، مشاهده شد که درصد حذف با کاهش pH افزایش یافته و با افزایش زمان تماس بیشتر می‌شود. برای بررسی بیشتر کاربرد روش سطح پاسخ در فرایند جذب سطحی-جذب زیستی، خلاصه‌ای از سایر تحقیقاتی که در این زمینه انجام‌شده، در جدول (۲-۲) آورده شده است.

جدول ۲-۲- خلاصه‌ای از برخی کاربردهای RSM در فرایند جذب سطحی-جذب زیستی [۱۴]

مهم‌ترین نتایج	پاسخ‌های مورد مطالعه	متغیرهای مستقل	طراحی RSM	کاربرد
جذب ۱۱۲ میلی‌گرم بر گرم Astrazon Red در C_m $T = 40^\circ\text{C}$ و $\text{pH}_{in} = 8$ ، $\text{pH} = 175 \text{ mg/L}$ جذب ۲۴۹ میلی‌گرم بر گرم Sirius Blue در $T = 30^\circ\text{C}$ و $\text{pH}_{in} = 3.5$ ، $C_m = 150 \text{ mg/L}$ رنگ‌زای RTBG مانع رشد مخمر می‌شود. حداکثر تجمع زیستی RTBG با استفاده از <i>C. utilis</i> ، برابر با 82% گزارش شد که در 15°C گرم بر لیتر غلظت ساکاروز و 50°C میلی‌گرم بر لیتر غلظت رنگ‌زا، حاصل شد. بازده بهینه حذف کادمیوم برابر با $52/7\%$ بوده که در شرایط 28°C میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه، pH برابر با ۵ و $2/32^\circ\text{C}$ گرم بر لیتر در زیست‌توده حاصل شد. بازده بهینه حذف نیکل برابر با $50/1\%$ بوده که در شرایط 37°C میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه، pH برابر با ۵ و $2/32^\circ\text{C}$ گرم بر لیتر زیست‌توده حاصل شد حداکثر ظرفیت پوشش تک‌لایه <i>E. proliferans</i> برای یون‌های مس (II) برابر با $57/14^\circ\text{C}$ میلی‌گرم بر گرم به دست آمد. این مقدار در دمای 25°C درجه سانتی‌گراد، pH اولیه ۴، ۱۲ گرم بر لیتر غلظت جاذب و 200°C میلی گرم بر لیتر غلظت اولیه مس (II) حاصل شد.	مقدار رنگ‌زای جذب شده نرخ رشد <i>C. utilis</i> و حذف رنگ‌زای RTBG بازده حذف کادمیوم و نیکل جذب زیستی مس (II) جذب زیستی یون‌های مس (II) بر <i>Enteromorpha prolifera</i>	غلظت اولیه رنگ‌زا (C_m)، pH اولیه محلول (pH_{in}) و دما (T) غلظت اولیه ساکاروز و رنگ‌زای RTBG غلظت اولیه محلول، غلظت اولیه نیکل (Ni(II))، غلظت اولیه کادمیوم (Cd(II)) و مقدار زیست‌توده pH اولیه، دما، غلظت اولیه مس (II) و غلظت جاذب بیولوژیک	BBD CCD CCD CCD	Astrazon Red جذب سطحی Sirius Blue و (Basic Red 46) (Direct Blue 85) با استفاده از سبب‌ولیت <i>Candida utilis</i> برای تجمع زیستی Remazol Turquoise رنگ‌زای Blue-G (RTBG) جذب زیستی کادمیوم (Cd(II)) و نیکل (Ni(II)) از محلول آبی با <i>Saccharomyces cerevisiae</i> and <i>Ralstonia eutropha</i> جذب زیستی یون‌های مس (II) بر <i>Enteromorpha prolifera</i>

ادامه جدول ۲-۲- خلاصه‌ای از برخی کاربردهای RSM در فرایند جذب سطحی-جذب زیستی [۱۴]

مهم‌ترین نتایج	پاسخ‌های مورد مطالعه	متغیرهای مستقل	طراحی RSM	کاربرد
بیشینه جذب ۵/۶ میلی‌گرم بر گرم از بون‌های مس در شرایط بهینه به‌صورت ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه، دمای ۲۶ درجه سانتی‌گراد، ۴/۵ گرم بر ۱۰۰ میلی‌لیتر مقدار کربن، ۲۰۸ دقیقه زمان جذب و pH برابر با ۶/۵ حاصل شد.	Cu^{2+} جذب	غلظت جاذب، غلظت ماده جذب‌شده، pH، زمان و دما	CCD	ظرفیت جذب Cu^{2+} بر روی کربن فعال rubber wood (RSAC) با استفاده از
حذف ۹۴ درصدی رنگ در pH برابر با ۲، دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر غلظت اولیه رنگ‌زا	حذف رنگ	pH دما و غلظت اولیه رنگ‌زا	BBD	جذب زیستی رنگ‌زای واکنش‌پذیر با استفاده از زیست‌توده زباله و ضایعات حاصل از <i>Nostoc linckia</i>
بیشینه جذب رنگ‌زای Orange G برابر با ۱۷/۶ میلی‌گرم بر لیتر گزارش‌شده که با کاربرد ۵/۴ گرم کربن فعال و در ۴/۰۳ ساعت زمان اختلاط حاصل شد.	جذب رنگ‌زای نارنجی G	زمان اختلاط، غلظت اولیه رنگ‌زا و مقدار جاذب	BBD	بهینه‌سازی جذب رنگ‌زای Orange G با استفاده از کربن فعال حاصل از <i>Thespesia populnea</i> pods
بیشینه جذب رنگ‌زا برابر با ۱۱۲/۳۱ میلی‌گرم بر گرم گزارش‌شده که در شرایط بهینه به‌صورت ۲۴۰ میلی‌گرم بر لیتر غلظت رنگ‌زا، دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد، pH برابر با ۸/۵ و مقدار ۱ گرم بر لیتر حاصل شد.	حذف بنفش کریستال	pH محلول، غلظت دما، رنگ‌زا و مقدار جاذب	CCD	جذب رنگ‌زای بنفش کریستال از آب با استفاده از تانوکامپوزیت مغناطیسی

ادامه جدول ۲-۳- خلاصه‌ای از برخی کاربردهای RSM در فرایند جذب سطحی-جذب زیستی [۱۴]

مهم‌ترین نتایج	پاسخ‌های مورد مطالعه	متغیرهای مستقل	طراحی RSM	کاربرد
حذف ۹۲/۵۵ درصدی آرسنیک (III) در شرایطی که سرعت گاز برابر با ۱۷/۵ متر بر ثانیه، سرعت مایع برابر با ۰/۴ متر بر ثانیه، ارتفاع اولیه بستر استاتیکی برابر با ۱/۰ متر و متوسط سائز ذرات برابر با ۷۲۷ میلی‌متر بود.	حذف آرسنیک (III)	سرعت گاز، سرعت مایع، ارتفاع اولیه بستر استاتیکی و سائز متوسط ذرات	CCD	جذب آرسنیک (III) بر روی پوسته بادام‌هندی در محلول‌های آبی، با استفاده از بستر سیال گاز-مایع - جامد
جذب ۶۲/۷۳ میلی گرم بر گرم از مس (II) بر روی SMGO، در pH برابر با ۴/۶۸، ۳/۷۱ میلی گرم بر لیتر غلظت مس (II) و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد	جذب مس (II)	pH غلظت مس (II) و دما	BBD	جذب مس (II) روی کامپوزیت مغناطیسی سولفوناته گرافن اکسید در محلول آبی
بیشینه ظرفیت جذب برای reactive blue 19 در pH برابر با ۷/۵ و ۵/۵ گرم جاذب زیستی حاصل شد. برای reactive blue 49، بیشینه جذب در pH برابر با ۲ و ۵/۵ گرم جاذب به دست آمد.	جذب reactive blue 19 و reactive blue 49	pH غلظت رنگ‌زا و مقدار جاذب زیستی	CCD	جذب زیستی رنگ‌زای واکنش‌پذیر آنتراکینون با استفاده از زیست‌توده زائد Citrus sinensis

۲-۴- فرایند اکسیداسیون پیشرفته

این فرایند شامل کاربرد رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان اکسندۀ قوی برای اکسید کردن و تبدیل مواد آلی پیچیده به محصولات نهایی ساده‌تر همچون دی‌اکسید کربن، آب یا ترکیبات بی‌ضرر دیگر است. رادیکال‌های هیدروکسیل توسط عوامل اکسیدکنندۀ قوی مانند ازن، هیدروژن پراکسید، هیپوکلریت و پرسولفات و در حضور اشعهٔ ماوراءبنفش، فراصوت، کاتالیزورهای نوری^۱ و فنتونی و سایر کاتالیزورهای فلزی یا نیمه فلزی، تولید می‌شوند. رادیکال‌های هیدروکسیل با آلایندہ‌های محلول واکنش داده و زنجیره‌ای از واکنش‌های اکسیداسیون را ایجاد می‌کنند؛ تا زمانی که آلایندہ‌ها به‌طور کامل تخریب شوند. گروه هیدروکسیل دارای حملهٔ غیرانتخابی بوده و می‌تواند در دما و فشار معمول کار کند. در تحقیقات مختلف از روش سطح پاسخ برای بهینه‌سازی این فرایند استفاده‌شده که برخی از آن‌ها به‌طور خلاصه در جدول (۲-۳) آورده شده است.

مهاجری^۲ و همکاران در سال ۲۰۱۰، از RSM برای مطالعه و بررسی حذف مواد آلی مقاوم^۳ حاصل از شیرابهٔ زیاله نیمه هوازی، با فرایند الکتروفتون استفاده کردند. برای طراحی آزمایش‌ها از طراحی مرکب مرکزی استفاده شد که در آن، نسبت مولی H_2O_2/Fe^{2+} ، چگالی جریان، pH و زمان واکنش به‌عنوان متغیرهای ورودی و درصد حذف COD و رنگ به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شدند. برای ساده‌سازی طراحی آزمایش، سایر متغیرها از جمله دما، سرعت هم زدن و فاصله بین الکترودها ثابت در نظر گرفته شدند. شرایط بهینهٔ به‌دست‌آمده در نسبت ۱ مولار H_2O_2/Fe^{2+} ، ۴۰ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع چگالی جریان، pH برابر با ۳ و ۴۳ دقیقه زمان واکنش بوده که ۹۴/۱۶٪ حذف COD و ۹۵/۸۳٪ حذف رنگ را نتیجه داد. این مقادیر با نتایج حاصل از پیشگویی مطابقت خوبی داشتند.

^۱. photocatalysts

^۲. mohajeri

^۳. Recalcitrant organics

جدول ۳-۲- خلاصه‌ای از برخی کاربردهای RSM در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته [۱۴]

مهم‌ترین نتایج	پاسخ‌های مورد مطالعه	متغیرهای مستقل	طرح RSM	کاربرد
برای pH ثابت در ۲، ۳، ۵، ۷ و ۹، نسبت مولی بهینه برای $H_2O_2/Fe(II)$ به ترتیب برابر با ۴/۷، ۴/۴، ۳/۷ و ۳/۴ حاصل شد.	راندمان حذف COD	pH، نسبت مولی $H_2O_2/Fe(II)$ در $Fe(II)$	CCD	فرایند فنتون برای تصفیه شیرابه زیاله
شرایط بهینه در pH اولیه ۳/۶۴، ۱۰۰ میلی‌مول بر لیتر Fe^{2+} و ۲۴۰ میلی‌مول بر لیتر H_2O_2	راندمان کلی حذف COD	pH اولیه، در H_2O_2 و $Fe(II)$	BBD	فرایند فنتون برای تصفیه شیرابه زیاله
حذف ۹۹/۰۰۲ درصدی سیانید و ۱۰۰ درصدی فنل در pH برابر با ۵/۴۵، ۶/۰۹ گرم بر لیتر H_2O_2 و ۱/۹۱ گرم بر لیتر سولفات آهن	حذف سیانید و فنل	در pH، H_2O_2 و آهن	CCD	پیش تصفیه فنتون برای حذف مؤثر سیانید و فنل
راندمان ۹۹/۶ درصدی حذف ACB در غلظت رنگ‌زای برابر با ۱۴۳/۷ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۱۷/۷ و ۴/۲ میلی‌مول بر لیتر غلظت H_2O_2	راندمان حذف ACB	pH اولیه، غلظت اولیه رنگ‌زا و غلظت اولیه H_2O_2	BBD	فرایند فوتوفنتون با استفاده از بنتونیت حاوی هیدروکسی-آهن-آلومینیوم، برای حذف Azocarmine B (ACB)

۲-۵- تصفیه الکتروشیمیایی

در سال‌های اخیر، به دلیل زیست تجزیه‌پذیر نبودن برخی پساب‌های صنعتی، فناوری‌های الکتروشیمیایی از جمله الکترواکسیداسیون^۱، الکتروانقاعاد^۲ و شناورسازی الکتریکی^۳، به‌عنوان روش جایگزین تصفیه فاضلاب بسیار موردتوجه قرار گرفته است. جنس الکترود، جریان ورودی، pH، رسانایی، غلظت الکترولیت و غلظت اولیه آلاینده‌ها، از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر فرایند تصفیه الکتروشیمیایی هستند. محققان بسیاری، از روش سطح پاسخ برای مطالعه تأثیر این عوامل بر فرایندهای الکتروشیمیایی مختلف استفاده کرده‌اند. در این‌جا، برخی از این مطالعات بررسی شده و خلاصه‌ای از تحقیقات انجام‌شده در سال‌های اخیر، در جدول (۲-۴) ارائه شده است.

سولمان^۴ و همکاران در سال ۲۰۰۹، از پیش‌تصفیه الکتروشیمیایی برای بهبود قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری فاضلاب صنعت خمیر و کاغذ^۵ استفاده کردند. از RSM برای بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی مانند چگالی جریان، زمان الکترولیز و pH اولیه استفاده شد و طرح باکس-بنکن برای یافتن رابطه بین متغیرهای ورودی و پاسخ به‌کار رفت. مقدار آند محلول، حذف COD، حذف رنگ، شاخص زیست‌تخریب‌پذیری، وزن لجن تشکیل‌شده و pH نهایی از جمله پاسخ‌های مورد مطالعه بودند. با استفاده از مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم، نشان داده شد که تمام فاکتورها به‌طور معنی‌دار بر پاسخ مؤثر بوده، درحالی‌که تأثیر جملات متقابل^۶ ناچیز بود. در pH خنثی، حذف COD با افزایش مدت‌زمان تصفیه و چگالی جریان افزایش یافت. شرایط بهینه برای دستیابی به حداکثر زیست‌تخریب‌پذیری به‌صورت: چگالی جریان برابر با ۱۱۲/۹ آمپر بر مترمربع، مدت‌زمان ۶/۹ دقیقه و pH برابر با ۷/۳ به دست آمد.

۲-۶- سایر کاربردهای روش سطح پاسخ در تصفیه آب و پساب

مون^۷ و همکاران در سال ۲۰۱۳، از RSM برای بررسی حذف سولفات با استفاده از مخلوطی از کشت بی‌هوازی، اسیدلینولئیک^۸ و سولفات استفاده کردند. این مخلوط در چند pH مختلف و با استفاده از طرح BBD سه‌سطحی و دارای سه فاکتور انجام شد. غلظت اسیدلینولئیک، pH اولیه و نسبت

¹. Electro-oxidation

². Electro-coagulation

³. Electro-flotation

⁴. Soloman

⁵. Pulp and paper industry

⁶. Interaction terms

⁷. Moon

⁸. Linoleic acid

COD/SO_4^{2-} سه فاکتور مورد بررسی بودند. بیشترین تأثیر را بر کاهش سطح سولفات داشته و با افزایش این نسبت، درصد حذف سولفات افزایش یافت. با استفاده از نمودارهای سطح، نمودار اثر متقابل و ANOVA، وجود تعامل قابل توجهی بین سه فاکتور آزمایش تأیید شد. حداقل غلظت سولفات باقیمانده، برابر با ۳۶/۲ میلی گرم بر لیتر گزارش شد که با در نظر گرفتن ۱۵۰۰ میلی گرم بر لیتر اسیدلینولئیک، COD/SO_4^{2-} برابر با ۲/۱۸ و pH برابر با ۶ حاصل شد؛ بنابراین، مدل ارائه شده روشی قابل قبول برای پیش‌بینی غلظت سولفات باقیمانده در کشت‌های بی‌هوازی ارائه داد. از روش سطح پاسخ همچنین برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی سایر فرایندها مانند اولترافیلتراسیون که در حذف فلزات سنگین از فاضلاب کاربرد دارد، نمک‌زدایی توسط اسمز معکوس، تابش‌دهی فراصوت، فتولیز^۱ و تصفیه فتوکاتالیزوری استفاده شده است. روش سطح پاسخ همچنین می‌تواند برای طراحی و بهینه‌سازی سیستم‌های غشایی، بهینه‌سازی فرایندهای لجن فعال و کنترل آنالین فرایندها و پیش‌بینی تغییرات کیفیت آب استفاده شود.

^۱. photolysis

جدول ۲-۴- خلاصه‌ای از برخی کاربردهای RSM در تصفیه الکتروشیمیایی [۱۴]

مهم‌ترین نتایج	پاسخ‌های مورد بررسی	متغیرهای مستقل	طرح RSM	کاربرد
حذف ۲۹/۲۷ درصدی COD پس از ۸ ساعت زمان واکنش در شرایط بهینه، شامل ۱۰ درصد غلظت فاضلاب، ۱۹/۸۷ گرم بر لیتر غلظت الکترولیت و ولتاژ اعمالی ۱۷/۲۰ ولت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در pH برابر با ۹/۱ و نسبت BOD/COD برابر با ۰/۴، حذف ۷۰ درصدی BOD، حذف ۶۸ درصدی COD و حذف ۸۴ درصدی رنگ گزارش شد که در شرایط بهینه شامل ۷۹/۹ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع چگالی جریان، ۱۴/۴ میلی‌گرم بر لیتر غلظت COD ورودی و ۴ ساعت زمان واکنش به دست آمد.	حذف COD	غلظت فاضلاب، ولتاژ اعمالی، غلظت الکترولیت	CCD	بهینه‌سازی تصفیه الکتروشیمیایی فاضلاب شیرابه
حذف COD، حذف BOD، نسبت BOD/COD، رنگ و pH به دست آمد.	حذف COD، حذف BOD، نسبت BOD/COD، رنگ و pH	COD ورودی، چگالی جریان و زمان واکنش	طرح فاکتوریل کامل سه سطحی	بهینه‌سازی اکسیداسیون الکتروشیمیایی شیرابه زباله با استفاده از الکتروود گرفت
کاهش COD و رنگ به ترتیب، برابر با ۵/۵ و ۹/۵٪ گزارش شد که در شرایط بهینه شامل ۴۴/۶۵ آمپر بر مترمربع چگالی جریان، ۲ سانتی‌متر فاصله بین الکتروود، pH اولیه برابر با ۸ و ۱۲۰ دقیقه زمان الکترولیز به دست آمد.	کاهش COD و رنگ	چگالی جریان، pH اولیه، فاصله بین الکتروود و زمان الکترولیز	CCD	بهینه‌سازی RSM برای تصفیه فاضلاب هاضم زیستی، به‌روشن الکتروانفقاد با استفاده از الکتروودهای آهکی
شرایط بهینه برای چگالی جریان، در سددیم کلرید، زمان الکترولیز و pH به ترتیب، به‌صورت ۲۷۰ آمپر بر مترمربع، صفر میلی‌گرم بر لیتر، ۵۰ دقیقه و ۷ به دست آمد که حذف ۷۰ درصدی COD را نتیجه داد.	حذف COD	چگالی جریان، در سددیم کلرید، زمان الکترولیز و pH	CCD	بهینه‌سازی حذف مواد آلی به‌روش تصفیه الکتروشیمیایی
حذف ۹۴ درصدی COD، حذف ۹۹/۷ درصدی رنگ و انرژی مصرفی برابر با ۰/۱۱ کیلووات ساعت بر کیلوگرم COD حذف‌شده، گزارش شد که در شرایط بهینه شامل pH برابر با ۶/۶، ۵/۵ سانتی‌متر فاصله بین الکتروودها، ۱۰۲ دقیقه زمان الکترولیز و ۱۹/۵۱ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع چگالی جریان حاصل شد.	حذف COD، حذف رنگ و انرژی مصرفی	حذف COD، چگالی جریان، زمان الکترولیز و فاصله بین الکتروود	CCD	بهینه‌سازی RSM برای تصفیه الکتروشیمیایی فاضلاب حمام رنگ چاپ نساجی با استفاده از الکتروود آلومینیومی

۷-۲-اصلاح روش سطح پاسخ

اگرچه RSM در مقایسه با سایر فرایندهای بهینه‌سازی مزایای بسیاری دارد، اما نقاط ضعفی نیز دارد که در جدول (۵-۲) آورده شده است. یکی از مهم‌ترین مسائل در کاربرد RSM، انتخاب نقطه شروع است. اغلب، تقریب اولیه از شرایط عملیاتی بسیار دور از حالت بهینه واقعی بوده و محقق باید با استفاده از روش بزرگ‌ترین شیب صعودی^۱ یا حداکثر کاهش^۲ به ناحیه بهینه نزدیک شود تا بهترین حالت ترکیب عوامل ارائه شود. مشکل دیگر، محدوده آزمایشی کوچک است. روش سطح پاسخ، قابلیت ایجاد مدل‌هایی در محدوده گسترده نداشته و از این رو، محقق باید دانش کافی از فرایند مورد مطالعه برای انتخاب صحیح محدوده آزمایش داشته باشد.

جدول ۵-۲- مزایا و محدودیت‌های RSM

مزایا	محدودیت‌ها
بهینه‌سازی مؤثر	وابستگی به فرضیات آماری
امکان بررسی تأثیر متغیرها و اثرات متقابل بین متغیرها بر پاسخ	قابلیت پیش‌بینی ضعیف در خارج از محدوده آزمایش
امکان ایجاد مدل برای کمک به پیش‌بینی پاسخ	برآزش مناسب داده‌ها به چندجمله‌ای‌های مرتبه اول و دوم
امکان تفسیر رابطه بین پاسخ و متغیرهای مستقل با نمایش گرافیکی	ناتوانی در شرح و تفسیر مکانیسم فرایند
تعیین سطوح عوامل برای دستیابی به پاسخ بهینه	پیچیدگی محاسبات و نیاز به نرم‌افزارهای آماری
امکان تحلیل پاسخ‌های متعدد	افزایش تعداد آزمایش‌ها با افزایش تعداد متغیرهای مستقل
امکان تخمین مدت پروژه با توجه به طراحی صحیح آزمایش‌ها	نیاز به به‌روزرسانی مدل در صورت تغییر شرایط
امکان تحلیل حساسیت پاسخ به عوامل موردنظر	
انعطاف‌پذیری	
تولید نتایج زیاد از تعداد کم آزمایش‌ها	

روش سطح پاسخ اغلب از چندجمله‌ای مرتبه دوم برای مدل‌سازی استفاده می‌کند که قابلیت توصیف تمام سیستم‌ها را ندارد. برای رفع محدودیت‌های RSM، تلاش‌های بسیاری در زمینه ترکیب RSM با سایر رویکردهای بهینه‌سازی انجام شده است. شبکه عصبی مصنوعی (ANN)^۳ یکی از این

^۱. Steepest ascent

^۲. Steepest descent

^۳. Artificial neural network (ANN)

تکنیک‌ها است که مدل‌سازی غیرخطی را برای سطوح پاسخ ارائه می‌دهد. استفاده از ANN می‌تواند خطاهای مدل‌های خطی را جبران کرده و به مدل‌سازی دقیق‌تری منجر شود، به‌ویژه در فرایندهایی که رفتار غیرخطی دارند، معمولاً تحلیل ANN نسبت به تعداد و نوع داده‌های تجربی انعطاف‌پذیر است. همچنین، ترکیب RSM با ANN، دقت بهتری در یادگیری داده و پیش‌بینی نسبت به حالت مرسوم RSM نتیجه می‌دهد. ANN از تمام نقاط داده برای پیش‌بینی پاسخ استفاده می‌کند. هرچند، تعداد آزمایش‌های موردنیاز در روش ANN در مقایسه با RSM بیشتر است. ترکیب RSM با سایر تکنیک‌های مدل‌سازی مانند منطق فازی^۱، بازگشت شبیه‌سازی^۲ و الگوریتم ژنتیک^۳ نیز بررسی شده است.

اثبات شده که این روش‌ها، قابلیت RSM را با افزایش دقت مدل، رفع محدودیت‌ها، مدل‌سازی سیستم‌های پیچیده، اعتبارسنجی مدل و بهبود بهینه‌سازی پارامترها افزایش داده‌اند. بااین‌وجود، مطالعات کمی در زمینه کاربرد این روش‌ها در تحلیل و بهینه‌سازی فرایندهای تصفیه آب و پساب گزارش شده است. ونگ^۴ و همکاران در سال ۲۰۱۱، مطالعاتی در زمینه یکپارچه‌سازی روش طراحی یکنواخت^۵ و RSM انجام دادند. این کار به‌منظور بهینه‌سازی فرایند انعقاد و لخته‌سازی در تصفیه فاضلاب کارخانه خمیرکاغذ پیشنهاد شد. با کاربرد روش طراحی یکنواخت، تعداد آزمایش‌های موردنیاز تنها با سطوح عوامل کنترل‌شده و به تعداد آن‌ها وابسته نیست. از سوی دیگر، در مواردی که سطوح فاکتورها متفاوت باشد نیز می‌تواند استفاده شود؛ بنابراین، روش یکپارچه دارای قابلیت بهینه‌سازی فرایندها با تعداد آزمایش‌های کمتر بوده و در شرایطی که اجرای آزمایش‌ها هزینه‌بر باشد موردتوجه است.

^۱. Fuzzy logic

^۲. Simulation annealing

^۳. Genetic algorithm (GA)

^۴. Wang

^۵. Uniform design

فصل سوم

استفاده از نرم افزار دیزاین اکسپرت

برای مدل سازی و بهینه سازی با روش سطح پاسخ

۳-۱- مقدمه

برای انجام تحلیل‌های RSM، از نرم‌افزارهای آماری مختلفی استفاده می‌شود که هر کدام ویژگی‌ها و کاربردهای خاص خود را دارند. از جمله این نرم‌افزارها، به موارد زیر می‌توان اشاره کرد:

- مینی تب^۱: یکی از نرم‌افزارهای محبوب برای طراحی آزمایش‌ها و تحلیل داده‌های RSM است. این نرم‌افزار دارای کاربری ساده و امکانات گسترده برای ایجاد طرح‌های مختلف آزمایش، برازش مدل‌ها و رسم نمودارهای سطح پاسخ است.
- دیزاین اکسپرت^۲: نرم‌افزاری است که به‌طور خاص برای طراحی آزمایش‌ها و تحلیل داده‌های RSM توسعه یافته است. این نرم‌افزار دارای ابزارهای قدرتمندی برای بهینه‌سازی فرایندها و ایجاد گزارش‌های حرفه‌ای است.
- JMP: یک نرم‌افزار آماری قدرتمند است که قابلیت‌های گسترده‌ای برای تحلیل داده‌ها و مدل‌سازی آماری دارد. این نرم‌افزار همچنین دارای ابزارهایی برای طراحی آزمایش‌ها و تحلیل داده‌های RSM است.

تعدادی نرم‌افزارهای عمومی با قابلیت‌های RSM نیز وجود دارند که از جمله آن‌ها به موارد زیر می‌توان اشاره کرد:

- متلب^۳: یک محیط محاسباتی قدرتمند است که با استفاده از جعبه‌ابزارهای آماری مختلف، امکان انجام تحلیل‌های پیچیده RSM را فراهم می‌کند.
- R: یک زبان برنامه‌نویسی و محیط نرم‌افزاری برای محاسبات آماری است که می‌تواند تحلیل‌های RSM را انجام دهد.
- پایتون^۴: یک زبان برنامه‌نویسی همه‌منظوره است که می‌تواند تحلیل‌های RSM را انجام دهد.

انتخاب نرم‌افزار مناسب برای تحلیل‌های RSM به نیازهای خاص هر پروژه بستگی دارد. قبل از انتخاب نرم‌افزار، به‌دقت قابلیت‌های آن را بررسی کنید تا مطمئن شوید که برای نیازهای شما مناسب است.

در بین نرم‌افزارهای نام‌برده شده، دیزاین اکسپرت به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود، در بین محققان و مهندسان بسیار محبوبیت دارد. این نرم‌افزار در سال‌های ابتدایی انتشار آن، بیشتر مورد استفاده مهندسين شیمی قرار می‌گرفت؛ اما امروزه محققین بیشتر شاخه‌ها از آن استفاده می‌کنند. این نرم‌افزار یکی از نرم‌افزارهای تخصصی طراحی آزمایش‌ها است که در بخش تحلیل خود،

^۱. Minitab

^۲. Design Expert

^۳. MATLAB

^۴. Python

ارائه مدل و انواع منحنی‌ها را جای‌داده است. دیزاین اکسپرت توسط شرکت استات اینز^۱ ارائه شده است.

برخی از مهم‌ترین مزایای دیزاین اکسپرت عبارت‌اند از:

• کاربری ساده

سهولت استفاده: حتی کاربران با تجربه کم در زمینه آمار نیز می‌توانند به سرعت با این نرم‌افزار کار کنند.

گرافیکی بودن محیط: استفاده از نمودارها و گراف‌ها برای نمایش نتایج و روابط بین متغیرها، درک بهتر از فرایند را ممکن می‌سازد.

پشتیبانی از طیف گسترده‌ای از طرح‌ها: از جمله طرح مرکب مرکزی (CCD)، طرح باکس-بنکن، طرح فاکتوریل کامل و... (شکل ۳-۱). این نرم‌افزار همچنین طرح‌هایی بر مبنای الگوریتم‌های کامپیوتری نظیر دی-بهینه^۲ را در مواردی که طرح‌های استاندارد قابل استفاده نیستند ارائه می‌دهد.

- امکان تطبیق طراحی با نیازهای خاص هر پروژه
- برازش انواع مدل‌های ریاضی: از جمله مدل‌های خطی، درجه دوم و کسری.
- انتخاب خودکار مدل مناسب: نرم‌افزار به صورت خودکار بهترین مدل را برای داده‌ها انتخاب می‌کند.

- ارزیابی کیفیت مدل با استفاده از شاخص‌های آماری
- یافتن نقطه بهینه برای چندین پاسخ هم‌زمان: این ویژگی برای فرایندهایی که چندین هدف دارند، مثلاً حداکثر کردن بازدهی و حداقل کردن هزینه بسیار مفید است.
- نمایش ناحیه بهینه در فضای پاسخ: به صورت گرافیکی، برای درک بهتر روابط بین متغیرها و پاسخ‌ها.

- آنالیز واریانس (ANOVA)

- نمودارهای سطح پاسخ و نمودارهای کنتر
 - تحلیل حساسیت: برای ارزیابی تأثیر تغییر هر یک از متغیرها بر پاسخ
 - ارائه نتایج به صورت گزارش‌های کامل و قابل فهم
 - کاربرد در صنایع متنوع: از جمله صنایع غذایی، دارویی، شیمیایی، متالورژی و...
 - اضافه شدن ویژگی‌های جدید و به‌روزرسانی‌های مداوم
- در ادامه به بررسی روش کار با این نرم‌افزار پرداخته می‌شود.

^۱. Stat-Ease, Inc

^۲. D-optimal

۳-۲- طراحی آزمایش و آنالیز متغیرها

در این نرم‌افزار، طرح‌های آزمایش در گزینه‌های سمت چپ صفحه‌نمایش قرار دارند. برای متغیرهای فرایند در صورتی که محدوده همه متغیرها پیوسته باشد، مثلاً دمای ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد می‌توان از طراحی‌های زیر استفاده کرد:

– مدل خطی یا فاکتوریال: فاکتوریال / فاکتوریال دوسطحی

– مدل درجه دوم: پاسخ سطح / کامپوزیت مرکزی

در صورتی که همه متغیرها به صورت چندسطحی باشد، مثلاً دو سطح روشن و خاموش می‌توان از طراحی‌های زیر استفاده کرد:

– همه متغیرها در دو سطح (فاکتوریال / فاکتوریال دوسطحی)

– بعضی از متغیرها در بیش از دو سطح (فاکتوریال / دی-بهینه)

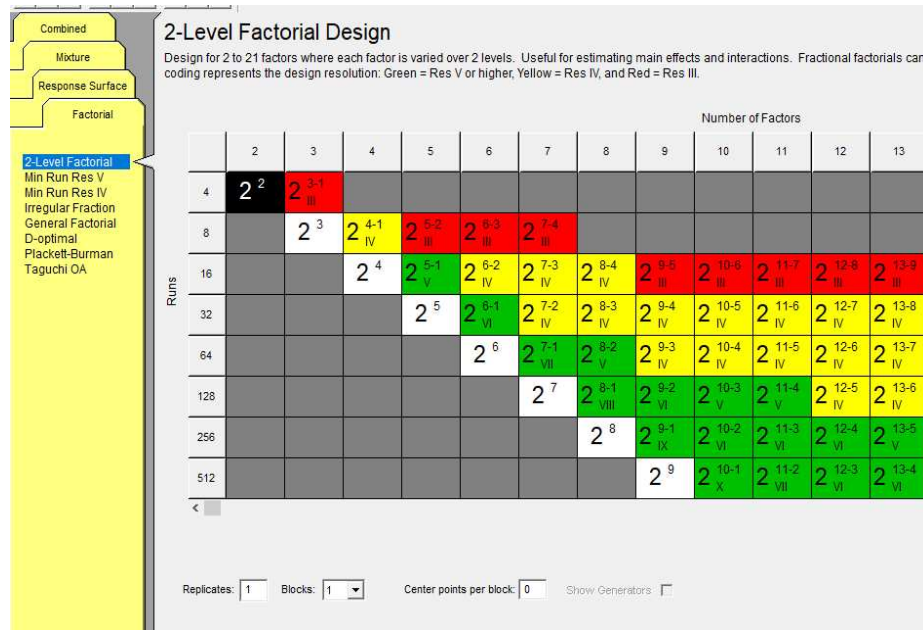
در صورتی که متغیرها به صورت ترکیبی از پیوسته و چندسطحی باشند می‌توان از طراحی‌های زیر استفاده کرد:

– مدل‌های خطی یا فاکتوریال: اگر متغیرهای سطحی فقط در دو سطح باشند از مدل

فاکتوریال و اگر بعضی از متغیرهای سطحی بیش از دو سطح داشته باشند از مدل

فاکتوریال / دی-بهینه می‌توان استفاده کرد.

– مدل‌های درجه دوم (سطح پاسخ / کامپوزیت مرکزی و سطح پاسخ / دی-بهینه)



شکل ۳-۱- طراحی های آزمایش مختلف در نرم افزار دیزاین اکسپرت

برای استفاده از نرم افزار سه مرحله را باید در نظر گرفت:

۱- ساخت طرح

در ابتدا اطلاعات مورد نیاز برای ساخت طرح باید وارد شود؛ مانند تعداد، نام و محدوده متغیرها و تعداد دفعات تکرار (شکل ۳-۲). در پایان این مرحله، نرم افزار طرح آزمایش ها را ارائه می دهد که شامل فهرستی از آزمایش هایی است که باید برای هر مرحله از اجرا انجام شود. ترتیب اجراها تصادفی است.

Central Composite Design

Each numeric factor is varied over 5 levels: plus and minus alpha (axial points), plus and minus 1, and every combination of the categorical factor levels.

Numeric Factors: 2 (2 to 30)
Categorical Factors: 0 (0 to 10)

	Name	Units	-1 Level	+1 Level	-alpha	+alpha
A:	A		-1	1	-1.41421	1.41421
B:	B		-1	1	-1.41421	1.41421

Enter factor ranges in terms of +/- 1 levels
Enter factor ranges in terms of alphas

Type: Full Blocks: 1

Points
Not center points: 8
Center points: 5

alpha = 1.41421 Options... 13 Runs

شکل ۳-۲- ساخت طرح آزمایش

۲- ارزیابی طرح

با استفاده از دیزاین اکسپرت به دو روش می‌توان طرح ساخته‌شده را ارزیابی نمود: با استفاده از الگوی مستعار^۱؛ این روش نشان می‌دهد که آیا می‌توان اثرات پارامتر موردنظر را تخمین زد یا خیر. اگر مدلی را با جملات بیشتر از تعداد نقاط منحصربه‌فرد طرح آزمایش انتخاب کنید، برخی از جملات مدل، به‌صورت مستعار خواهند بود. به‌عنوان مثال، اکثر طرح‌های RSM برای تخمین مدل‌های مکعبی بسیار کوچک هستند یا در طرح‌های آزمایشی کوچک به دلیل کمبود داده این اتفاق ممکن است بیفتد.

با استفاده از دقت مدل برازش‌شده: دقت پیش‌گویی یک مدل برازش‌شده بستگی به تغییرات فرایند و طراحی آزمایش دارد. نرم‌افزار دیزاین اکسپرت دقت مدل را نشان می‌دهد. در صورتی که دقت مدل مناسب نباشد می‌توان آزمایش‌های بیشتری انجام داد.

۳- مدل‌سازی و پیش‌گویی داده‌ها

دیزاین اکسپرت طیف گسترده‌ای از تکنیک‌های تحلیلی و گرافیکی را برای مدل‌سازی ارائه می‌دهد. در تجزیه و تحلیل طرح‌های فاکتوریال دوسطحی، از نمودار احتمال نرمال^۲ برای سنجش هر فاکتور اصلی، یعنی عواملی که بر پاسخ تأثیر می‌گذارند، استفاده می‌شود. با این نمودار می‌توانیم به‌صورت

1. Alias pattern

2. Normal Probability Plot

شهودی درکی از نرمال بودن مقادیر باقیمانده داشته باشیم. در این نمودار، هر باقیمانده در مقابل ارزش مورد انتظارش هنگامی که توزیع داده‌های باقیمانده نرمال است، رسم می‌شود؛ یعنی اگر باقیمانده‌ها را به صورت صعودی مرتب کرده (محور افقی) و آن‌ها را در مقابل احتمال تجمعی (محور عمودی) رسم کنیم، نقاط باید روی یک خط راست قرار گیرند. هر چه نقاط نمودار به خط نیمساز نزدیک‌تر باشند، تبعیت باقیمانده‌ها از توزیع نرمال بیشتر است. اگر نمودار از خط نیمساز انحراف جدی داشته باشد، نتیجه می‌شود که توزیع باقیمانده‌ها نرمال نیست.

دیزاین اکسپرت دارای یک گزینه کمکی^۱ است که می‌توان در تمام صفحات برنامه به آن دسترسی داشت و در مورد هر قسمت از نرم‌افزار می‌توان از این گزینه کمک گرفت.

۳-۲-۱- مشخص نمودن حد بالا و پایین متغیرها

در نرم‌افزار، برای هر متغیر عددی، حد پایین و بالایی از شما خواسته می‌شود. در مشخص کردن این محدوده باید دقت شود که دامنه تغییرات به اندازه کافی بزرگ باشد تا اثرات متغیرهای انتخاب شده قابل مشاهده باشد. از طرف دیگر باید توجه شود که در صورتی که این محدوده بیش از حد مورد نیاز بزرگ باشد از عملکرد صحیح فرایند و ایجاد مدل مناسب جلوگیری می‌شود. بهترین روش انتخاب محدوده مورد مطالعه، استفاده از مقالات موجود در زمینه تحقیق مورد نظر یا انجام آزمایش‌های اولیه برای تعیین محدوده است.

۳-۲-۲- تکرار آزمایش‌ها

در اینجا منظور از تکرار آزمایش، تکرار اندازه‌گیری خروجی فرایند نیست، بلکه منظور این است که کل شرایط آزمایش مجدد تکرار شود (تکرار اجرا) و پاسخ تعیین گردد. اگرچه تکرار اندازه‌گیری، خطای اندازه‌گیری را کاهش می‌دهد اما این امر سبب می‌شود تغییرات کل فرایند در نظر گرفته نشده و منجر به این خواهد شد که بعضی از متغیرهای فرایند را به اشتباه به عنوان متغیر مؤثر در نظر بگیریم. برای بهره بردن از مزایای تکرار اندازه‌گیری می‌توان در قسمت پاسخ، پاسخ میانگین اندازه گیری را وارد کرد؛ اما برای انجام طراحی، تکرار اجراها هم ضروری است.

دو دلیل برای تکرار اجراها وجود دارد:

۱. دقت برآورد اثرات را افزایش می‌دهد.

۲. اطلاعات اضافی در مورد تغییرات فرایند پس زمینه می‌دهد.

این تکرار به‌ویژه در طرح‌های کوچک مهم است.

¹. Help

اگرچه انتخاب گزینه فاکتوریل جزئی در نرم‌افزار وجود دارد اما بهتر است همیشه از طراحی کامل استفاده شود. طراحی کوچک‌شده و جزئی باعث می‌شود مدل ایجادشده دقت لازم در پیش‌گویی را نداشته باشد.

۳-۲-۳- دسته‌بندی^۱

آزمایش‌ها معمولاً در معرض یکسری تغییرات هستند که اجتناب‌ناپذیرند، اما این تغییرات قابل پیش‌بینی است. برای مثال ممکن است مجبور شویم آزمایش‌ها را در چند روز انجام دهیم که دما و رطوبت هوا متفاوت است و بر پاسخ به‌دست‌آمده اثر می‌گذارد. بعضی از طرح‌های دیزاین اکسپرت را می‌توان به‌صورت دو یا چند دسته (بلوک) تقسیم کرد تا بتوان این موارد ناخواسته را اصلاح کرد.

۳-۲-۴- نقاط مرکزی^۲

استفاده از نقاط مرکزی این امکان را می‌دهد که بررسی شود آیا مدل برازش‌شده مناسب است یا احتیاج است که بعضی از جملات درجه دوم به مدل اضافه شوند.

۳-۲-۵- تصادفی کردن^۳

دیزاین اکسپرت به‌طور خودکار ترتیب اجرای آزمایش‌ها را تصادفی می‌کند. این امر به دو دلیل صورت می‌گیرد:

- خطر تغییرات پیش‌بینی‌نشده را که بر برآورد اثرات تأثیر می‌گذارد کاهش می‌دهد.
- به تحقق فرضیات روش‌های آماری مورد استفاده در تجزیه و تحلیل داده‌های تجربی کمک می‌کند.

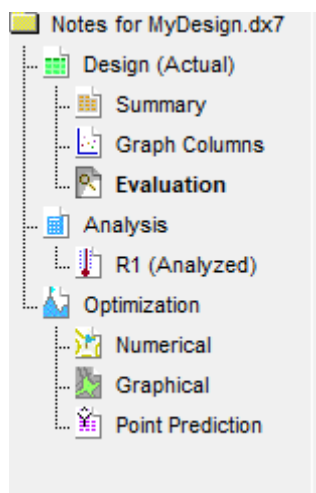
۳-۲-۶- ارزیابی طرح آزمایش

هنگامی که طرح آزمایش موردنظر ساخته شد، می‌توانید یک نمودار درختی را در سمت چپ صفحه نمایش مشاهده کنید (شکل ۳-۳). برای بررسی مشخصات این طرح، گزینه‌های ارزیابی طرح (Design Actual) را بررسی کنید. ابتدا پنجره ارزیابی (Evaluation) را انتخاب کنید.

¹. Blocking

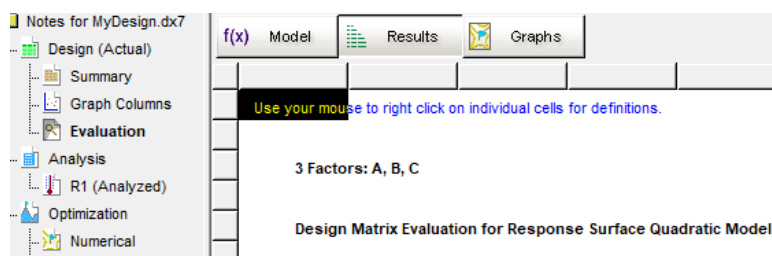
². Center points

³. Randomisation



شکل ۳-۳- فهرست عملیات در نرم افزار دیزاین اکسپرت

برای بررسی الگوی مستعار (Alias) برای یک طرح، روی گزینه Results کلیک کنید (شکل ۳-۴).



شکل ۳-۴- بررسی نتایج طراحی آزمایش در نرم افزار دیزاین اکسپرت

در این بخش ماتریسی را مشاهده می کنید که فهرستی از جملات تخمین زده شده و جملات مستعار در آن آمده است (شکل ۳-۵ الف). از این فهرست برای بررسی این که آیا می توانید اثراتی (پارامترها و اثرات متقابل) را که تمایل دارید مورد بررسی قرار دهید یا خیر، استفاده کنید. اگر طرح آزمایشی فاکتوریل کامل را انتخاب کرده باشید همه اثرات قابل تخمین هستند و عبارت مستعار ظاهر نخواهد شد (شکل ۳-۵ ب).

Design Matrix Evaluation for Response Surface Quadratic Model

Alias Matrix

[Est. Terms] Aliased Terms

الف

$$[\text{Intercept}] = \text{Intercept}$$

$$[A] = A - A^2$$

$$[B] = B - 0.667 * B^2$$

$$[C] = C$$

$$[AB] = \text{Intercept}$$

$$[AC] = \text{Intercept}$$

$$[BC] = BC - 0.333 * B^2$$

$$[C^2] = C^2$$

Design Matrix Evaluation for Response Surface Quadratic Model

ب

No aliases found for Quadratic Model

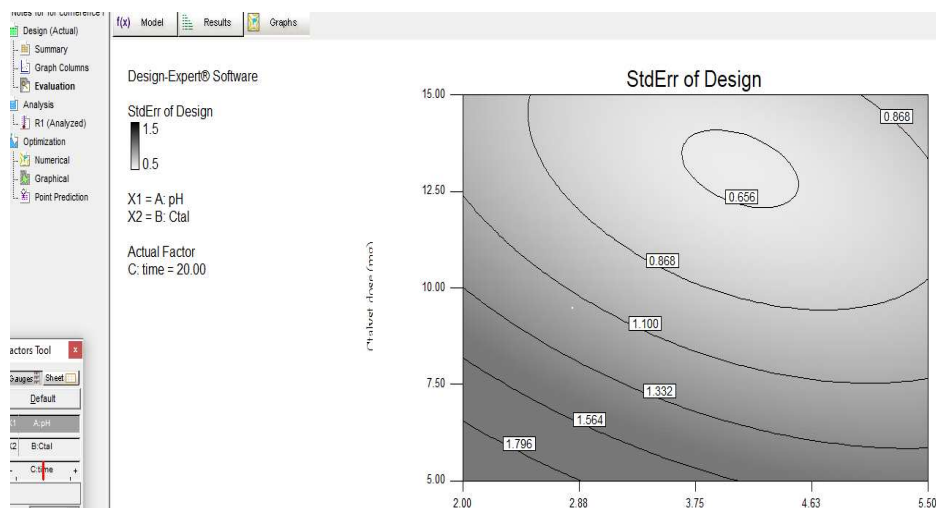
شکل ۳-۵- ارزیابی طراحی آزمایش

۳-۲-۷- ارزیابی دقت مدل

دیزاین اکسپرت دو راه برای ارزیابی دقت مدلی که بر اساس طراحی آزمایش ایجاد شده است ارائه می‌دهد.

۱- دقت پیش‌گویی‌ها در نقاط مختلف فضای طراحی آزمایش

در پنجره Evaluation، نمودارها (Graphs) را انتخاب کنید (شکل ۳-۶). دیزاین اکسپرت کانتوری را ارائه می‌دهد که خطای استاندارد پیش‌گویی پاسخ را در نقاط مختلف فضای طراحی نشان می‌دهد. توجه شود که اعداد روی نمودار باید بر اساس انحراف استاندارد تغییرات فرایند زمینه، تخمین زده شوند. برای مثال، اگر انحراف استاندارد تغییرات σ برابر با ۱۲ باشد، عدد ۶۵۶٪ روی نمودار خطای استاندارد برابر با ۷/۸۷۲ خواهد داشت.



شکل ۳-۶- دقت پیش گویی ها در نقاط مختلف فضای طراحی آزمایش

۲- آنالیز توان

در پنجره Evaluation، روی نتایج (Results) کلیک کنید. در قسمت پایین صفحه نمایش، جدولی را مشاهده می کنید که اطلاعاتی درباره جملات مدل می دهد (شکل ۳-۷). ستون های سمت راست این جدول، آنالیز توان برای اثرات را در مقادیر ۵٪، ۱۵ و ۲۵ می دهد.

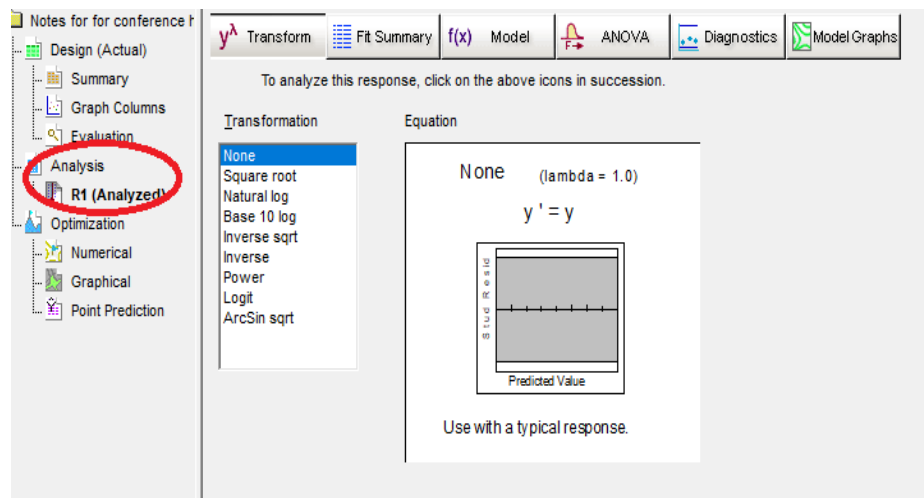
Term	StdErr**	VIF	Ri-Squared	Power at 5 % alpha level for effect of		
				0.5 Std. Dev.	1 Std. Dev.	2 Std. Dev.
A	1.41	1.71	0.4167	5.1 %	5.3 %	6.2 %
B	1.76	4.22	0.7632	5.0 %	5.2 %	5.8 %
C	0.71	1.96	0.4909	5.3 %	6.2 %	9.3 %
BC	1.99	6.41	0.8440	5.0 %	5.2 %	5.6 %
C ²	1.22	2.22	0.5502	5.4 %	6.6 %	10.5 %

**Basis Std. Dev. = 1.0

شکل ۳-۷- آنالیز توان

۸-۲-۳- آنالیز طراحی و پاسخ

برای آنالیز طراحی در قسمت سمت چپ صفحه‌نمایش در قسمت آنالیز (Analysis) روی پاسخ موردنظر کلیک کنید (شکل ۸-۳).



شکل ۸-۳- آنالیز طراحی و پاسخ

در این حالت نوارهای مختلفی برای آنالیز مدل برازش‌شده خواهید دید.

۹-۲-۳- اثرات

- نمودارهای نیم نرمال و نرمال برای مشخص نمودن متغیرهای مؤثر
- نمودار پارتو برای ارائه تصویری از میزان تأثیر جملات مختلف

۱۰-۲-۳- آنالیز واریانس

با استفاده از این روش نیز می‌توان متغیرها و اثرات معنی‌دار فرایند را مشخص کرد. هدف اصلی از این آنالیز، استخراج واریانس هر یک از عوامل نسبت به واریانس کل است. نتایج آنالیز واریانس شامل درجه آزادی هر یک از عوامل (DOF)، واریانس هر عامل (V)، مجموعه مربعات (SS)، نسبت واریانس هر عامل به واریانس خطا (F) و درصد تأثیر هر عامل بر تابع هدف (P) است. پس از تحلیل واریانس، امکان تعیین ضریب برازش یا تعیین (R^2) فراهم می‌شود. ضریب برازش عددی در بازه صفر و یک بوده و نشان‌دهنده میزان موفقیت مدل در برازش داده‌ها است. Adj R-Squared ضریب برازش

اصلاح شده و Pred R-Squared ضریب برازش پیش بینی کننده است. در یک تحلیل آماری مناسب، ضریب همبستگی بهتر است نزدیک به ۱ بوده و ضرایب همبستگی اصلاح شده و پیش بینی کننده اختلافی بیش از ۲٪ نداشته باشد. همچنین پارامتر دقت کافی (Adeq Precision) نسبت سیگنال به نویز (S/N) را اندازه گیری می کند. نسبت سیگنال به نویز نشان دهنده حساسیت مدل به عوامل غیرقابل کنترل است و مقادیر بالاتر آن کفایت هرچه بیشتر مدل را نشان می دهد. در حالت کلی، مقدار سیگنال به نویز بالاتر از ۴ قابل قبول است. مقدار بالای دقت کافی نشان می دهد که تغییری که ما مشاهده می کنیم در مقایسه با عدم قطعیت مدل برازش شده بزرگ است.

همان طور که در شکل (۳-۹) ملاحظه می شود. مدل ایجاد شده دارای P-value کمتر از ۰.۰۵ بوده و معنی دار است. در این مدل، جملات A ، B ، AB ، AC ، BC ، A^2 ، C^2 ، A^2B و A^2C معنی دار هستند. عدم برازش مدل نیز بی معنی است که نشان می دهد مدل ایجاد شده مناسب است. ضرایب عددی مدل برازش شده به آسانی قابل تفسیر نیست، مگر این که اثرات متقابل ناچیز باشد. به طور کلی بهتر است مدل از طریق نمودارهای گرافیکی مورد بررسی قرار گیرد.

در نوار Diagnostics نیز می توان مدل ایجاد شده را ارزیابی کرد: نمودار باقیمانده ها: دیزاین اکسپرت نمودار نرمال باقیمانده ها را برای بررسی مفروضاتی مانند نرمال بودن و واریانس ثابت ارائه می دهد (شکل ۳-۱۰). نمودار احتمال نرمال، نشان می دهد که مانده ها چگونه از یک توزیع نرمال پیروی می کنند. حتی با وجود داده های طبیعی انتظار برخی پراکنش های متوسط وجود دارد. الگوهای منحنی شکل و مشخصی مانند "S" - شکل که تنها با یک نگاه قابل تشخیص هستند، نشان می دهد که با انجام یک تابع انتقال بر متغیر وابسته یا پاسخ مدل، تجزیه و تحلیل بهتری به دست خواهد آمد.

نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش بینی شده: این نمودار مقادیر پاسخ پیش بینی شده در مقابل مقادیر واقعی را برای کمک به این تشخیص که بعضی از مقادیر توسط مدل پیش بینی نشده است را نشان می دهد (شکل ۳-۱۱).

نمودار باکس-کاکس: این نمودار ابزاری برای کمک به تشخیص مناسب ترین تابع انتقال توانی به منظور اعمال بر پاسخ است. پایین ترین نقطه در نمودار باکس کاکس، بهترین مقدار لاندا را که در آن حداقل مجموع مربعات مانده در مدل تبدیل شده ایجاد می شود را نشان می دهد (شکل ۳-۱۲). هنگامی که نسبت حداکثر به حداقل مقدار پاسخ، بزرگ تر از سه باشد توانایی بیشتری در بهبود مدل با استفاده از تابع توانی وجود خواهد داشت. همچنین در این نمودار محدوده اطمینان ۹۵٪ نیز نشان داده شده است.

ANOVA for Response Surface Reduced Cubic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	5063.06	11	460.28	121.91	0.0082	significant
A-pH	135.49	1	135.49	35.89	0.0268	
B-Catalyst dose	1712.30	1	1712.30	453.53	0.0022	
C-time	58.83	1	58.83	15.58	0.0586	
AB	102.62	1	102.62	27.18	0.0349	
AC	104.45	1	104.45	27.67	0.0343	
BC	144.72	1	144.72	38.33	0.0251	
A ²	2251.43	1	2251.43	596.33	0.0017	
C ²	268.14	1	268.14	71.02	0.0138	
A ² B	782.50	1	782.50	207.26	0.0048	
A ² C	414.72	1	414.72	109.85	0.0090	
AB ²	19.16	1	19.16	5.07	0.1531	
Residual	7.55	2	3.78			
Lack of Fit	2.20	1	2.20	0.41	0.6366	not significant
Pure Error	5.35	1	5.35			
Cor Total	5070.62	13				

R-Squared 0.9985

Adj R-Squared 0.9903

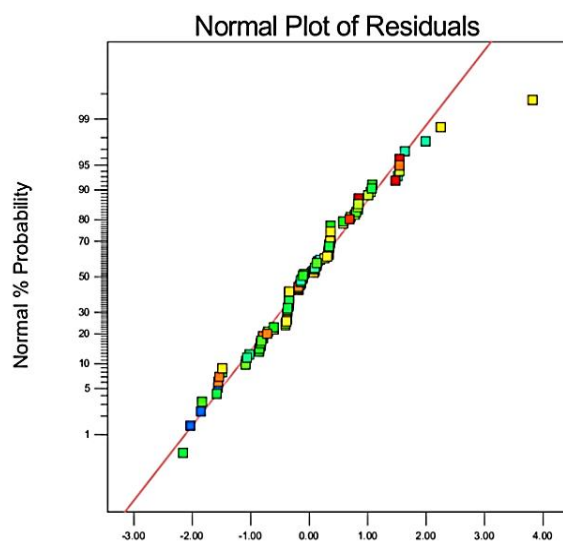
Pred R-Squared 0.8932

Adeq Precision 39.109

شکل ۳-۹- آنالیز واریانس مدل برازش‌شده

Design-Expert® Software
DCRA Warp

Color points by value of
DCRA Warp:
140
95

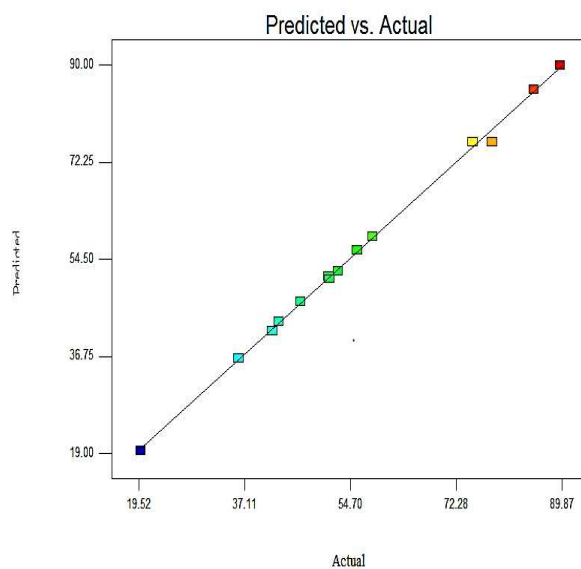


Internally Studentized Residuals

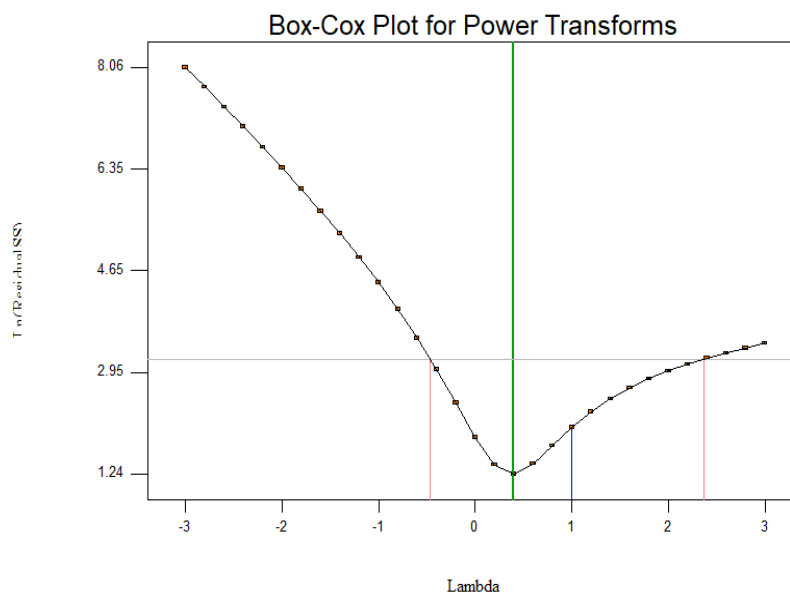
شکل ۳-۱۰- نمودار احتمال نرمال باقیمانده ها

Design-Expert® Software
R1

Color points by value of
R1:
89.54
19.85



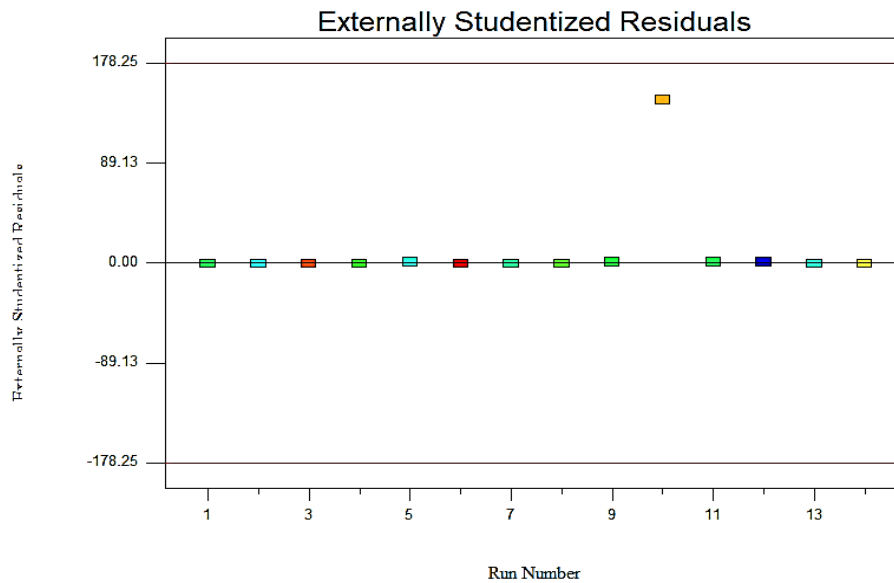
شکل ۳-۱۱- نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش بینی شده



شکل ۳-۱۲- نمودار باکس-کاکس

– نمودار مانده استیودنتیده بیرونی

این نمودار مبین مقدار انحراف معیار مقدار واقعی از مقدار پیش‌بینی شده، پس از حذف یک نقطه است. از آن‌جا که در این اندازه‌گیری‌ها از یک نقطه در محاسبه برآورد واریانس استفاده نمی‌شود، به این عمل، مانده استیودنتیده خارجی یا بیرونی گفته می‌شود. در این نمودار برای شناسایی آسان‌تر نقاط غیرطبیعی حدود کنترل نیز به شکل دو خط آورده شده است (شکل ۳-۱۳).



شکل ۳-۱۳- نمودار مانده استیودنتیده بیرونی

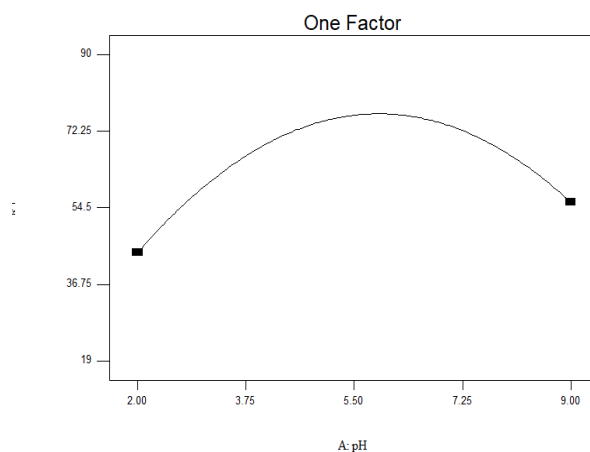
۳-۲-۱۱- نمودارهای مدل

دیزاین اکسپرت نمودارهای مختلفی برای مطالعه اثر تغییرات فاکتورها بر پاسخ دارد. برای تغییر نوع نمودار، روی گزینه View کلیک کنید. دقت شود که نمودارهای کنتور و سه بعدی فقط برای متغیرهای پیوسته است و برای متغیرهای چند سطحی به کار نمی رود. اگر سه متغیر یا بیشتر وجود داشته باشد، می توان نمودارهایی با دو متغیر داشت که در آنها سایر متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند.

انواع نمودارها شامل:

– یک فاکتور

که در آن یک فاکتور تغییر کرده و اثر آن بر پاسخ مشاهده می‌شود. سایر متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند (شکل ۳-۱۴).



شکل ۳-۱۴- نمودار یک فاکتور

– نمودار اثر متقابل

که اثر تغییرات یک فاکتور را با تغییرات فاکتور دوم بر پاسخ نشان می‌دهد (شکل ۳-۱۵).

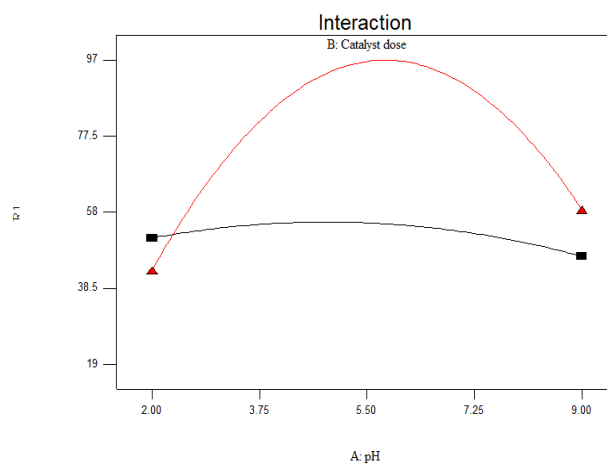
Design-Expert® Software

R1

■ B- 5.000
▲ B+ 20.000

X1 = A: pH
X2 = B: Catalyst dose

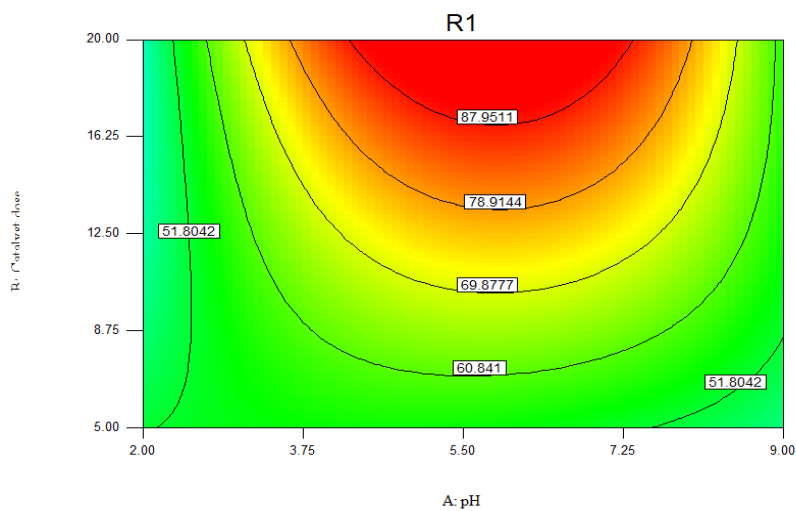
Actual Factor
C: time = 10.00



شکل ۳-۱۵- نمودار اثر متقابل

- نمودار کنتور

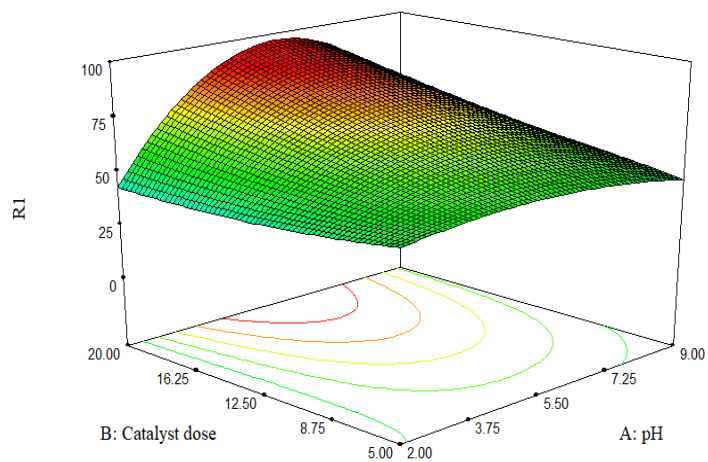
که در فصل اول در مورد آن توضیح داده شد و در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۶- نمودار کنتور

- نمودار سه بعدی

این نمودار که در فصل اول در مورد انواع آن شرح داده شد در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۷- نمودار سه بعدی

– نمودار مکعبی

این نمودار مقادیر عددی پاسخ را در هر ترکیبی از سه متغیر نشان می‌دهد (شکل ۳-۱۸). اگر تعداد متغیرها بیشتر از سه باشد، بقیه ثابت در نظر گرفته می‌شود.

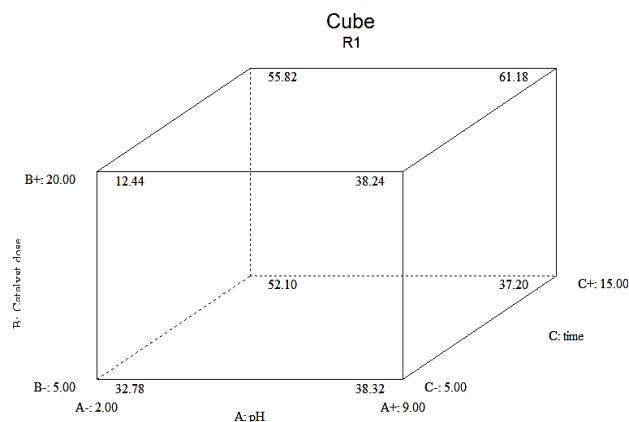
Design-Expert® Software

R1

X1 = A: pH

X2 = B: Catalyst dose

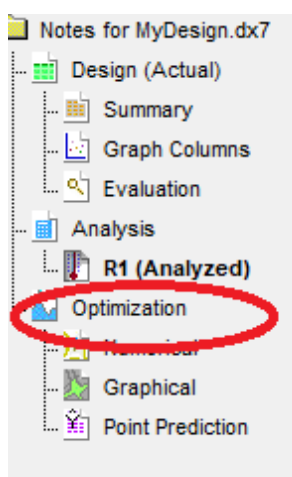
X3 = C: time



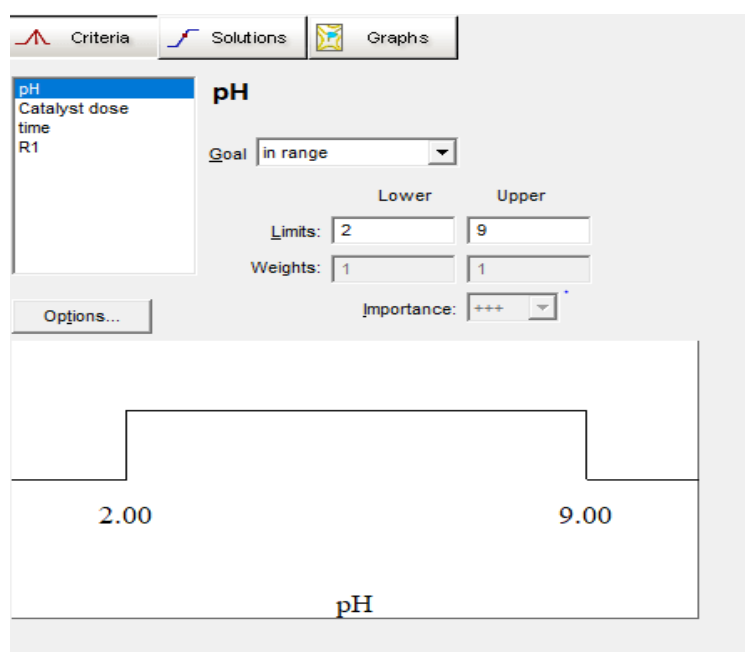
شکل ۳-۱۸- نمودار سه‌بعدی

۳-۳- بهینه‌سازی با نرم‌افزار دیزاین اکسپرت

برای بهینه‌سازی ابتدا روی گزینه Optimization کلیک و بعد نوار Numerical را انتخاب کنید (شکل ۳-۱۹). در این بخش می‌توان متغیرها و رنج بالا و پایین و مقدار در نظر گرفته برای هر متغیر را مشخص کرد. مثلاً برای این که راندمان واکنش حداکثر باشد، روی پاسخ کلیک کرده و Goal را بر maximize قرار می‌دهیم (شکل ۳-۲۰).



شکل ۳-۱۹- بهینه سازی با نرم افزار دیزاین اکسپرت



شکل ۳-۲۰- انتخاب مقدار مورد نظر پارامترها و پاسخ در بهینه سازی با نرم افزار

در قسمت solutions می‌توان شرایطی را که پاسخ موردنظر به دست می‌آید مشاهده کرد. شرایط با مطلوبیت Desirability برابر ۱ به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب می‌شود (شکل ۳-۲۱).

Constraints

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
pH	is in range	2	9	1	1	3
Catalyst dose	is in range	5	20	1	1	3
time	is in range	5	15	1	1	3
R1	is in range	0	100	1	1	3

Solutions

Number	pH	Catalyst dose	time	R1	Desirability	
1	<u>8.58</u>	<u>19.98</u>	<u>9.09</u>	<u>66.2527</u>	<u>1.000</u>	<u>Selected</u>
2	4.03	7.64	13.37	53.5919	1.000	
3	6.81	16.87	10.57	85.5478	1.000	
4	4.68	19.03	9.92	89.7182	1.000	
5	7.47	16.03	12.94	76.0257	1.000	
6	3.30	17.58	8.12	64.7129	1.000	
7	4.47	6.01	7.40	58.4159	1.000	
8	7.45	12.42	8.44	70.7859	1.000	
9	4.23	16.84	13.09	78.8926	1.000	
10	2.70	16.19	5.53	38.8684	1.000	
11	5.51	8.15	14.22	51.3681	1.000	

شکل ۳-۲۱- شرایط بهینه پیشنهادی توسط نرم‌افزار

در فصل بعد مثال‌هایی از کاربرد روش سطح پاسخ در تصفیه پساب‌های صنعتی آورده شده است.

فصل چهارم

مثال‌هایی از استفاده از روش سطح پاسخ

برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایندهای تصفیهٔ پساب

در این فصل مثال‌هایی از کاربرد روش سطح پاسخ در تصفیه پساب‌های صنعتی آورده شده است. در این نمونه‌ها، روش‌های طراحی آزمایش‌ها، مدل‌سازی و نتایج آنالیز واریانس و بهینه‌سازی ملاحظه می‌شود که می‌توانند برای انتخاب پارامترها و محدوده آن‌ها در تحقیقات مشابه مفید باشند. لازم به ذکر است تمامی مواد سنتز شده مورد استفاده در این تحقیقات با روش‌های شناسایی متداول مورد شناسایی قرار گرفتند و پس از اطمینان از خالص بودن آن‌ها در واکنش‌ها استفاده شدند. با این حال، چون هدف از تألیف این فصل چگونگی استفاده از روش سطح پاسخ برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایندهای تصفیه است، نتایج حاصل از شناسایی نانو کاتالیزورها و مواد سنتز شده مورد استفاده در تحقیقات در این فصل ذکر نشده است. این نتایج در رفرنس‌های موجود در انتهای کتاب قابل دست‌یابی است.

۴-۱- مدل‌سازی و بهینه‌سازی تصفیه پساب حاوی ماده رنگ‌زا با استفاده از

منعقدکننده طبیعی

پساب صنایع تولیدکننده رنگ و مواد رنگ‌زا مثل صنعت نساجی، چرم، کاغذ، پلاستیک، چاپ، مواد آرایشی و فراوری مواد معدنی، از نگرانی‌های مهم زیست‌محیطی است. رنگ‌ها میزان رنگ دهی بالایی دارند و مقدار کمتر از یک میلی‌گرم در لیتر از رنگ در آب کاملاً قابل مشاهده است. علاوه بر سرطان‌زا بودن، جهش‌زایی و سمی بودن آن‌ها، پساب‌های رنگی تصفیه نشده به دلیل کاهش نفوذ نور برای زندگی آبزیان مضر هستند. از تولید فعلی مواد رنگی در حدود ۱۰ میلیون کیلوگرم در سال، سالانه ۱ تا ۲ میلیون کیلوگرم رنگ وارد زیست‌کره می‌شود. با این حال، تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگ‌زا آسان نیست. به دلیل سنتزی بودن و ساختار مولکولی پیچیده آروماتیکی، مواد رنگ‌زا در برابر تخریب زیستی مقاوم و در برابر نور، گرما و عوامل اکسیدکننده پایداری دارند.

روش‌های بسیاری مانند جذب، تکنیک‌های فیزیکی-شیمیایی، بیولوژیکی، فرایند اکسیداسیون پیشرفته و تخریب الکتروشیمیایی برای حذف مواد رنگ‌زا از پساب توسعه پیدا کرده است. از بین این روش‌ها، انعقاد و لخته‌سازی مرسوم‌ترین فرایند تصفیه فیزیکی-شیمیایی برای پساب‌های حاوی مواد رنگ‌زا است. مزیت اصلی این روش این است که رنگ‌زدایی از پساب می‌تواند از طریق حذف مولکول‌های رنگ‌زا حاصل شود و نه با تجزیه جزئی مواد رنگ‌زا که حاصل آن ترکیبات بالقوه مضر و سمی است. منعقدکننده‌های شیمیایی موجود در بازار شامل آلوم، فریک کلرید، فریک سولفات و پلی آلومینیم کلرید همراه با پلیمرهای مصنوعی به‌عنوان کمک منعقدکننده است. با این حال، استفاده از این مواد شیمیایی معایب مختلفی از جمله هزینه‌های نسبتاً بالا، اثرات مضر بر سلامتی انسان و تولید مقدار زیادی لجن دارد و همچنین به‌طور قابل توجهی بر pH آب تصفیه‌شده تأثیر می‌گذارد؛ بنابراین

مطلوب است که سایر گزینه‌های سازگار با محیط زیست و مناسب از نظر اقتصادی جایگزین منعقدکننده‌های مصنوعی شود. ماکرو مولکول‌های پلیمری طبیعی استخراج شده از گیاهان می‌توانند گزینه‌های مناسبی باشند؛ زیرا این مواد زیست‌تخریب‌پذیر، غیر سمی و غیر خورنده هستند. همچنین لجن کم حجم تولید می‌کنند و pH آب تحت تصفیه را تغییر نمی‌دهند. علاوه بر این، از آن‌جا که گیاهان می‌توانند به صورت محلی پرورش یابند، مواد منعقدکننده گیاهی طبیعی مقرون به صرفه‌تر از مواد شیمیایی وارداتی است. در سال‌های اخیر، گزارش‌های زیادی در مورد استفاده از منعقدکننده‌های گیاهی برای تصفیهٔ آب و فاضلاب گزارش شده است.

چهار نوع گیاه که بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند عبارت‌اند از: مورینگا اولیفرا^۱، دانه‌های نیرمال^۲، تانن^۳ و کاکتوس. گیاه بارهنگ گونه‌ای از خانوادهٔ بارهنگیان است که در سراسر دنیا بومی شده است و در مناطق مرطوب رشد بهتری دارد. این ماده حاوی بسیاری از ترکیبات فعال زیستی از جمله: آلانتوین^۴، اکوبین^۵، اسیداورسولیک^۶، زردینه^۷، آسپروولوزید^۸ است که آن را به یکی از گیاهان دارویی که در جهان بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد، تبدیل می‌کند. از این گیاه علاوه بر ترمیم زخم، برای درمان برخی بیماری‌ها مانند بیماری‌های تنفسی، گوارشی، پوستی و عفونی استفاده شده است. همچنین دارای خاصیت ضد آلرژی، ضدالتهابی، آنتی‌اکسیدانی، ضد فشارخون و همچنین فعالیت‌های ضد سرطان، ضد سرفه و ضد تهاجمی است.

در این‌جا، اثربخشی موسیلاژ به دست آمده از گیاه بارهنگ^۹ برای حذف ماده رنگ‌زا مورد بررسی قرار گرفته است. از طراحی آزمایش و روش سطح پاسخ برای بررسی تأثیر چند پارامتر (زمان تماس، pH و دوز موسیلاژ) و اثر متقابل آن‌ها در حذف ماده رنگ‌زا استفاده شده است.

۴-۱-۱- تهیه عصارهٔ موسیلاژ گیاه بارهنگ

دانه‌های گیاه بارهنگ از تولیدکنندهٔ محلی خریداری شد. به منظور به دست آوردن موسیلاژ، دانه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰°C در آون خشک شد. دانه‌ها با آسیاب برقی خرد شد و سپس با استفاده از الک به اندازهٔ تقریبی ۳۵ مش (۵۰۰ μm) درآورده شد. مواد پودر شده در آب در حال

^۱. Moringa oleifera

^۲. Nirmali seeds

^۳. Tannin

^۴. Allantoin

^۵. Aucubin

^۶. Ursolic acid

^۷. Flavonoids

^۸. Asperuloside

^۹. *Plantago major L.*

جوش و محلول ۹٪ درصد NaCl خیس‌انده شده و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. مخلوط سانتریفیوژ شد (۱۰ دقیقه با دور ۲۰ rpm) و عصاره پلی ساکارید با ویسکوزیته بالا به دست آمد.

۴-۱-۲- سنجش حذف ماده رنگ‌زا و COD

رنگ‌زای قرمز خنثی یک ماده رنگ‌زای پایه از نوع آزین است و به گروه رنگ‌های کینون-ایمین تعلق دارد. رنگ‌زای قرمز خنثی از شرکت مرک خریداری شد و به دلیل طیف گسترده‌ای از کاربرد و ماهیت تجزیه‌ناپذیر آن، به‌عنوان ماده رنگ‌زای مدل انتخاب شد. محلول ماده رنگ‌زا با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر با حل کردن رنگ‌زای قرمز خنثی در آب مقطر تهیه شد. pH محلول با افزودن HCl و NaOH رقیق‌شده در محدوده ۲/۵ تا ۶/۵ با استفاده از pH متر تنظیم شد. این محدوده از pH بر این اساس انتخاب شد که قرمز خنثی می‌تواند به‌عنوان یک شناساگر pH عمل کند و بین pH ۶/۸ تا ۸ از رنگ قرمز به زرد تغییر کند. ۵۰۰ میلی‌لیتر از محلول اولیه در ارلن ۱۰۰۰ میلی‌لیتر ریخته شده و مقادیر مختلف از ماده منعقدکننده به آن اضافه شد. محلول ابتدا به مدت ۵ دقیقه با دور سریع ۱۲۰ rpm و سپس بر اساس طراحی آزمایش در فواصل زمانی مختلف به‌طور آهسته هم زده شد. بعد از آن محلول به مدت ۳۰ min برای ته‌نشینی در حالت سکون نگهداری شد. این زمان بهینه در مطالعات اولیه به‌دست‌آمده است. بعد از ته‌نشینی، محلول با کاغذ صافی واتمن (با تخلخل ۲۰ تا ۲۵ μm) صاف شد. کاهش در غلظت ماده رنگ‌زا با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV 2100, Shimadzu Co, Kyoto, Japan) اندازه‌گیری شد. درصد حذف ماده رنگ‌زا با استفاده از معادله (۴-۱) محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف ماده رنگ‌زا} = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100 \quad (4-1)$$

که Abs میزان جذب میانگین در ماکزیمم طول موج قابل مشاهده محلول قرمز خنثی است (۵۳۳ نانومتر)، Abs₀ مقدار قبل تصفیه و Abs مقدار بعد از فرایند تصفیه است. از روش اکسیداسیون پرمنگنات برای اندازه‌گیری COD (COD_{Mn}) قبل و بعد از هر طراحی آزمایش استفاده شد. درصد حذف COD با استفاده از معادله (۴-۲) محاسبه شد:

$$\text{درصد کاهش COD} = \frac{COD_0 - COD}{COD} \times 100 \quad (4-2)$$

COD₀ مقدار قبل از آزمایش و COD مقدار بعد از آزمایش است. هر آزمایش سه بار تکرار شد.

۴-۱-۳- طراحی آزمایش، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و بهینه‌سازی شرایط تصفیه، روش طراحی سطح پاسخ BBD شامل سه متغیر و سه سطح با ۱۷ آزمایش به‌کار گرفته شد. متغیرها شامل زمان تماس (۵-۶۰ دقیقه)، pH

(۶/۵-۲/۵) و مقدار منعقدکننده (۱۰-۳۰۰ mg/L) برای تصفیه محلول قرمز خنثی با منعقدکننده طبیعی انتخاب شدند. حذف ماده رنگ‌زا و کاهش COD به‌عنوان پاسخ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طراحی آزمایش به‌کار گرفته شده در جدول (۴-۱) ارائه شده است.

بسته نرم‌افزار دیزاین اکسپرت در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. پس از آزمایش مدل‌های پیچیده از خطی تا درجه سوم جزئی، یک مدل چندجمله‌ای درجه سوم جزئی برای مطالعه اثرات متغیرها بر پاسخ‌ها بسط داده شد. مدل درجه سوم جزئی دارای جملات درجه سوم نیست بلکه جملات آن دارای اثرات متقابل با مجموع توان ۳ است. برای تعیین این‌که آیا مدل‌های بسط داده شده برای توصیف داده‌های مشاهده شده مناسب هستند یا خیر، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد. بهینه‌سازی به‌وسیله نرم‌افزار با استفاده از تابع مطلوبیت انجام شد.

جدول ۴-۱- ترکیب آزمایش‌های مختلف طراحی BBD و پاسخ‌های حذف ماده رنگ‌زا و COD برای تصفیه محلول قرمز خنثی با گیاه بارهنگ [۲]

شماره آزمایش	زمان (دقیقه)	متغیرها			حذف COD (%)
		pH	مقدار منعقدکننده (mg/L)	حذف ماده رنگ‌زا (%)	
۱	۳۲/۵	۶/۵	۳۰۰/۰	۸۷/۵	۹۶/۰
۲	۵/۰	۴/۵	۱۰/۰	۸۴/۰	۱۶/۶
۳	۳۲/۵	۲/۵	۳۰۰/۰	۵/۹	۳۳/۳
۴	۵/۰	۴/۵	۳۰۰/۰	۶۷/۹	۱۶/۶
۵	۶۰/۰	۴/۵	۱۰/۰	۷۰/۷	۱۶/۶
۶	۵/۰	۲/۵	۱۵۵/۰	۰/۰	۲۹/۶
۷	۳۲/۵	۴/۵	۱۵۵/۰	۶۸/۵	۳۳/۵
۸	۳۲/۵	۴/۵	۱۵۵/۰	۶۶/۹	۳۰/۰
۹	۳۲/۵	۶/۵	۱۰/۰	۸۸/۴	۵۳/۸
۱۰	۶۰/۰	۶/۵	۱۵۵/۰	۷۴/۳	۵۳/۸
۱۱	۵/۰	۶/۵	۱۵۵/۰	۷۷/۴	۷۳/۰
۱۲	۳۲/۵	۴/۵	۱۵۵/۰	۷۴/۳	۳۳/۹
۱۳	۳۲/۵	۴/۵	۱۵۵/۰	۶۹/۷	۳۰/۳۷
۱۴	۳۲/۵	۴/۵	۱۵۵/۰	۷۳/۵	۳۴/۴
۱۵	۳۲/۵	۲/۵	۱۰/۰	۰/۰	۲۹/۶
۱۶	۶۰/۰	۲/۵	۱۵۵/۰	۰/۰	۰/۰
۱۷	۶۰/۰	۴/۵	۳۰۰/۰	۷۲/۱	۱۹/۸

۴-۱-۴-برازش مدل و آنالیز واریانس

ماتریس طراحی متغیرها همراه با درصد حذف ماده رنگ‌زا به‌دست‌آمده، در جدول (۲-۴) نشان داده شده است. برازش داده‌ها به مدل‌های مختلف و تجزیه واریانس ANOVA نشان داد که فرایند حذف ماده رنگ‌زا با یک مدل چندجمله‌ای درجه سوم جزئی توصیف می‌شود. معادله مدل با در نظر گرفتن فاکتورهای کدگذاری شده به شرح زیر است:

$$+ \frac{4}{60} AB + \frac{3}{69} C^2 + \frac{2}{24} B^2 - \frac{1}{21} C - \frac{42}{13} B + \frac{2}{27} A - \frac{69}{99} = \% \text{ حذف رنگ‌زا} \\ + \frac{4}{38} AC - \frac{1}{70} BC + \frac{6}{87} AB^2 \quad (3-4)$$

که در این معادله A زمان تماس، B pH و C میزان منعقدکننده است. ANOVA برای مدل در جدول (۲-۴) نشان داده شده است. با استفاده از آزمون F، پراکندگی داده‌ها در اطراف مدل برازش‌شده (عدم تطابق) مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل هیچ عدم تطابق معنی‌داری در سطح ۹۵٪ را نشان نمی‌دهد. مقدار F مدل (۱۸۳/۳۹) با مقدار P کمتر از ۰۰۰۱٪ نشان می‌دهد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. مقدار کم P و ضریب تعیین بالا ($R^2 = ۰/۹۹۵۸$) نیز مناسب بودن مدل را برای بیان رابطه واقعی بین پارامترها نشان می‌دهد.

جدول ۲-۴- ANOVA برای مدل درجه سوم جزئی مورد استفاده جهت حذف رنگ‌زای قرمز خنثی [۲]

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۷۸۷۷/۷۶	۹	۱۹۸۵/۷۵	۱۸۳/۳۹	<۰/۰۰۰۱
A، زمان	۲۰/۷۰	۱	۲۰/۷۰	۷۹۱	۰/۲۰۹۳
pH، B	۱۴۱۹۶/۱۳	۱	۱۴۱۹۶/۱۳	۱۳۱۷/۰۴	<۰/۰۰۰۱
C، میزان منعقدکننده	۱۷۷۶	۱	۱۷۷۶	۷/۰۹	۰/۳۳۲۰
B ²	۳۳۶۶/۷۷	۱	۳۳۶۶/۷۷	۳۱۰/۹۳	<۰/۰۰۰۱
C ²	۵۷/۳۹	۱	۵۷/۳۹	۵/۳۰	۰/۰۵۴۸
AB	۸۴/۶۴	۱	۸۴/۶۴	۷/۸۲	۰/۰۲۶۷
AC	۷۶/۵۶	۱	۷۶/۵۶	۷/۰۷	۰/۰۳۲۵
BC	۱۷/۵۶	۱	۱۷/۵۶	۷/۰۷	۰/۰۳۳۵۹
AB ²	۹۴/۵۳	۱	۹۴/۵۳	۸/۷۳	۰/۰۲۱۳
باقیمانده	۷۵/۸۰	۷	۱۰/۸۳		
عدم تطابق	۴۹/۶۴	۳	۱۶/۵۵	۲/۵۳	۰/۱۹۵۷
خطای محض	۲۶/۱۶	۴	۶/۵۴		
مجموع تصحیحات	۱۷۹۴۷/۵۶	۱۶			

نسبت سیگنال به نویز برای مدل حاصله ($37/03$) بزرگ‌تر از ۴ است که نشان‌دهندهٔ این است که مدل می‌تواند برای جست‌وجو در فضای طراحی مورد استفاده قرار گیرد. معنی‌دار بودن هر جمله در مدل با فرض صفر مورد آزمایش قرار گرفت. اگر مقدار P کمتر از سطح اطمینان (معمولاً 0.05) باشد، فرض صفر رد می‌شود و نتیجه به‌عنوان معنی‌دار در نظر گرفته می‌شود. در این مورد B ، B^2 ، AB ، AC و AB^2 جمله‌های معنی‌دار مدل هستند. ضریب منفی فاکتورهای مستقل، A و C که همچنین بی‌معنی‌اند، نشان می‌دهد که این متغیرها اثر منفی بر پاسخ دارند. معادله ۵ برای مطالعهٔ عوامل تأثیرگذار بر راندمان حذف مادهٔ رنگ‌زا به‌وسیلهٔ منعقدکنندهٔ بارهنگ مورد استفاده قرار گرفت.

طبق آنالیز واریانس، pH معنی‌دارترین پارامتر (با مقدار $F=1317.04$) است که حذف رنگ‌زا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل (۴-۱-الف) نمودار سطح پاسخ مربوط به اثر زمان تماس، pH و تأثیر متقابل آن‌ها بر روی حذف رنگ‌زا در میزان 155 mg/L منعقدکننده را نمایش می‌دهد (نقطه مرکزی طراحی آزمایش). ماکزیمم حذف رنگ‌زا در $\text{pH}=6/5$ و زمان 60 min مشاهده شد. در pH زیر $5/5$ ، افزایش زمان تماس، تأثیر چندانی بر حذف رنگ‌زا ندارد و فراترین حذف به‌سرعت به غلظت تعادلی می‌رسد. اگرچه در $\text{pH}=6/5$ با افزایش زمان تماس از ۵ به 60 min ، درصد حذف رنگ‌زا 20% افزایش یافت. فرایند رنگ‌زدایی به میزان زیادی وابسته به pH است و ماکزیمم حذف رنگ‌زا در محدودهٔ $\text{pH}=5/5-6/5$ به دست آمد. معمولاً تغییرات pH بر کارایی منعقدکننده‌های طبیعی تأثیر نمی‌گذارد؛ از این‌رو، افزایش و کاهش مشاهده‌شده در حذف رنگ‌زا می‌تواند به دلیل تغییرات در ساختار رنگ‌زا باشد. قرمز خنثی یک رنگ‌زای کاتیونی است که در pH بالاتر با کاهش بار مثبت دچار بی‌ثباتی می‌شود و در نتیجه فرایند لخته‌سازی تسهیل می‌گردد.

پلیمر طبیعی به‌عنوان پل عمل می‌کند و در طی فرایند لخته شدن و لخته‌سازی ساختارهایی شبیه شبکه ایجاد می‌کند. علاوه‌براین در محیط اسیدی، حلالیت لجن تازه تشکیل‌شده می‌تواند افزایش یابد که منجر به کاهش حذف رنگ‌ها می‌شود. شکل (۴-۱-ب) مقادیر مختلف منعقدکننده و زمان تماس را بر رنگ‌زدایی در pH زیر $4/5$ نشان می‌دهد. یافتن مقدار بهینهٔ منعقدکننده برای داشتن عملکرد بهینه در تصفیه و همچنین به حداقل رساندن هزینهٔ مقدار آن و تشکیل لجن مهم است. افزایش مقدار منعقدکننده تا 300 میلی‌گرم بر لیتر تأثیر معنی‌داری در زمان‌های مختلف بر حذف رنگ‌زا نداشته است؛ بنابراین، انتخاب مقدار کم مادهٔ منعقدکننده (10 mg/L) و در نتیجه درصد بالای حذف رنگ‌زا ترجیح داده می‌شود. دوز موردنیاز منعقدکننده به غلظت اولیهٔ رنگ‌زا بستگی دارد. از مصرف بیش از مقدار بهینهٔ ماده منعقدکننده باید خودداری شود؛ زیرا این امر باعث می‌شود ذرات تجمع‌یافته دوباره پراکنده شوند و ذرات ته‌نشین‌شده پخش شوند. شکل (۴-۱-ج) نمودار سطح پاسخ را به‌صورت تابعی از میزان منعقدکننده در مقابل pH در زمان $32/5 \text{ min}$ نشان می‌دهد.

ماکزیمم حذف رنگ‌زا در pH بین ۵/۵-۶/۵ حاصل شده است. مجدداً مشخص شد که اثر مقدار منعقدکننده در روند فرایند تصفیه مهم نیست و در محدوده pH بین ۵/۵-۶/۵، با افزودن ۱۰ میلی گرم در لیتر منعقدکننده حذف ۹۰٪ رنگ‌زا حاصل می‌شود.

داده‌های تجربی و درصد‌های به‌دست‌آمده مربوط به کاهش COD در جدول (۴-۱) ارائه شده است. طبق آنالیز واریانس مدل چندجمله‌ای درجه سوم جزئی، یک مدل آماری معنی‌دار برای بیان رابطه واقعی بین پاسخ (کاهش COD توسط منعقدکننده) و متغیرها با مقدار خیلی کم $P < 0.0001$ ، عدم تطابق غیر معنی‌دار و ضریب تعیین بالا $(R^2 = 0.9963)$ است. آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل در جدول (۴-۳) نشان داده شده است. معادله مدل شامل جمله‌هایی از فاکتورهای کدگذاری شده است که در زیر آمده است:

$$\begin{aligned} \text{COD کاهش} = & +32/23 + 0/80 A + 23/01 B + 0/8 C - 14/58 A^2 + 27/20 B^2 + AB60/2 + \\ & 0/8 AC + 9/63 BC - 13/00 AB^2 + 10/68 B^2 C \end{aligned} \quad (4-4)$$

که در این رابطه A زمان تماس، B pH و C میزان منعقدکننده است. مشابه بازده رنگ‌زدایی، pH محلول دارای بیشترین تأثیر با مقدار F بالا $(805/32)$ ، بر کاهش COD است؛ درحالی‌که هر دو عامل زمان تماس و میزان منعقدکننده، فاکتورهای معنی‌داری نیستند. همچنین A^2 ، B^2 ، BC ، AB^2 و B^2C جمله‌های معنی‌دار مدل هستند.

شکل (۴-۲-الف) پاسخ سه‌بعدی اثر زمان تماس و pH را بر کاهش COD نشان می‌دهد. با بالا بردن pH محلول، کاهش COD افزایش یافته و ماکزیمم پاسخ در $pH=6/5$ و زمان ۲۴ دقیقه مشاهده شد. افزایش چشمگیری در کاهش COD (از ۳۳/۵۲٪ به ۷۷/۱۲٪)، هنگامی که pH از ۵/۵ به ۶/۵ افزایش پیدا می‌کند، مشاهده می‌شود. افزایش در حذف رنگ‌زا در pH بالاتر منجر به کاهش COD نیز می‌شود. اثر مقادیر متفاوت منعقدکننده و زمان تماس در $pH=4/5$ در شکل (۴-۲-ب) نشان داده شده است. درصد کاهش COD در بالاتر از زمان تماس بهینه (۳۴ min) افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. کاهش در راندمان حذف می‌تواند ناشی از ناپایدار شدن و پراکنده شدن ذره‌ها بعد از زمان بهینه باشد. در $pH=4/5$ مقدار منعقدکننده، تأثیر معنی‌داری در حذف COD ندارد. با افزایش میزان منعقدکننده از ۱۰ به 30 mg/L فقط ۱/۶٪ افزایش در کاهش COD مشاهده می‌شود (کاهش COD از ۳۷/۴٪ به ۳۳/۰٪). شکل (۴-۲-ج) اثر مقادیر متفاوت pH و میزان منعقدکننده را بر روی کاهش COD نشان می‌دهد. یک تأثیر متقابل قوی بین pH و میزان منعقدکننده وجود دارد (۴۴/۷٪ مقدار F). در $pH > 6$ ، افزایش منعقدکننده اثر چشمگیری پیدا می‌کند. ماکزیمم کاهش COD در $pH=6/5$ با اضافه کردن 30 mg/L منعقدکننده مشاهده شد. در $pH=6/5$ با افزایش

منعقدکننده از ۱۰ به ۳۰۰ mg/L، کاهش COD از ۵۵٪ به ۹۶٪ افزایش پیدا کرد، در صورتی که قبلاً ذکر شد ماکزیمم حذف رنگ‌زا در ۱۰ mg/L منعقدکننده حاصل شده است. به نظر می‌رسد میزان ۱۰ mg/L از منعقدکننده تنها بخش رنگی مولکول‌های رنگ‌زا را تحت تأثیر قرار می‌دهد و باقی مولکول بدون تغییر باقی می‌ماند. افزایش مقدار منعقدکننده باعث حذف کامل مولکول‌های رنگ‌زا می‌شود؛ بنابراین با افزایش مقدار منعقدکننده، کاهش COD نیز بهبود می‌یابد.

یک آزمایش کنترلی (با استفاده از آب مقطر و منعقدکننده) بعد از زمان ته‌نشینی محلول انجام شد که نشان می‌دهد کمتر از ۱۰٪ COD باقیمانده مربوط به مواد آلی منعقدکننده است. هرچند استفادهٔ بیشتر از مقدار بهینهٔ منعقدکننده ممکن است باعث افزایش COD پساب شود.

جدول ۴-۳- ANOVA برای مدل درجه سوم جزئی مورد استفاده برای آنالیز کاهش COD [۲]

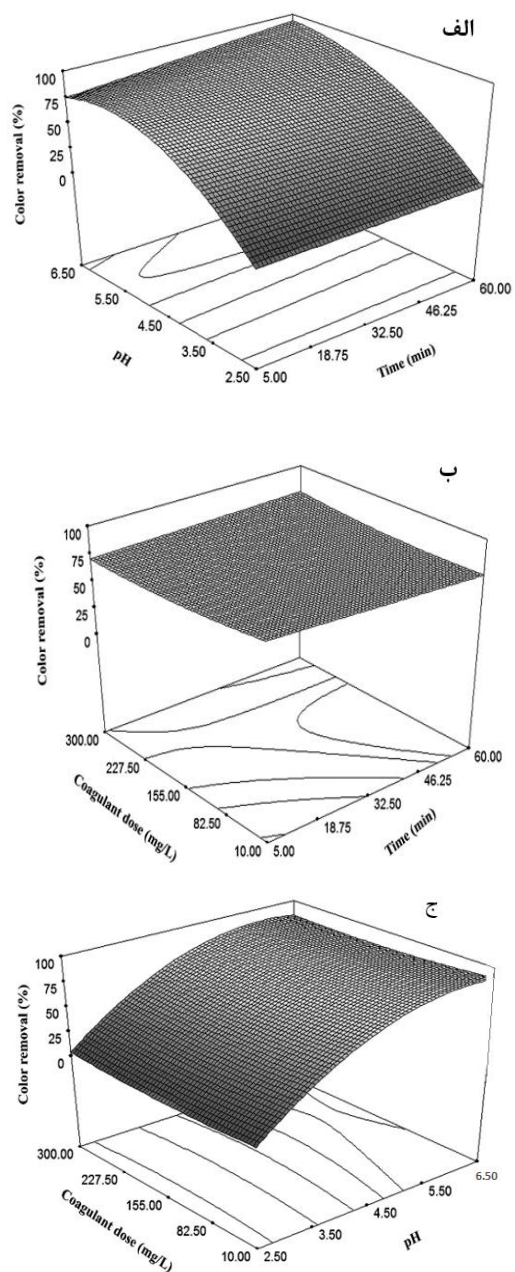
منبع	جمع مربعات	درجهٔ آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۸۴۲/۴۸	۱۰	۸۴۲/۱۵	۱۶۰/۰۸	<۰/۰۰۰۱
A, زمان	۲/۵۶	۱	۲/۵۶	۰/۴۹	۰/۵۱۱۵
pH, B	۴۲۳۶/۶۰	۱	۴۲۳۶/۶۰	۸۰۵/۳۲	<۰/۰۰۰۱
C, مقدار منعقدکننده	۲/۵۶	۱	۲/۵۶	۰/۴۹	۰/۵۱۱۵
A^2	۸۹۷/۵۱	۱	۸۹۷/۵۱	۱۷۰/۶۱	<۰/۰۰۰۱
B^2	۱۸۹۶/۷۹	۱	۱۸۹۶/۷۹	۳۶۰/۵۶	<۰/۰۰۰۱
AB	۲۷/۰۴	۱	۲۷/۰۴	۵/۱۴	۰/۰۶۳۹
AC	۲/۵۶	۱	۲/۵۶	۰/۴۹	۰/۵۱۱۵
BC	۳۷۰/۵۶	۱	۳۷۰/۵۶	۷۰/۴۴	۰/۰۰۰۲
AB^2	۳۳۸/۰۰	۱	۳۳۸/۰۰	۶۴/۲۵	۰/۰۰۰۲
B^2C	۲۲۷/۹۱	۱	۲۲۷/۹۱	۴۳/۳۲	۰/۰۰۰۶
باقیمانده	۳۷/۵۶	۶	۵/۲۶		
عدم تطابق	۱۴/۲۳	۲	۷/۱۱	۱/۶۴	۰/۳۰۱۶
خطای محض	۱۷/۳۴	۴	۴/۳۳		
جمع تصحیحات	۸۴۵۳/۰۴	۱۶			

۴-۱-۵-شرایط بهینه

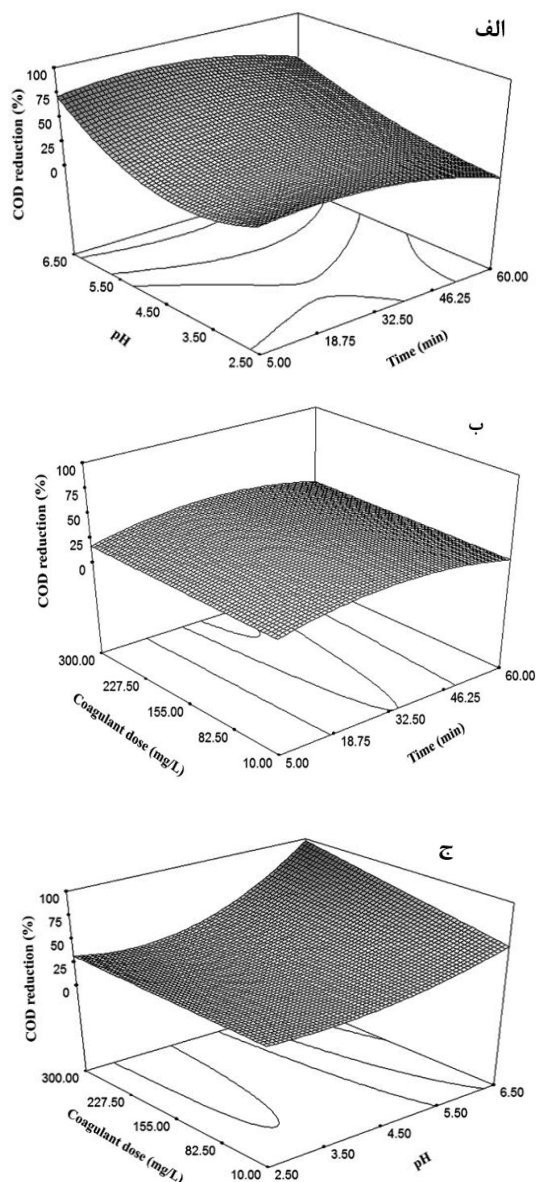
نتایج حاصل از این مطالعه نشان می‌دهد که گیاه بارهنگ، اثربخشی بالایی در حذف رنگ‌زا و COD در روش انعقاد-لخته‌سازی دارد. روش سطح پاسخ و طراحی باکس-بنکن راهکاری مؤثر در مدل سازی و بهینه‌سازی پارامترهای تصفیه در این روش بوده است. RSM می‌تواند ترکیبی بهینه از فاکتورها را بر اساس آنالیز ماکزیمم ستیغی (ریج)^۱ و آنالیز همبستگی کانونی^۲ جهت به دست آوردن ماکزیمم درصد حذف رنگ‌زا و COD ارائه دهد. با استفاده از تابع بهینه‌سازی نرم‌افزار، آزمایش با ارزش مطلوبیت ۱ ($D=1$)، انتخاب شد. ماکزیمم کاهش رنگ‌زا و COD (به ترتیب، ۹۳٪ و ۸۶٪)، تحت شرایط زمان تماس ۴۹/۶ min، $pH=6/5$ و میزان ۲۹۷/۶mg/L منعقدکننده پیش‌بینی شد. مقدار تجربی واقعی حذف رنگ‌زا ۹۲/۴٪ با ۶٪ خطا و کاهش COD ۸۷/۶٪ با ۴/۴٪ خطا به دست آمد.

¹. Ridge maximum

². Canonical



شکل ۴-۱- نمودارهای سطح پاسخ اثر متقابل بین دو فاکتور: الف) pH و زمان ب) زمان و میزان منعقدکننده ج) pH و میزان منعقدکننده بر حذف رنگ‌زای قرمز خنثی. متغیرهای دیگر در نقاط مرکزی خود ثابت هستند [۲].



شکل ۴-۲- نمودارهای سطح پاسخ اثر متقابل بین دو فاکتور: الف) pH و زمان ب) زمان و میزان منعقدکننده ج) pH و میزان منعقدکننده بر درصد کاهش COD از محلول رنگی قرمز خنثی. متغیرهای دیگر در نقاط مرکزی خود ثابت هستند [۲].

در مطالعهٔ مشابهی به بررسی حذف رنگ‌زا به‌وسیلهٔ موسیلاژ گیاه خاکشیر پرداخته شده است. از طراحی آزمایش و روش سطح پاسخ برای بررسی تأثیر چند پارامتر (زمان تماس، pH و مقدار موسیلاژ) و اثر متقابل آن‌ها در حذف رنگ‌زا استفاده شده است.

۴-۱-۶- تهیهٔ عصاره موسیلاژ گیاه خاکشیر و حذف رنگ‌زا

دانه‌های خاکشیر از بازار محلی خریداری شد. برای به دست آوردن موسیلاژ، دانه‌ها ابتدا در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت در آون خشک شد و دانه‌ها با آسیاب برقی خرد شده و سپس با استفاده از الک به‌اندازهٔ تقریبی مش ۳۵ ($500 \mu\text{m}$) درآورده شد. مواد پودر شده در آب در حال جوش و محلول ۹٪ درصد NaCl خیسانده شده و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. مخلوط، ۱۰ دقیقه با دور ۲۰ rpm سانتریفیوژ شد و عصارهٔ پلی ساکارید به دست آمد.

رنگ‌زای قرمز خنثی (NR)^۱، یک رنگ کاتیونی است که از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. محلول رنگ‌زا با غلظت ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر با حل کردن رنگ‌زای قرمز خنثی در آب مقطر تهیه شد. pH محلول با افزودن HCl و NaOH ۱ نرمال در محدودهٔ ۲/۵ تا ۶/۵ با استفاده از pH متر (Winlab Data line, Windaus, Clausthal-Zellerfeld, Germany) تنظیم شد. ۵۰۰ میلی لیتر از محلول اولیه در ارلن ۱۰۰۰ میلی‌لیتر ریخته شده و مقدارهای مختلف منعقدکننده با توجه به طراحی آزمایش اضافه شد. محلول ابتدا به مدت ۵ دقیقه با دور سریع ۱۲۰ rpm و سپس بر اساس طراحی آزمایش در فواصل زمانی مختلف (۵ تا ۶۰ دقیقه) به‌طور آهسته هم زده شد. بعد از آن محلول به مدت ۳۰ min برای ته‌نشینی در حالت سکون نگهداری شد. بعد از ته‌نشینی، محلول با کاغذ صافی واتمن (با تخلخل ۲۰ تا ۲۵ μm) صاف شد.

کاهش در غلظت رنگ‌زا با دستگاه اسپکتروفوتومتر (UV 2100, Shimadzu Co, Kyoto, Japan) در طول موج ماکزیمم ۵۳۳ نانومتر اندازه‌گیری شد و درصد حذف رنگ‌زا محاسبه شد.

۴-۱-۷- طراحی آزمایش، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و بهینه‌سازی شرایط رنگ‌زدایی، روش طراحی باکس-بنکن شامل سه متغیر و سه سطح به‌کار گرفته شد. متغیرها با سطوحشان شامل زمان تماس (۵-۶۰ دقیقه)، pH (۲/۵-۶/۵) و مقدار منعقدکننده (۱۰-۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) برای تصفیهٔ محلول قرمز خنثی با گیاه خاکشیر انتخاب شدند. حذف رنگ‌زا به‌عنوان پاسخ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. طراحی‌های آزمایش به‌کار گرفته شده در جدول (۴-۴) ارائه داده شده است.

¹. Neutral red

پس از بررسی مدل‌های پیچیده از خطی تا مکعبی، یک مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم برای مطالعه اثرات متغیرها بر پاسخ بسط داده شد. آنالیز واریانس (ANOVA) و مقدار R^2 (ضریب تعیین) برای تعیین این که آیا مدل به کار گرفته شده برای توصیف داده‌های مشاهده شده کافی است یا خیر، استفاده گردید. با استفاده از آزمون F، پراکندگی داده‌ها در اطراف مدل برازش شده (عدم تطابق) مورد ارزیابی قرار گرفت. معنی دار بودن هر پارامتر با مقدار P مشخص شد. بهینه‌سازی از طریق نرم‌افزار با استفاده از تابع مطلوبیت انجام شد.

۴-۱-۸-برازش مدل و ANOVA

ماتریس طراحی آزمایش‌ها همراه با درصد حذف رنگ‌زا در جدول (۴-۱۲) نشان داده شده است. تجزیه واریانس نشان می‌دهد که فرایند حذف رنگ‌زا با یک مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم به خوبی توصیف می‌شود. مقدار P مدل مرتبه دوم (0.0002%) بسیار کمتر از مدل‌های خطی (0.460%)، دو فاکتوریل (0.608%) و مکعبی (0.755%) است که نشانگر آن است که مدل مرتبه دوم معنی‌دارترین مدل است. معادله نهایی مدل (بر اساس مقادیر کدگذاری شده) به شرح زیر است:

$$\begin{aligned} \text{حذف رنگ‌زا} = & +53/88 + 19/83 A + 0/68 B - 0/32 C - 2/95 A^2 + 7/22 B^2 + 16/35 C^2 \\ & - 17/55 AB - 2/07 AC + 4/55 BC \end{aligned} \quad (4-4)$$

که در این معادله A pH، B زمان تماس و C میزان منعقدکننده است.

جدول ۴-۴- ترکیب آزمایش‌های مختلف BBD برای تصفیهٔ محلول رنگ‌زای قرمز خنثی با استفاده از گیاه خاکشیر [۱]

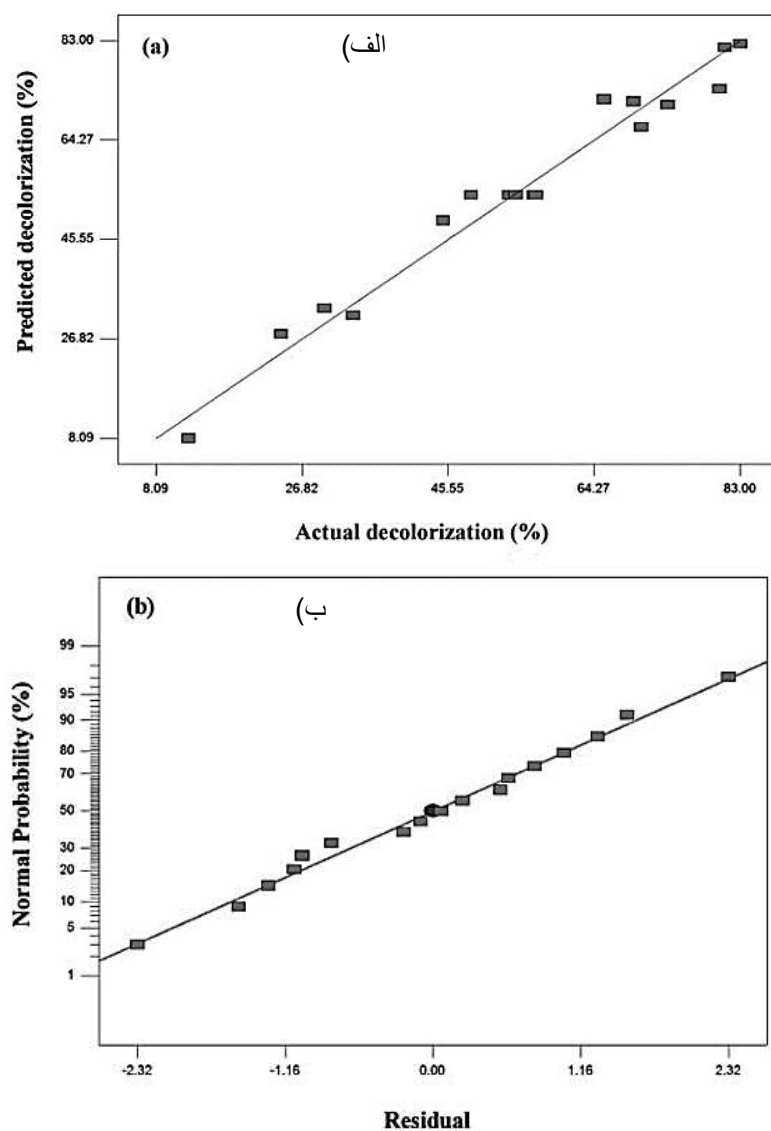
شماره آزمایش	pH	زمان (دقیقه)	متغیرها		انحراف معیار
			مقدار منعقدکننده (میلی‌گرم در لیتر)	حذف رنگ‌زا (%)	
۱	۲/۵	۳۲/۵	۵۰۰/۰	۳۳/۴	۱/۱۵
۲	۶/۵	۳۲/۵	۵۰۰/۰	۷۰/۳	۰/۶۱
۳	۴/۵	۶۰/۰	۵۰۰/۰	۸۳/۰	۱/۸۷
۴	۴/۵	۳۲/۵	۳۰۰/۰	۵۴/۲	۳/۶۰
۵	۲/۵	۵/۰	۳۰۰/۰	۱۲/۳	۰/۴۷
۶	۴/۵	۶۰/۰	۱۰۰/۰	۸۰/۳	۰/۶۰
۷	۶/۵	۶۰/۰	۳۰۰/۰	۴۴/۹	۱/۴۵
۸	۴/۵	۳۲/۵	۳۰۰/۰	۴۸/۵	۲/۷۸
۹	۲/۵	۶۰/۰	۳۰۰/۰	۲۹/۷	۳/۷۵
۱۰	۴/۵	۳۲/۵	۳۰۰/۰	۵۶/۵	۳/۰۸
۱۱	۲/۵	۳۲/۵	۱۰۰/۰	۲۴/۱	۱/۰۱
۱۲	۴/۵	۵/۰	۱۰۰/۰	۸۷/۰	۲/۵۵
۱۳	۴/۵	۳۲/۵	۳۰۰/۰	۵۳/۴	۱/۶۸
۱۴	۴/۵	۵/۰	۵۰۰/۰	۶۵/۵	۱/۶۰
۱۵	۶/۵	۵/۰	۳۰۰/۰	۷۳/۷	۰/۶۲
۱۶	۴/۵	۳۲/۵	۳۰۰/۰	۵۶/۸	۱/۸۳
۱۷	۶/۵	۳۲/۵	۱۰۰/۰	۶۹/۳	۳/۷۲

آنالیز واریانس برای مدل در جدول (۴-۵) نشان داده شده است. مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ هیچ عدم تطابق را نشان نمی‌دهد. شکل (۴-۳) درصد رنگ‌زدایی واقعی را در برابر درصد پیش‌بینی شده نشان می‌دهد. توزیع خطی با R^2 بالا (۰/۹۶۹۵) را می‌توان مشاهده کرد که نشان‌دهندهٔ یک مدل مناسب است؛ بنابراین، مدل می‌تواند به‌طور رضایت بخشی رابطهٔ واقعی بین پارامترهای فرایند را نشان دهد. نمودار احتمال نرمال نیز در شکل (۴-۳) ارائه شده است. نمودار نشان می‌دهد که باقی مانده‌ها (تفاوت بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی‌شده) دارای توزیع نرمال بوده و یک خط مستقیم را تشکیل می‌دهد. دقت مناسب با نسبت سیگنال به نویز (S/N) اندازه‌گیری شده برای مدل به‌طور قابل توجهی بیشتر از ۴ است که نشان‌دهنده این است که مدل می‌تواند برای پیش‌بینی شرایط فرایند مورد استفاده قرار گیرد.

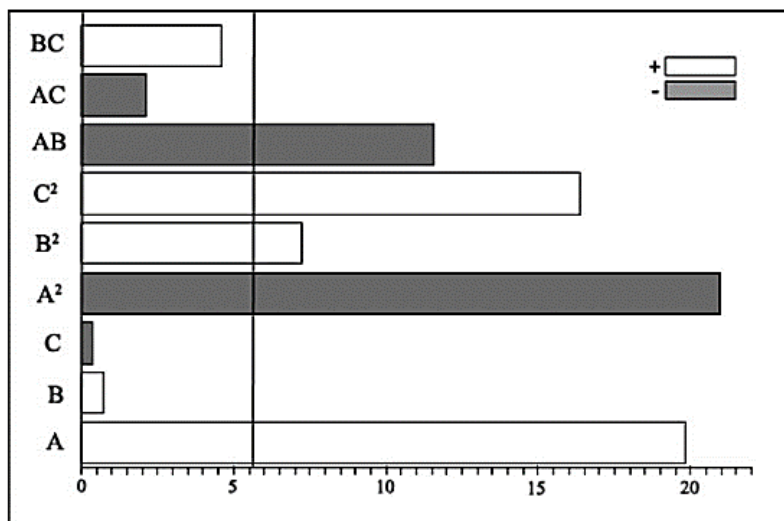
جدول ۴-۵- ANOVA برای مدل مرتبه دوم مورد استفاده برای آنالیز حذف رنگ‌زای قرمز خنثی [۱]

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۶۸۱۹/۹۰	۹	۷۵۷/۷۷	۲۴/۷۵	۰/۰۰۰۲
A, pH	۳۱۴۷/۰۲	۱	۳۱۴۷/۰۲	۱۰۲/۷۸	<۰/۰۰۰۱
B, زمان	۳/۶۵	۱	۳/۶۵	۰/۱۲	۰/۷۴۰۲
C, میزان منعقدکننده	۰/۸۰	۱	۰/۸۰	۰/۰۲۶	۰/۸۷۶۱
A^2	۱۸۴۷/۷۹	۱	۱۸۴۷/۷۹	۶۰/۳۵	۰/۰۰۰۱
B^2	۲۱۹/۴۱	۱	۲۱۹/۴۱	۷/۱۷	۰/۳۱۷
C^2	۱۱۲۵/۷۴	۱	۱۱۲۵/۷۴	۳۶/۷۶	۰/۰۰۰۵
AB	۵۳۳/۶۱	۱	۵۳۳/۶۱	۱۷/۴۳	۰/۰۰۴۲
AC	۱۷/۱۰	۱	۱۷/۱۰	۰/۵۶	۰/۴۷۹۳
BC	۸۲/۸۱	۱	۸۲/۸۱	۲/۷۰	۰/۱۴۴۱
باقیمانده	۲۱۴/۳۴	۷	۳۰/۶۲		
عدم تطابق	۱۶۹/۶۷	۳	۵۶/۵۶	۵/۰۶	۰/۰۷۵۵
خطای محض	۴۴/۶۷	۴	۱۱/۷		
جمع تصحیحات	۷۰۳۴/۲۴	۱۶			

تأثیر پارامترها بر حذف رنگ‌زا و اثر متقابل آن‌ها را می‌توان با استفاده از نمودار پارتو توضیح داد (شکل ۴-۴). طول هر میله متناسب با مقدار مطلق برآورد ضریب رگرسیون است. خط عمودی اهمیت تأثیرات را در سطح اطمینان ۹۵٪ می‌آزماید. برای فاکتورهای معنی‌دار، نوار مربوطه فراتر از خط عمودی ادامه می‌یابد. با توجه به شکل (۴-۱۱)، A، A^2 ، B^2 ، C^2 و AB عوامل معنی‌دار مدل هستند. اگرچه زمان و مقدار منعقدکننده از نظر آماری پارامترهای معنی‌داری نبودند، اما وابستگی آن‌ها (اثرات مرتبه دوم زمان، مقدار منعقدکننده و اثر متقابل pH و زمان) معنی‌دار بود و بنابراین نمی‌توان آن را حذف کرد. وقتی اثر متقابلی در مدل گنجانده می‌شود، عوامل اصلی آن حتی اگر به نظر برسد که به‌تنهایی معنی‌دار نیستند، برای حفظ سلسله‌مراتب مدل باید گنجانده شوند. علاوه بر این تا جایی که ممکن است باید تمامی جملات معادله مرتبه دوم در مدل در نظر گرفته شود. همان‌طور که در شکل (۴-۱۱) مشاهده می‌شود، pH و زمان تأثیر مثبتی بر حذف رنگ‌زا دارند.



شکل ۴-۳- الف) رنگ‌زدایی واقعی و مقدار پیش‌بینی‌شده توسط مدل ب) نمودار احتمال نرمال [۱]



شکل ۴-۴- نمودار پارتو اثرات بر روی مدل سطح پاسخ. A pH، B زمان تماس و C مقدار منعقدکننده [۱]

۴-۱-۹- اثر متغیرها

در این مطالعه، موسیلاژ گیاه خاکشیر برای رنگ‌زدایی رنگ‌زای قرمز خنثی مورد استفاده قرار گرفت. تجمع ذرات در محلول در حضور پلیمرهای طبیعی می‌تواند از طریق خنثی‌سازی بار، جذب و پل‌زنی بین ذره‌ای رخ دهد. زنجیره‌های پلیمری در سطوح ذرات در یک یا چند محل جذب می‌شوند. باقی پلیمر ممکن است در محلول باقی بماند و در سطوح موجود ذرات دیگر جذب شود؛ بنابراین پلی بین ذرات ایجاد می‌گردد که منجر به ذره‌ای بزرگ می‌شود که می‌تواند به‌طور مؤثرتری ته‌نشین شود.

شکل (۴-۵-الف) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی را در مورد تأثیر pH، زمان تماس و اثر متقابل آن‌ها بر حذف رنگ‌زا در مقدار منعقدکننده ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (نقطه مرکزی طراحی آزمایش) نشان می‌دهد.

با توجه به ANOVA، pH با معناترین پارامتری است که بر حذف رنگ‌زا اثر دارد. حداکثر پاسخ در محدوده pH ۴/۵ تا ۶/۵ به دست آمد و طولانی شدن زمان تماس تأثیر معنی‌داری در حذف رنگ‌زا نداشت. بر اساس مطالعات قبلی، تغییرات pH تأثیر معنی‌داری بر کارایی منعقدکننده‌های طبیعی ندارد؛ بنابراین، تأثیر pH بر حذف رنگ‌زا می‌تواند به دلیل تغییرات در ساختار رنگ‌زا باشد. مولکول‌های رنگ‌زای قرمز خنثی با بار مثبت در pH بالاتر خنثی می‌شوند. این امر منجر به بی‌ثباتی و لخته شدن آن‌ها می‌شود. این پلیمر طبیعی پلی برای جذب ذرات بی‌ثبات فراهم می‌کند. علاوه

براین، در pH کمتر، حلالیت لجن تازه تشکیل شده می‌تواند افزایش یابد که باعث کاهش حذف رنگ را می‌شود.

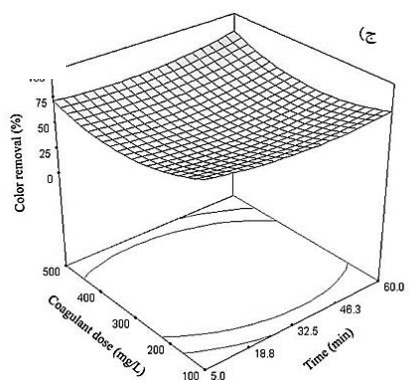
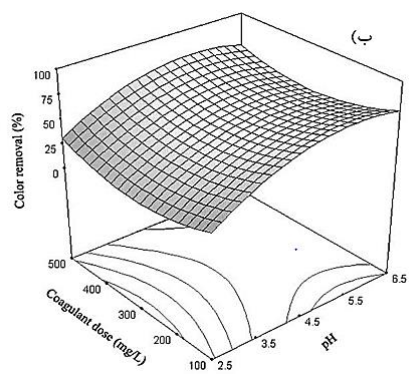
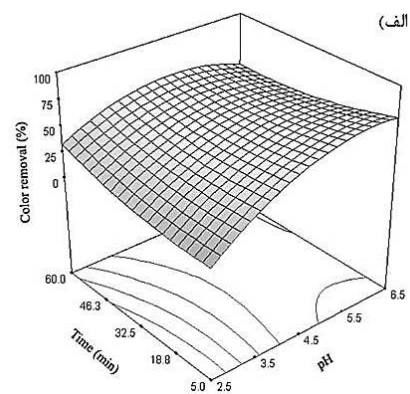
شکل (۴-۵-ب) تأثیر مقادیر مختلف منعقدکننده و pH را بر رنگ‌زدایی محلول رنگ‌زا در ۳۲/۵ دقیقه نشان می‌دهد. استفاده از مقدار بهینه منعقدکننده مهم است؛ زیرا سبب به حداقل رساندن هزینه مصرفی و همچنین تشکیل لجن می‌شود. در این مطالعه، افزایش مقدار ماده منعقدکننده تأثیر معنی‌داری بر پاسخ نداشت؛ بنابراین، استفاده از مقدار کم منعقدکننده (۱۰۰ میلی گرم در لیتر) برای حذف رنگ‌زا ترجیح داده می‌شود. اگرچه، دوزهای بالاتر منعقدکننده می‌تواند محل‌های اضافی را برای چسبندگی فیزیکی و کی لیت شدن^۱ برای مولکول‌های رنگ‌زا ایجاد کند، مقدار بیش‌ازحد بهینه منعقدکننده (بیش از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) ته‌نشینی ذرات را مختل می‌کند.

لخته شدن بستگی به زمان لازم برای جذب مولکول‌های پلیمری بر روی سطوح ذرات دارد. شکل (۴-۵-ج) نمودار سطح پاسخ را به‌عنوان تابعی از مقدار منعقدکننده در برابر زمان در pH ۴/۵ نشان می‌دهد. اثر متقابل مقدار منعقدکننده و زمان معنی‌دار نیست. استفاده از مقدار کم منعقدکننده، در زمان واکنش کوتاه، منجر به حذف درصد بالایی از رنگ‌زا می‌شود. در زمان تماس کوتاه، غلظت تعادلی رنگ‌زا به دست آمد و حذف رنگ‌زا در چند دقیقه اولیه به پایان رسید. طولانی شدن زمان واکنش منجر به بی‌ثباتی ذرات می‌شود. در حقیقت، فرایند انعقاد با استفاده از منعقدکننده‌های طبیعی به دلیل مکانیسم‌های پیچیده‌ای از جمله تشکیل ساختار شبکه مانند، سریع‌تر از فرایندهای جذب است.

۴-۱-۱۰-شرایط بهینه

نتایج نشان می‌دهد که گیاه خاکشیر یک ماده منعقدکننده مؤثر برای رنگ‌زدایی پساب حاوی رنگ را است. RSM و BBD با موفقیت برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای فرایند به‌کار گرفته شد. با استفاده از آنالیز سطح پاسخ، ماکزیمم حذف رنگ‌زا در محدوده pH ۴/۵ تا ۶/۵ به دست می‌آید. ماکزیمم حذف رنگ‌زا (۹۲/۱٪) تحت شرایط زمان ۶/۵ min، pH=۵/۶ و میزان ۱۰۲/۶mg/L منعقدکننده، پیش‌بینی شد. مقدار تجربی واقعی به‌دست‌آمده ۹۰/۲٪ با ۱/۹٪ خطا بود.

¹. Chelation



شکل ۴-۵- نمودار سطح پاسخ اثر متقابل الف) pH و زمان ب) مقدار منعقدکننده و pH ج) زمان و مقدار منعقدکننده بر درصد حذف رنگ‌زا. سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت در نظر گرفته شد [۱].

۴-۲- مدل‌سازی و بهینه‌سازی تصفیهٔ شیرابه مرکز انباشت زباله

فعالیت‌های توسعه‌ای و رشد جمعیت منجر به افزایش تولید در حجم و پیچیدگی در نوع زباله‌های جامد شده است. مدیریت مواد زائد جامد شهری (MSW)^۱ جزء خدمات ضروری و اساسی است که باید آن را شهرداری انجام دهد تا منجر به حفظ محیط‌زیست و بهداشت عمومی گردد. باوجود پیشرفت‌های فناوریانه در سیستم‌های مدیریت مواد زائد جامد (MSW) در کشورهای در حال توسعه هنوز هم به طریق سنتی عمل می‌شود و بسیاری از مواد زائد جامد در فضاهای باز تخلیه یا دفع می‌شود. این سایت‌های انباشت نه تنها اثرات تخریبی بر محیط‌زیست دارد، بلکه تولید شیرابه آن‌ها خطری بسیار جدی به دلیل آلوده کردن منابع آب سطحی و زیرزمینی است.

شیرابه، پساب غلیظ و تیره‌رنگی است که می‌تواند در نتیجهٔ نفوذ آب باران، رطوبت زباله‌های جامد، آب تولیدشده از فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی و ورود آب‌های زیرزمینی به زباله، به وجود بیاید. ویژگی‌های شیرابه می‌تواند با چندین متغیر مانند ترکیب زباله، دما، سن زباله، تغییرات آب‌وهوایی و مقدار رطوبت متفاوت باشد. شیرابه حاوی غلظت بالایی از مواد آلی، ترکیبات معدنی، فلزات سنگین و ترکیبات آلی زنبیوتیک^۲ است؛ بنابراین، قبل از تخلیهٔ شیرابه به آب‌های طبیعی، حذف یا کاهش آلاینده‌ها ضروری است. روش‌های تصفیهٔ شیرابه را می‌توان به روش‌های بیولوژیکی و روش‌های فیزیکی/شیمیایی طبقه‌بندی کرد. با توجه به مقدار و کیفیت متغیر شیرابه‌ها، انتخاب کارآمدترین فرایند تصفیه اغلب دشوار است. اگرچه، فرایندهای بیولوژیکی می‌توانند شیرابه‌ها را به‌صورت هوازی یا بی‌هوازی تصفیه کنند، اما به دلیل وجود آلاینده‌های آلی زیست تخریب ناپذیر و ترکیبات سمی مانند فلزات سنگین، بازده کاهش COD معمولاً پایین است. علاوه‌براین، مقدار زیاد آمونیاک نیز می‌تواند برای میکروارگانیسم‌های لجن فعال بازدارنده باشد.

در مقایسه با روش‌های تصفیهٔ بیولوژیکی، تصفیهٔ فیزیکیوشیمیایی شیرابه معمولاً مقرون‌به‌صرفه است و می‌تواند در بازه زمانی کوتاه‌تری انجام شود. متداول‌ترین روش‌های تصفیهٔ فیزیکیوشیمیایی شامل انعقاد-لخته‌سازی، جذب، فرایندهای غشایی و اکسیداسیون است. انعقاد-لخته‌سازی یک روش نسبتاً ساده است که با موفقیت برای تصفیهٔ شیرابه‌های قدیمی و تثبیت‌شدهٔ محل دفن زباله و پیش تصفیهٔ شیرابه‌های تازه، مورد استفاده قرار گرفته است. آلوم، سولفات آهن، فریک کلرید و پلی آلومینیوم کلراید (PAC)^۳ معمولاً به‌عنوان منعقدکننده برای تصفیهٔ شیرابه استفاده می‌شوند. معایب استفاده از این مواد شیمیایی شامل هزینه‌های نسبتاً بالا، اثرات مضر بر سلامت انسان و تولید حجم زیاد لجن است. منعقدکننده‌های پلیمری گیاهی طبیعی به دلیل تخریب پذیری بالا، غیر سمی بودن و تولید

^۱. Management system of solid wastes

^۲. Xenobiotic

^۳. Poly-aluminum chloride

لجن در حجم کم می‌تواند جایگزین مناسبی برای مواد شیمیایی باشند. علاوه بر این، از آن‌جا که گیاهان می‌توانند به صورت محلی رشد کنند، منعقدکننده‌های گیاهی نسبت به مواد شیمیایی وارداتی، به‌ویژه برای کشورهای در حال توسعه، مقرون به صرفه‌تر هستند.

در این مطالعه، از منعقدکننده گیاهی (گیاه تخم ریحان) در ترکیب با آلوم برای تصفیه شیرابه در مرکز انباشت زباله‌های جامد شهری استفاده شد.

ترکیب استفاده از منعقدکننده‌های طبیعی و معدنی در تصفیه آب و پساب امیدوارکننده بوده است. این کار باعث بهبود کارایی تصفیه و کاهش مقدار منعقدکننده شیمیایی در این فرایند می‌شود. مطالعات انجام شده روی ترکیب استفاده شده از عصاره دانه‌های مورینگا^۱ و پلی‌آلومینیوم کلراید برای تصفیه آب نشان می‌دهد غلظت کل کربن آلی (TOC) در آب با افزایش مقادیر عصاره گیاه افزایش می‌یابد.

ازن یک ماده شیمیایی بسیار واکنش‌پذیر است که در تصفیه پساب برای ضد عفونی کردن، حذف رنگ و تخریب آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود. ازن‌زنی بعد از تصفیه شیرابه‌های دفن زباله‌ای که با روش انعقاد شیمیایی-لخته‌سازی پیش تصفیه شدند، یک فرایند کارآمد و مقرون به صرفه برای کاهش COD بوده است.

هدف از کار حاضر ارزیابی اثر موسیلاژ به دست آمده از گیاه تخم ریحان در ترکیب با آلوم برای پیش تصفیه شیرابه حاصل از مرکز انباشت زباله بود. طراحی آزمایش و روش سطح پاسخ برای مطالعه و بهینه‌سازی پارامترهای کلیدی فرایند انعقاد-لخته‌سازی (از جمله زمان تماس، pH و نسبت مقدار آلوم به گیاه تخم ریحان) مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه، کارایی ازن‌زنی به عنوان یک روش پساتصفیه بعد از انعقاد-لخته‌سازی نیز مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه به دست آمد.

۴-۲-۱- جمع‌آوری نمونه و خصوصیات شیرابه

نمونه‌های شیرابه از مرکز انباشت زباله سراوان واقع در ۴۵ کیلومتری دریای خزر، استان گیلان، ایران جمع‌آوری شد. مساحت این مرکز انباشت ۱۲ هکتار است. حدود ۵۰۰ تن در روز، مواد زائد جامد شهری بدون مدیریت پسماند یا تصفیه شیرابه در این منطقه تخلیه می‌شود. شیرابه تصفیه نشده به رودخانه‌های نزدیک، زرجوب و گوهر رود می‌ریزد. نمونه‌های شیرابه از مسیرهای جریان شیرابه مرکز دفن زباله برداشت شد. همه نمونه‌ها به صورت دستی در ظروف پلاستیکی ۲۰ لیتری جمع‌آوری شد و سپس به آزمایشگاه منتقل شد. نمونه‌ها در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد ذخیره و ظرف دو روز مورد

¹. Moringa

تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تجزیه و تحلیل شیرابه مطابق روش‌های استاندارد برای بررسی آب و پساب، برای پارامترهای pH، COD، نیتروژن آمونیاکی، رنگ و کدورت انجام شد. به منظور اندازه‌گیری COD از روش رفلکس دی‌کرومات استفاده شد. رنگ با اندازه‌گیری میزان جذب در طول موج ۴۶۵ نانومتر با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis (Hach DR 5000)، ساخت آلمان) و مقایسهٔ نتایج به دست آمده با استانداردهای پلاتین-کبالت تعیین شد. میزان کدورت با استفاده از دستگاه کدورت سنج (هانا، ساخت ایتالیا) اندازه‌گیری شد و نتایج به صورت NTU^۱ (واحد اندازه‌گیری کدورت) بیان شد. اندازه‌گیری غلظت نیتروژن آمونیاکی با روش نسلر^۲ انجام شد (اسپکتروفوتومتر مدل ۵ SPECTRONIC GENESYS، ساخت آمریکا). pH محلول در طول آزمایش با سدیم هیدروکسید یا سولفوریک اسید ۲۰ درصد با استفاده از دستگاه pH متر JENWAY، مدل ۳۷۰، ساخت کشور انگلستان تنظیم شد. بسته به تغییرات فصلی COD شیرابه در محدوده ۴۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ ppm قرار داشت. در این مطالعه، تمام آزمایش‌ها روی شیرابه با COD ۴۰۰۰ ppm انجام شد. جدول (۴-۴) برخی از خصوصیات نمونه شیرابهٔ خام را نشان می‌دهد.

۴-۲-۲- آماده‌سازی موسیلاژ گیاه تخم ریحان

دانه‌های گیاه ریحان از بازار محلی تهیه شد. به منظور استخراج موسیلاژ، دانه‌ها تمیز و در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت خشک شدند. نمونه به وسیلهٔ آسیاب برقی خرد شده و از الک با مش ۷۰ (۲۱۰ میکرومتر) گذرانده شد. دانه‌های پودر شده در آب گرم و محلول ۹٪ درصد سدیم کلرید خیسانده و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. مخلوط با دور ۲۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و عصارهٔ پلی‌ساکارید بسیار چسبناک به دست آمد و به عنوان مادهٔ منعقدکننده استفاده شد. به منظور جلوگیری از هرگونه اثر تخریبی ناشی از تجزیهٔ میکروبی، عصارهٔ تازه‌ای برای هر آزمایش تهیه شد.

۴-۲-۳- آزمایش‌های انعقاد-لخته‌سازی

آزمایش‌های انعقادی در یک دستگاه جارتست مجهز به شش بشر انجام شد. دویست میلی‌لیتر شیرابه در بشرهای ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد. با توجه به طراحی آزمایش، ترکیب‌های مختلفی از آلوم و موسیلاژ گیاه تخم ریحان اضافه گردید. غلظت‌های آلوم و موسیلاژ تخم ریحان از ۵۰۰ تا ۵۰۰۰ ppm متغیر بود. محلول به مدت ۵ دقیقه با دور ۱۲۰ rpm هم زده شد و سپس به آرامی برای زمان تماس‌های

^۱. Nephelometric Turbidity Units (NTU)

^۲. Nessler

مختلف با دور ۴۰ rpm مخلوط شد. بعد از آن محلول به مدت ۳۰ دقیقه برای ته‌نشینی در حالت سکون نگهداری شد. این زمان ته‌نشینی به عنوان زمان بهینه، انتخاب و با آزمایش‌های متعدد به دست آمد. پس از ته‌نشینی، محلول رویی برای سنجش COD و کاهش رنگ مورد آنالیز قرار گرفت. درصد حذف پاسخ‌ها شامل COD، رنگ، کدورت و نیتروژن آمونیاکی با معادله (۴-۵) محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف} = \frac{100 [C_i - C_f]}{C_i} \quad (۴-۵)$$

که C_i و C_f به ترتیب غلظت اولیه و نهایی برای هر پارامتر است. هر آزمایش سه بار تکرار شد.

۴-۲-۴- فرایند ازن‌زنی

آزمایش‌های ازن‌زنی روی ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه شیرابه پیش تصفیه‌شده انجام شد که از طریق یک کاغذ فیلتر واتمن (اندازه منافذ ۲۰-۲۵ میکرومتر) فیلتر شد. ازن با استفاده از ازن ژنراتور (آریا پاک، ایران) تولید شد. ازن‌زنی در راکتور ۳۰۰ میلی‌لیتری توسط یک دیفیوزر سرامیکی متخلخل (اندازه منافذ ۱۰-۱۵ متر) انجام شد. مقدار ازنی که در آزمایش‌ها استفاده شد ۲٪ گرم بر لیتر بر ساعت و زمان واکنش ازن زنی بین ۱۵ تا ۶۰ دقیقه متغیر بود. COD، رنگ، کدورت و نیتروژن آمونیاکی نمونه‌های تصفیه‌شده قبل و بعد هر فرایند ازن‌زنی تعیین شد.

۴-۲-۵- طراحی آزمایش‌ها، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

در این مطالعه برای کاهش تعداد آزمایش‌ها از طراحی مرکب مرکزی چرخش‌پذیر (CCRD)^۱ با سه متغیر و در پنج سطح استفاده شد. CCRD یک طرح آزمایشی کارآمد برای RSM است. متغیرها و سطوح انتخابی آن‌ها برای تصفیه شیرابه با منعقدکننده طبیعی در ترکیب با آلوم، شامل: pH (۲ تا ۱۲)، زمان تماس/تصفیه (۵ تا ۶۰ دقیقه) و نسبت آلوم به موسیلاژ دانه ریحان (۱:۱ تا ۱:۱۰) بود. حذف رنگ و کاهش COD به عنوان پاسخ مورد آنالیز قرار گرفت. طراحی آزمایش‌ها در جدول (۴-۶) نشان داده شده است.

بسته نرم‌افزار طراحی ویژه نسخه 6.0.6 (Stat-Ease, Statistics Made Easy, Minneapolis, MN, USA) در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. پس از آزمایش مدل‌های

1. Central composite rotatable design

پیچیده از خطی تا مکعب جزئی، یک مدل چندجمله‌ای مکعبی جزئی برای مطالعهٔ اثر متغیرها بر پاسخ در نظر گرفته شد.

از آنالیز واریانس برای تعیین این‌که آیا مدل‌های بسط داده شده از نظر آماری معنی‌دار است یا خیر استفاده شد. بهینه‌سازی با نرم‌افزار آنالیز ماکزیمم ستیغی (ریچ) و آنالیز همبستگی کانونی انجام شد.

جدول ۴-۶- خصوصیات شیرابه خام و تصفیه‌شدهٔ مرکز انباشت زبالهٔ سراوان [۱۷]

پارامترها	شیرابهٔ خام	شیرابهٔ تصفیه‌شده با فرایند انعقاد-لخته‌سازی	شیرابهٔ تصفیه‌شده با فرایند انعقاد/ازن‌زنی
COD (mg l^{-1})	۴۰۰۰ - ۱۰۰۰۰	۱۴۰۰	۵۲۰
رنگ (PCU) ^۱	۴۵۰۰ - ۵۰۰۰	۱۰۳۵	۳۶۰
pH	۸/۲۰	۶/۳۸	۸/۰۶
N-NH ₃ (mg l^{-1})	۹۰۰ - ۱۲۰۰	۶۸۴	۱۸۰
کدورت (NTU) ^۲	۳۰۰	۱۲۳/۶	۴۲

۴-۲-۶- برازش مدل و آنالیز واریانس

ماتریس طراحی متغیرها همراه با درصد کاهش COD به‌دست‌آمده، در جدول (۴-۷) نشان داده شده است. برازش داده‌ها در مدل‌های مختلف (خطی، دو فاکتوری، درجه دوم، مکعب و مکعب جزئی) و آنالیز آن با ANOVA نشان داد که میزان کاهش COD با مدل چندجمله‌ای مکعب جزئی به‌خوبی توصیف می‌شود. مدل مکعب جزئی شامل جملات مکعب خالص نمی‌شود اما شامل جمله‌های دارای اثرات متقابل مکعب است. معادلهٔ مدل با متغیرهای کدگذاری شده به شرح زیر است:

$$\text{COD حذف} = 511 - 847A - 576B - 624C - 662A^2 - 2181B^2 - 163AB + 2100AC + 1049A^2C - 728AB^2$$

(۴-۶)

در این معادله A مقدار pH، B زمان تماس و C نسبت آلوم به موسیلاژ دانه ریحان است. نتایج ANOVA برای مدل در جدول (۴-۸) ارائه شده است. با استفاده از آزمون F، پراکندگی داده‌ها در اطراف مدل برازش‌شده (عدم تطابق) مورد ارزیابی قرار گرفت. مقدار F از مدل (۱۲/۰۸) با مقدار P کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است و هیچ عدم تطابق

1. Platinum cobalt units

2. Nephelometric turbidity units

معنی‌داری را در این سطح نشان نمی‌دهد. ضریب تعیین بالا ($R^2 = 0.9158$) نیز مناسب بودن مدل را برای بیان رابطه واقعی بین پارامترها نشان می‌دهد.

معنی‌دار بودن هر جمله در مدل با فرض صفر مورد آزمایش قرار گرفت. در این مورد A, B, C, A^2 و A^2C جمله‌های معنی‌دار مدل هستند.

مدل ایجادشده برای مطالعه تأثیر پارامترهای تصفیه بر کاهش COD با ترکیب دو ماده منعقدکننده استفاده شد.

داده‌های تجربی به همراه درصد حذف رنگ به‌دست‌آمده در جدول (۴-۷) ارائه شده است. با توجه به نتایج آنالیز واریانس یک مدل چندجمله‌ای درجه دوم که از نظر آماری معنی‌دار است، برای نشان دادن رابطه واقعی بین متغیرها و راندمان حذف رنگ توسط منعقدکننده‌ها با مقدار P خیلی کم (کمتر از ۰.۰۰۰۱)، عدم تطابق بی‌معنی (0.681%) و ضریب تعیین بالا ($R^2 = 0.9125$) مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز ANOVA برای مدل در جدول (۴-۶) نشان داده شده است. معادله مدل با مقادیر کدگذاری شده در زیر آورده شده است:

$$\% \text{ حذف رنگ} = 60.56513/48 A - 2/97 B - 5/74 C - 7/40 A^2 - 2/13 AB - 11/13 AC + 2/37 BC$$

(۴-۷)

که در این عبارت A مقدار pH، B زمان تماس و C نسبت آلوم به موسیلاژ تخم ریحان است. میزان pH و نسبت منعقدکننده‌ها، اثرات معنی‌داری در حذف رنگ نشان دادند، درحالی‌که زمان تماس یک متغیر معنی‌دار در میزان حذف رنگ نبود. در این مورد، A^2 و AC نیز جملات معنی‌داری در مدل هستند.

۴-۲-۷- اثرات متغیرها

شکل (۴-۶ الف) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی اثر زمان تماس و pH و اثر متقابل آن‌ها را بر کاهش COD در نسبت آلوم به ریحان ۵/۵ (نقطه مرکزی طراحی آزمایش) نشان می‌دهد. بیشترین مقدار کاهش COD در محدوده pH ۲ تا ۳ و زمان ۵ دقیقه به دست آمد. در pH بالای ۷، زمان تماس اثر معنی‌داری بر کاهش COD ندارد و تعادل در زمان ۲۵ دقیقه به دست آمد. در pH=۷ با افزایش زمان از ۵ به ۶۰ دقیقه، درصد کاهش COD از ۵۴/۰ به ۴۲/۵ درصد نزول می‌یابد. در pH کمتر با طولانی شدن زمان، لخته‌ها بی‌ثبات می‌شوند و کاهش بازده حذف را می‌توان مشاهده کرد. تغییرات زمان اختلاط آهسته اثر قابل‌توجهی بر کارایی آلوم در تصفیه شیرابه ندارد. شکل (۴-۶ ب) اثر متقابل pH و زمان تماس در حذف رنگ در نسبت ۵/۵ آلوم به موسیلاژ تخم ریحان را نشان می‌دهد. بازم دید می‌شود که زمان یک پارامتر مهم برای حذف رنگ نیست. pH بهینه برای رنگ‌زدایی از

شیرابه در دامنهٔ ۳/۵ تا ۶/۵ به دست آمد. به‌طور طبیعی، محدوده pH بهینه برای انعقاد توسط آلوم بین ۵/۵ تا ۶/۵ است. pH بهینه برای حداکثر حذف رنگ و COD مقدار ۶/۵ است؛ اما بررسی مکانیسم اثر pH بر انعقاد شیرابه کار بسیار دشواری است. pH می‌تواند بر روی هیدرولیز نمک آلومینیوم و شکل‌گیری گونه‌های مونومری و پلیمری، گروه‌های باردار در زنجیرهٔ پلی‌ساکارید در انعقاد طبیعی و بار سطحی ذرات کلوئیدی در شیرابه تأثیرگذار باشد.

با شکل‌های (۴-۷-الف و ۴-۸-ب) می‌توان اثر pH را بر فرایند CF بهتر فهمید، این شکل اثر pH و نسبت آلوم به موسیلاژ دانه ریحان را به ترتیب بر COD و حذف رنگ نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، pH بهینه برای تصفیهٔ شیرابه به نسبت آلوم به موسیلاژ ریحان وابسته است. در مقدار بالای نسبت آلوم به موسیلاژ ریحان، بیشترین درصد حذف COD و رنگ در $pH=2$ به دست آمد. در pH پایین، هیدرولیز آلومینیوم محلول با بار مثبت باعث خنثی‌سازی ذرات کلوئیدی با بار منفی می‌شود. علاوه‌براین، در pH های اسیدی، گروه‌های دارای بار منفی در زنجیرهٔ پلی‌ساکارید درون منعقدکنندهٔ طبیعی خنثی می‌شوند. وظیفهٔ پلیمرهای طبیعی در طول فرایندهای انعقاد و لخته‌سازی، به شکلی است که به‌عنوان یک پل در شکل‌گیری ساختارهای شبکه‌ای با اثر پل‌زنی عمل می‌کنند. با توجه به نتایج، در نسبت پایین آلوم به تخم ریحان (مقادیر بالای موسیلاژ دانه ریحان) pH بهینه در فرایند انعقاد و لخته‌سازی، ۶-۷ است. علاوه‌براین، شرایط مطلوب تشکیل لخته برای آلوم در محدوده $pH=6-8$ است. در این شرایط، ذرات کلوئیدی با بار منفی در رسوب ذرات $Al(OH)_3$ به دام می‌افتند. با استناد به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان مشاهده کرد که حداکثر کاهش رنگ و COD در دوزهای بالای آلوم و pH پایین، یا در دوزهای بالای موسیلاژ دانه ریحان در محدودهٔ ۶-۷ $pH=$ به‌دست آمده است. از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی، گزینه دوم بیشتر ترجیح داده می‌شود. در این شرایط، pH مورد استفاده در فرایند در محدودهٔ استانداردهای تخلیهٔ پساب است؛ از این‌رو، پساب تصفیه‌شده بدون نیاز به تنظیم pH پس از روند تصفیه می‌تواند تخلیه شود.

شکل (۴-۸) اثر زمان تماس و نسبت آلوم به موسیلاژ دانه ریحان را بر حذف رنگ نشان می‌دهد. اثر متقابل زمان و نسبت آلوم به دانه ریحان در کاهش COD معنی‌دار نبود و در نتیجه از معادلهٔ مدل حذف‌شده است. حداکثر حذف رنگ در ۵ دقیقهٔ اول فرایند و در کمترین میزان نسبت آلوم به دانه ریحان به دست آمد. درحالی‌که با در نظر گرفتن ترکیبی از منعقدکننده‌ها، به صورتی که از مقدار پایین تری از آلوم و مقدار بالاتری از موسیلاژ دانه ریحان استفاده شود، نتایج مطلوب‌تر است. با این کار نیاز به تنظیم pH از بین می‌رود و همچنین موجب کاهش حجم لجن و هزینه‌های تصفیهٔ شیرابه می‌شود.

با استفاده از تابع بهینه‌سازی روش سطح پاسخ، می‌توان ترکیب بهینهٔ پارامترها برای به دست آوردن بالاترین درصد از حذف رنگ و COD را پیش‌بینی کرد.

حداکثر میزان کاهش COD و رنگ (به ترتیب ۶۴/۴ و ۷۷/۸ درصد) تحت شرایط تصفیه در pH=۷ و نسبت ۱:۱ آلوم: تخم ریحان در ۱۵ دقیقه پیش‌بینی شد. مقدار واقعی تجربی بدین صورت است که: ۶۵٪ حذف COD با انحراف ۶٪ از مقدار پیش‌بینی شده و ۷۷٪ حذف رنگ با انحراف ۸٪ از مقدار پیش‌بینی شده بود. همچنین در این شرایط بهینه، ۵۸/۸٪ کاهش کدورت و ۲۴٪ کاهش در نیتروژن آمونیاکی ($N-NH_3$) پس از تصفیه شیرابه نیز مشاهده شد. درصد حجم لجن (میلی‌لیتر از لجن در هر ۱۰۰ میلی‌لیتر شیرابه) برای ترکیب بهینه از آلوم و موسیلاژ دانه ریحان، ۳۹ درصد به دست آمد، در صورتی که این پارامتر برای آلوم به تنهایی ۴۲ درصد بود. منعقدکننده‌های طبیعی پلیمری به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و اثر پل زدنی، می‌توانند لجن حجمی کمتری تولید کنند. در مقابل آلوم، رسوب حجیم ژلاتینی تولید می‌کند که آب را به دام می‌اندازد و حجم زیادی از لجن ایجاد می‌کند. خصوصیات شیرابه پس از فرایند تصفیه انعقاد-لخته‌سازی (CF) در جدول (۴-۶) ارائه شده است.

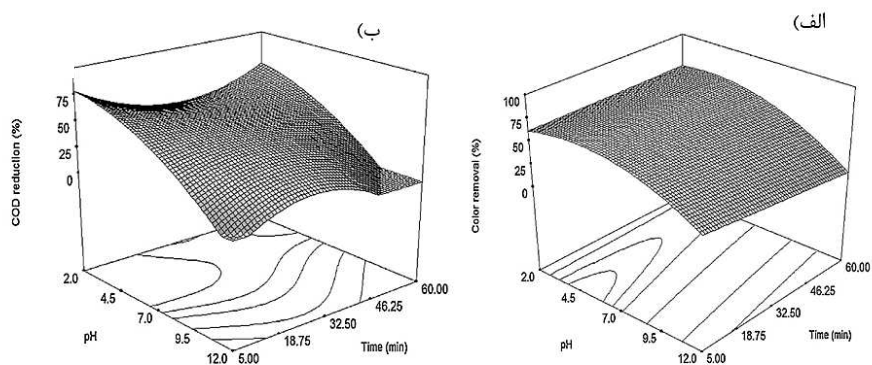
با وجود مزایای بسیاری که مواد منعقدکننده طبیعی برای تصفیه آب و فاضلاب دارد، دارای کاستی‌هایی مانند افزایش قابل توجه در COD و بار آلی در پساب تصفیه شده است. با این حال، در این مطالعه، با استفاده از ترکیبی از آلوم و منعقدکننده طبیعی، کاهش قابل توجهی در COD شیرابه تصفیه شده به دست آمد.

جدول ۴-۷- ترکیب آزمایش‌های مختلف طراحی CCRD و پاسخ‌های حذف رنگ و کاهش COD برای پیش‌تصفیهٔ شیرابه [۱۷]

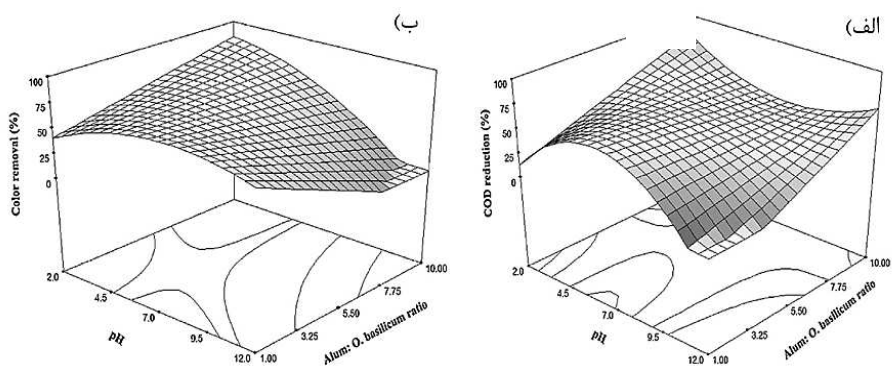
شمارهٔ آزمایش	متغیرها			کاهش COD (%)	حذف رنگ (%)
	نسبت آلوم به دانهٔ ریحان	زمان (دقیقه)	pH		
۱	۹/۹۷	۱۶/۱۵	۸/۱۸	۴۰/۰	۱۷/۰
۲	۹/۹۷	۴۸/۸۵	۸/۱۸	۲۰/۰	۱۸/۰
۳	۱۲/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۲۱/۰	۲۱/۰
۴	۹/۹۷	۴۸/۸۵	۲/۸۲	۱۵/۵	۴۷/۰
۵	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۵۲/۰	۵۶/۰
۶	۷/۰۰	۶۰/۰۰	۵/۵۰	۳۳/۰	۵۸/۰
۷	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۴۶/۰	۵۸/۰
۸	۴/۰۳	۴۸/۸۵	۲/۸۲	۴۶/۰	۶۰/۰
۹	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۵۰/۰	۶۰/۰
۱۰	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۵۶/۰	۶۰/۰
۱۱	۴/۰۳	۱۶/۱۵	۲/۸۲	۶۰/۰	۶۰/۰
۱۲	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۵۸/۰	۶۱/۰
۱۳	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۱۰/۰۰	۳۸/۰	۶۲/۰
۱۴	۹/۹۷	۱۶/۱۵	۲/۸۲	۱۹/۵	۶۵/۰
۱۵	۴/۰۳	۴۸/۸۵	۸/۱۸	۵۹/۰	۶۶/۰
۱۶	۴/۰۳	۱۶/۱۵	۸/۱۸	۵۶/۰	۶۶/۰
۱۷	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۵۴/۰	۶۷/۰
۱۸	۲/۰۰	۳۲/۵۰	۵/۵۰	۴۹/۵	۶۸/۰
۱۹	۷/۰۰	۳۲/۵۰	۱/۰۰	۵۹/۰	۷۰/۰
۲۰	۷/۰۰	۵/۰۰	۵/۵۰	۵۹/۰	۷۲/۰

جدول ۴-۸- آنالیز ANOVA برای مدل‌های استفاده‌شده جهت تصفیه شیرابه با استفاده از فرایند CF [۱۷]

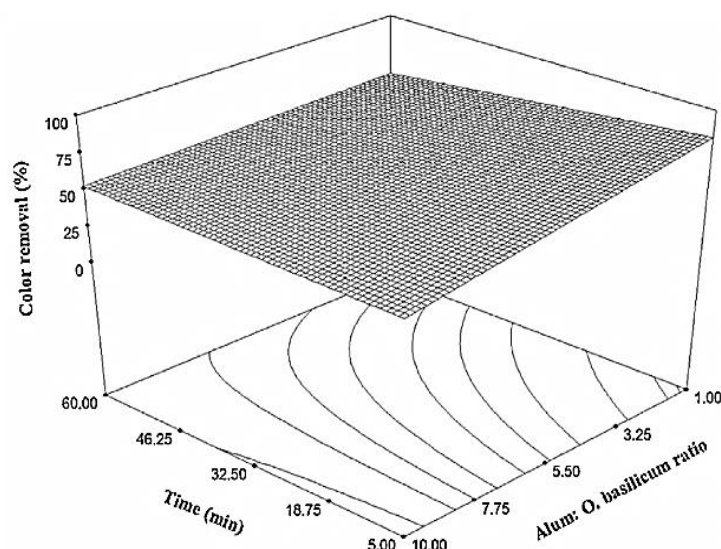
منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
درصد کاهش COD					
مدل	۳۹۷۷/۷۵	۹	۴۴۱/۳۱	۱۲/۰۸	۰/۰۰۰۳
pH, A	۴۰۶/۱۲	۱	۴۰۶/۱۲	۱۷/۱۱	۰/۰۰۷۶
B, زمان	۴۵۳/۸۳	۱	۴۵۳/۸۳	۱۲/۴۲	۰/۰۰۵۵
C, نسبت آلوم	۲۲/۵۰	۱	۲۲/۵۰	۶/۰۳	۰/۰۳۳۹
به ریحان					
A^2	۶۳۷/۰۲	۱	۶۳۷/۰۲	۱۷/۴۳	۰/۰۰۱۹
B^2	۱۱۵/۳۳	۱	۱۱۵/۳۳	۳/۱۶	۰/۱۰۶۰
AB	۲۷/۱۲	۱	۲۷/۱۲	۰/۵۸	۰/۴۶۴۶
AC	۳۲/۰۰	۱	۳۲/۰۰	۰/۸۸	۰/۳۷۱۴
A^2C	۳۶۴/۸۷	۱	۳۶۴/۸۷	۹/۹۹	۰/۰۱۰۲
AB^2	۱۷۵/۴۷	۱	۱۷۵/۴۷	۴/۸۰	۰/۰۵۳۲
باقیمانده	۳۶۵/۳۹	۱۰	۳۶/۵۴		
عدم تطابق	۲۷۲/۰۶	۵	۵۴/۴۱	۲/۹۱	۰/۱۳۲۶
خطای محض	۹۳/۳۳	۵	۱۸/۶۷		
جمع تصحیحات	۴۳۳۷/۱۴	۱۹			
درصد حذف رنگ					
مدل	۴۹۲۶/۲۶	۷	۷۰۳/۷۵	۱۷/۸۷	<۰/۰۰۰۱
pH, A	۲۴۸/۲۴	۱	۲۴۸/۲۴	۶۲/۹۸	<۰/۰۰۰۱
B, زمان	۱۲/۳۷	۱	۱۲/۳۷	۳/۰۶	۰/۱۰۵۹
C, نسبت آلوم	۴۵/۷۰	۱	۴۵/۷۰	۱۷/۴۵	۰/۰۰۵۴
به ریحان					
A^2	۸۰۳/۵۷	۱	۸۰۳/۵۷	۲۰/۴۱	۰/۰۰۰۷
AB	۳۶/۱۳	۱	۳۶/۱۳	۰/۹۲	۰/۳۵۷۱
AC	۹۹/۱۳	۱	۹۹/۱۳	۲۵/۱۴	۰/۰۰۰۳
BC	۴۵/۱۳	۱	۴۵/۱۳	۷/۱۵	۰/۳۰۵۵
باقیمانده	۴۷۲/۵۴	۱۲	۳۹/۳۸		
عدم تطابق	۴۰۳/۲۱	۷	۵۷/۶۰	۴/۱۵	۰/۰۶۸۱
خطای محض	۶۹/۳۳	۵	۱۳/۸۷		
جمع تصحیحات	۵۳۹۸/۸۰	۱۹			



شکل ۴-۶- نمودار سطح پاسخ برای اثر متقابل pH و زمان تماس بر روی الف) کاهش COD و ب) حذف رنگ با فرایند CF. متغیرهای دیگر در نقطهٔ مرکزی ثابت در نظر گرفته شدند [۱۷].



شکل ۴-۷- نمودار سطح پاسخ برای اثر متقابل pH و نسبت آلوم به موسیلاژ دانه ریحان بر روی الف) کاهش COD و ب) حذف رنگ با فرایند CF. متغیرهای دیگر در نقطهٔ مرکزی ثابت در نظر گرفته شد [۱۷].

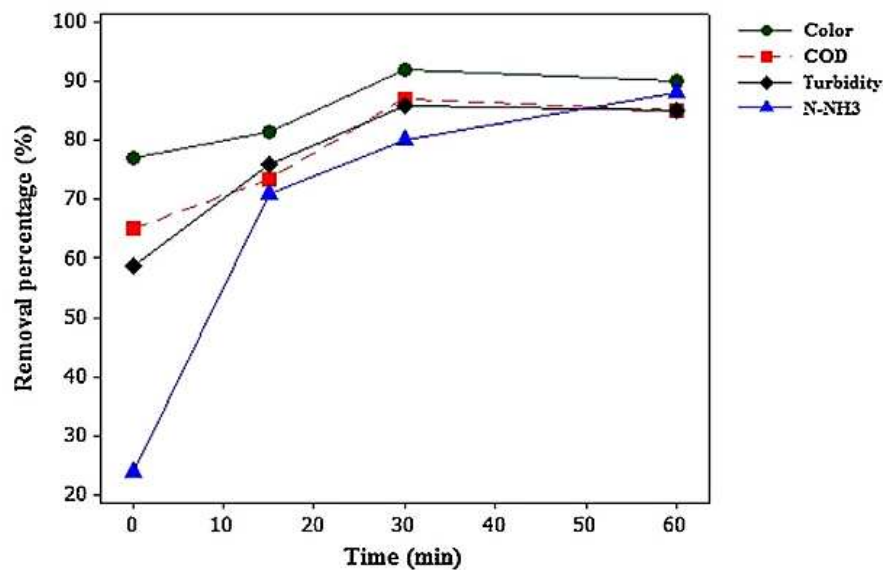


شکل ۴-۸- نمودار سطح پاسخ برای اثر متقابل نسبت آلوم به موسیلاژ ریحان و زمان تماس روی حذف رنگ با فرایند CF. متغیرهای دیگر در نقطه مرکزی ثابت در نظر گرفته شد [۱۷].

۴-۲-۸- پساتصفیه شیرابه توسط ازن‌زنی

به‌عنوان یک فرایند به‌تنهایی، اکسیداسیون با ازن یک روش مؤثر و مقرون‌به‌صرفه برای تصفیه شیرابه نیست. با توجه به پیچیدگی ترکیب شیرابه، اغلب دوز بالای ازن و زمان واکنش طولانی، برای تصفیه شیرابه موردنیاز است. علاوه‌براین، محصولاتی که در اثر اکسیداسیون تولید می‌شوند نیز می‌تواند سمیت پساب را بالا ببرد. در ترکیب این روش با تکنیک‌های دیگر تصفیه، اکسیداسیون با ازن می‌تواند، با موفقیت برای تصفیه نهایی شیرابه مورد استفاده قرار گیرد. شکل (۴-۹) بررسی اثر زمان واکنش بر رنگ، COD، کدورت و حذف $N-NH_3$ توسط ازن‌زنی را ارائه می‌دهد. افزایش شدیدی در حذف رنگ و COD در زمان ۳۰ دقیقه از واکنش به علت اکسیداسیون مواد آلی که راحت‌تر تجزیه می‌شوند به‌وسیله ازن مشاهده شد. باین‌حال، با طولانی‌تر شدن زمان تصفیه به ۶۰ دقیقه، سرعت واکنش کاهش یافت و منجر به رسیدن به مرحله تعادل شد. این امر به دلیل حضور ترکیبات باقیمانده مقاوم به تجزیه در شیرابه و همچنین واکنش‌پذیری کم فراورده‌های جانبی تشکیل‌شده در طی مراحل اولیه تصفیه، مانند اسیدهای آلی، آلدئیدها و کتون‌ها است. با توجه به یافته‌های دیگر مقالات، روش ازن‌زنی برای حذف رنگ، حذف COD و آمونیاک از شیرابه کارآمدتر است. باین‌حال، در این مطالعه، مقدار حذف بالایی توسط ازن برای COD و $N-NH_3$ در طول تصفیه شیرابه مشاهده شد. به نظر می‌رسد که پیش‌تصفیه شیرابه با فرایند CF منجر به کاهش میزان کلونیدها و ذرات

معلق غیر قابل تجزیه و همچنین مواد آلی محلول غیر قابل تجزیه شده است؛ بنابراین ازن‌زنی در حذف COD و نیتروژن آمونیاکی مؤثرتر است. مقادیر pH برای ازن‌زنی شیرابه در زمان‌های مختلف واکنش اندازه‌گیری شد. مقادیر pH در طول ۳۰ دقیقه ازن‌زنی از ۶/۳۸ به ۸/۰۶ افزایش یافت. در مطالعهٔ حاضر، ۹۲٪ حذف رنگ و ۸۷٪ کاهش COD با ترکیبی از فرایندهای انعقاد-لخته سازی و ازن‌زنی به دست آمد. ویژگی‌های شیرابهٔ تصفیه‌شده پس از فرایند ازن‌زنی در جدول (۴-۴) ارائه شده است. با روش تلفیقی انعقاد-لخته‌سازی و ازن‌زنی مورد استفاده، مقدار COD در پساب نهایی از ۴۰۰۰ به ۵۲۰ میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافته است. کاهش بیشتر از این مقدار COD کاری بسیار دشوار است و ممکن است با استفاده از دوزهای بالاتر منعقدکننده و یا ازن به دست بیاید.



شکل ۴-۹- اثر زمان ازن‌زنی بر حذف رنگ، کدورت، COD، کدورت و نیتروژن آمونیاکی از پساب تصفیه‌شده با فرایند انعقاد-لخته‌سازی [۱۷]

۳-۴- مدل‌سازی و بهینه‌سازی تصفیهٔ پساب صنایع داروسازی

سرطان، بعد از بیماری‌های قلبی-عروقی دومین علت اصلی مرگ‌ومیر در سراسر جهان است. یکی از رایج‌ترین درمان‌های سرطان، شیمی‌درمانی است که با استفاده از داروهایی با وزن مولکولی پایین به صورت انتخابی، سلول‌های توموری را از بین می‌برد و یا مانع تکثیر آن‌ها می‌شود. داروهای ضد سرطان

را می‌توان با توجه به مکانیسم اثر آن‌ها تقسیم‌بندی نمود. عوامل DNA تعاملی^۱، آنتی‌متابولیت‌ها^۲، هورمون‌ها و آنتاگونیست‌ها^۳، عوامل ضد توبولین^۴، عوامل هدف مولکولی، آنتی‌بادی‌های مونوکلونال^۵ و دیگر عوامل بیولوژیکی از این دسته داروها هستند. وجود این ترکیبات در محیط‌زیست و پیامدهای احتمالی آن‌ها، به دلیل اثرات سمیت سلولی، سمیت ژنی، جهش‌زایی و سرطان‌زا بودن بر زندگی موجودات زنده حتی در غلظت‌های بسیار کم مورد توجه قرار گرفته است. داروهای ضد سرطان از طریق پساب‌های خانگی و بیمارستانی، دفع نامناسب داروهای مصرف‌شده و همچنین پساب کارخانه‌های تولید دارو به محیط‌زیست منتقل می‌گردد. به دلیل ماهیت سخت و تخریب‌پذیری پایین، ترکیبات سیتوتوکسیک را نمی‌توان با سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی معمولی حذف کرد. با این حال، استفاده از روش‌های غیر بیولوژیکی، مانند فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۵، می‌تواند منجر به حذف رضایت‌بخش شود.

در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون فنتون (FO) به دلیل راندمان بالا، سهولت کاربرد، هزینه عملیاتی پایین و سمیت پایین معرف‌ها، گزینه‌ای بسیار مورد توجه است. مخلوط آهن فرو و هیدروژن پراکسید (معرف فنتون)، در pH به اندازه کافی پایین، منجر به تشکیل رادیکال هیدروکسیل (عامل اکسیدکننده قوی) می‌شود که ترکیبات آلی را در زمان واکنش کوتاه تخریب می‌کند، با این حال، استفاده از فرایند فنتون همگن دارای چندین اشکال است؛ مانند نیاز به مقدار بیش از ۵۰ میلی گرم بر لیتر یون آهن در محلول که بسیار بالاتر از مقدار استاندارد (۲ میلی گرم بر لیتر) است، pH محدود، تولید حجم زیادی از لجن حاوی آهن و غیر فعال‌سازی کاتالیزور توسط عوامل کمپلکس آهن، برای غلبه بر این معایب، فرایند فنتون ناهمگن بر اساس ترکیب کاتالیزور فنتون بر سطح یک بستر مناسب انجام شده است. مطالعات اخیر نشان داده است که مگنتیت جایگزین شده با فلز واسطه، یک کاتالیزور فنتون ناهمگن بسیار مؤثر است. مگنتیت جایگزین شده دارای Fe^{2+} در ساختار خود است که سرعت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، به کارگیری فلزات واسطه در ساختار مگنتیت، شدت تخریب هیدروژن پراکسید به رادیکال‌های هیدروکسیل و تخریب ترکیبات آلی را افزایش می‌دهد. مگنتیت جایگزین شده با موفقیت برای تخریب آلاینده‌های مختلف آلی به کار گرفته شده است. با این حال، تاکنون گزارشی در مورد تخریب داروهای ضد سرطان با واکنش فنتون توسط کاتالیزور مگنتیت جایگزین شده وجود ندارد.

1. DNA-interactive agents

2. Anti-metabolites

3. Antagonists

4. Anti-tubulin agents

5. Advanced oxidation processes

مطالعات گذشته نشان داد که وجود کبالت در ساختار مگنتیت سرعت تخریب H_2O_2 و واکنش پذیری آن را در فرایند اکسیداسیون فنتون به شدت افزایش می‌دهد. در مطالعه حاضر، مگنتیت جایگزین شده با کبالت، $CoFe_2O_4$ ، برای حذف فلوتامید، به عنوان یک مدل داروی سیتوتوکسیک استفاده شده است. فلوتامید یک داروی آنتاگونیست گیراستروئیدی است که به طور گسترده برای درمان سرطان پیشرفته پروستات استفاده می‌شود. FLU متابولیسم استروئیدهای C-19 را از طریق سیستم سیتوکروم P-450 در سلول‌های هدف کاهش می‌دهد. مشخص شده است که این دارو زمانی که تا ۴ ساعت در معرض اکسیداسیون هیدروژن پراکسید و نور مستقیم خورشید قرار گیرد پایدار است.

ازن‌زنی اخیراً به عنوان یک روش مهم از فناوری برای اکسیداسیون و معدنی‌سازی ترکیبات دارویی در پساب شناخته شده است. از آن‌جا که O_3/H_2O_2 ، O_3/Fe^{2+} و H_2O_2/Fe^{2+} فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته کارآمدی هستند، فرایند ازن/فنتون می‌تواند ظرفیت اکسیداسیون بالایی داشته باشد. هدف از این کار، ارزیابی کاربرد مگنتیت جایگزین شده با کبالت به عنوان کاتالیزور فنتون در تخریب فلوتامید بود. طراحی آزمایش‌ها و روش سطح پاسخ برای مطالعه و بهینه‌سازی پارامترهای کلیدی فرایند اکسیداسیون فنتون (شامل زمان واکنش، pH، مقدار کاتالیزور و غلظت H_2O_2) مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه، ازن‌زنی نیز در ترکیب با فرایند فنتون برای افزایش حذف دارو استفاده شد.

۴-۳-۱- سنتز کاتالیزور

آهن (III) کلرید شش آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) و کبالت (II) کلرید شش آبه ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) از شرکت مرک تهیه شد. برای سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت کبالت، ۳/۳۳ گرم (۱۴ میلی‌مول) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ و ۷/۵۷ گرم (۲۸ میلی‌مول) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس، محلول سدیم هیدروکسید (۳ مولار) به آرامی به مخلوط اضافه شد تا pH محلول مخلوط به ۱۱-۱۲ برسد. دو قطره اسیداولئیک به عنوان سورفاکتانت به محلول اضافه شد. محلول به شدت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس محصول تا دمای اتاق سرد شد. رسوب سیاه به ترتیب با آب مقطر و اتانول شسته شد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. این محصول به مدت ۳ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شد.

۴-۳-۲- فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون

فلوتامید (FLU)، (با نام آیوپاک ۲-[4-nitro-3-(trifluoromethyl) pHenyl]-methanamide) با خلوص بالای ۹۹٪ از شرکت سیگما آلد ریج تهیه شد. قرص‌های فلوتامید با مقدار جزئی ۲۵۰ میلی گرم فلوتامید در هر قرص با نام تجاری دراگنیل^۱ از داروخانه خریداری شد. قرص‌های فلوتامید به صورت پودر به خوبی آسیاب شد. پودر قرص معادل ۱۰ میلی گرم از دارو دقیقاً وزن شد و به یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد. پودر در ۲۰ میلی لیتر متانول حل شد. محلول به مدت ۵ دقیقه به طور کامل هم زده شد و سپس با آب در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسید تا محلول پایه ساخته شود. از محلول پایه، محلول‌هایی با غلظت ۱۵۰ میکرومولار (۴۱/۴۳ میلی گرم بر لیتر) فلوتامید تهیه شد. یک صد میلی لیتر از محلول فلوتامید در بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد. pH محلول با افزودن HCl و NaOH رقیق شده، با استفاده از pH متر (AZ nstrument model 86502) در محدوده ۲/۵ تا ۴/۵ تنظیم شد. مقادیر مختلف کاتالیزور و H₂O₂ با توجه به طراحی آزمایش اضافه شد. محلول برای مدت زمان معینی (۵ تا ۳۰ دقیقه) هم زده شد. پس از اتمام واکنش، ذرات کاتالیزور با سانتریفوژ حذف شد. مقدار فلوتامید موجود در محلول از منحنی‌های کالیبراسیون محاسبه شد و درصد تخریب فلوتامید تعیین شد.

۴-۳-۳- فرایند ازن‌زنی

فرایند ازن‌زنی بر ۱۰۰ میلی لیتر محلول دارو در حضور نانو کاتالیزور فریت کبالت و در شرایط بهینه به دست آمده از فرایند فنتون انجام گرفت. ازن مورد نیاز از طریق دستگاه ازن ژنراتور (ایران، آریا پاک) تولید شد. ازن‌زنی در یک راکتور با حجم ۳۰۰ میلی لیتر از طریق یک دیفیوژر سرامیکی متخلخل (با تخلخل ۱۰-۱۵ میکرومتر) انجام شد. طراحی فاکتوریل دو متغیر دو سطح برای تجزیه و تحلیل آماری و بهینه‌سازی این فرایند به کار گرفته شد. دو متغیر و محدوده آن‌ها برای ازن‌زنی، شامل مقدار ازن (۲-۶٪ گرم ازن بر لیتر بر ساعت) و زمان واکنش (۲ تا ۶۰ دقیقه) بود. درصد تخریب دارو نیز به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد.

۴-۳-۴- آنالیز پاسخ

مقدار فلوتامید موجود در نمونه تصفیه شده با روش اسپکتروفتومتری بر اساس دی آزو شدن فلوتامید احیا شده، مورد بررسی قرار گرفت. ۲ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۴ نرمال و ۴٪ گرم گرد روی به ۲۰ میلی لیتر نمونه دارو اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه روی استیرر هم زده شد. سپس محتویات درون

¹. DROGENIL

بشر با کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ فیلتر شد. ۱ میلی‌لیتر سدیم نیتريت (۱ W/V) و ۱ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۱ مولار به ۱ میلی‌لیتر محلول زیر صافی اضافه شد. بعد از سه دقیقه ۱ میلی‌لیتر سولفامیک اسید (۳ W/V) به منظور خارج کردن اسید نیتروز اضافی به محلول افزوده شد. سپس ۲ میلی‌لیتر استیل استون (۵ W/V) و ۲ میلی‌لیتر سدیم هیدروکسید ۴ مولار اضافه شد. محلول به یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد و به خوبی هم زده شد. جذب رنگ آزوی زردرنگ در ۴۱۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. کاهش غلظت رنگ بعد از فرایند اکسیداسیون فنتون با دستگاه اسپکتروفتومتر (SPEKOL 1300-Analytikjena) سنجیده شد. درصد تخریب دارو با استفاده از معادله (۴-۸) محاسبه شد:

$$(۴-۸) \quad \text{درصد تخریب} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

که A مقدار میانگین جذب در طول موج ماکزیمم (۴۱۰ نانومتر)، A_0 جذب نمونه قبل از انجام تصفیه و A جذب نمونه بعد از انجام تصفیه است.

روش اکسیداسیون پرمنگنات برای اندازه‌گیری COD قبل و بعد از تصفیه استفاده شد. سپس درصد کاهش COD محاسبه شد. هر آزمایش سه بار تکرار شد.

۴-۳-۵- طراحی آزمایش‌ها، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

برای آنالیز آماری و بهینه‌سازی فرایند فنتون، از RSM با چهار متغیر، پنج سطح در قالب طراحی CCRD استفاده شد. آنالیز آماری با نرم‌افزار طراحی ویژه نسخه ۷.۰.۰ (Stat-Ease, Statistics Made Easy, Minneapolis, MN, USA) ارائه شد. همه آزمایش‌ها با سه بار تکرار انجام شد. متغیرهای انتخاب شده و محدوده آن‌ها برای اکسیداسیون فنتون ناهمگن فلوتامید شامل pH (۲/۵ - ۴/۵)، زمان (۵ - ۳۰ دقیقه)، غلظت H_2O_2 (۹/۷۹ - ۹۷/۹ میلی‌مولار) و مقدار کاتالیزور (۵ - ۵۰ میلی‌گرم) بود. انتخاب متغیرها و محدوده آن‌ها بر اساس مطالعات اولیه انجام شد. درصد حذف فلوتامید به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. طراحی آزمایش به کار گرفته شده در جدول (۴-۹) ارائه شده است. سطح بالا و پایین متغیرها به ترتیب +۲ و -۲ کدگذاری شد. پس از بررسی مدل‌های پیچیده از خطی به درجه دوم، یک مدل درجه دوم چندجمله‌ای برای مطالعه اثر متغیرها بر تخریب فلوتامید مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه از طریق نرم‌افزار با استفاده از تابع مطلوبیت به دست آمد.

جدول ۴-۹- ترکیبی از آزمایش‌های مختلف CCRD و درصد حذف دارو برای فرایند اکسیداسیون فنتون [۶]

شماره آزمایش	متغیرها			درصد تخریب (%)
	pH	زمان (min)	غلظت H_2O_2 (mM)	مقدار نانوکاتالیزور (mg)
۱	۴/۰	۱۷/۲۵	۷۶/۴۰	۱۶/۲۵
۲	۳/۵	۱۷/۵۰	۵۳/۸۰	۲۷/۵۰
۳	۳/۵	۱۷/۵۰	۵۳/۸۰	۵/۰۰
۴	۴/۵	۱۷/۵۰	۵۳/۸۰	۲۷/۵۰
۵	۳/۰	۲۳/۷۵	۳۲/۳۰	۱۶/۲۵
۶	۳/۰	۲۳/۷۵	۷۶/۴۰	۱۶/۲۵
۷	۳/۵	۱۷/۵۰	۵۳/۸۰	۲۷/۵۰
۸	۴/۰	۲۳/۷۵	۷۶/۴۰	۱۶/۲۵
۹	۴/۰	۲۳/۷۵	۳۲/۳۰	۳۸/۷۵
۱۰	۳/۰	۱۷/۲۵	۳۲/۳۰	۱۶/۲۵
۱۱	۴/۰	۲۳/۷۵	۷۶/۴۰	۳۸/۷۵
۱۲	۴/۰	۱۷/۲۵	۳۲/۳۰	۱۶/۲۵
۱۳	۳/۵	۵/۰۰	۵۳/۸۰	۲۷/۵۰
۱۴	۴/۰	۱۷/۲۵	۳۲/۳۰	۳۸/۷۵
۱۵	۳/۰	۲۳/۷۵	۳۲/۳۰	۳۸/۷۵
۱۶	۳/۵	۱۷/۵۰	۹/۷۹	۲۷/۵۰
۱۷	۴/۰	۱۷/۲۵	۷۶/۴۰	۳۸/۷۵
۱۸	۳/۵	۱۷/۵۰	۹۷/۹۰	۲۷/۵۰
۱۹	۳/۰	۱۷/۲۵	۷۶/۴۰	۳۸/۷۵
۲۰	۲/۵	۱۷/۵۰	۵۳/۸۰	۲۷/۵۰
۲۱	۳/۰	۱۷/۲۵	۳۲/۳۰	۳۸/۷۵
۲۲	۴/۰	۲۳/۷۵	۳۲/۳۰	۱۶/۲۵
۲۳	۳/۰	۱۷/۲۵	۷۶/۴۰	۱۶/۲۵
۲۴	۳/۵	۱۷/۵۰	۵۳/۸۰	۲۷/۵۰
۲۵	۳/۵	۱۷/۵۰	۵۳/۸۰	۵۰/۰۰
۲۶	۳/۵	۳۰/۰۰	۵۳/۸۰	۲۷/۵۰
۲۷	۳/۰	۲۳/۷۵	۷۶/۴۰	۳۸/۷۵

۴-۳-۶-برآزش مدل و آنالیز آماری برای تخریب فنتونی دارو

تطبیق داده‌های تجربی کدشده با مدل رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم و به دنبال آن آنالیز واریانس (ANOVA) نشان داد که حذف دارو از طریق فرایند فنتون، می‌تواند با معادله (۵۵) به خوبی توصیف شود:

$$Y = 2.36 - 0.06 B^2 - 0.34 A^2 + 0.67 D + 0.17 C + 0.97 B + 0.80 A - 0.36 C - 0.89 AD - 0.44 BC + 0.95 BD \quad (9-4)$$

که در آن A pH، B زمان تماس (min)، C غلظت H_2O_2 (mM) و D مقدار نانوکاتالیزور (mg) است.

ANOVA برای مدل در جدول (۴-۱۰) ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که همه پارامترهای انتخاب‌شده، تأثیر معنی‌داری بر تخریب دارو دارند. مقدار F از مدل (۱۳/۸۹) با مقدار P کمتر از ۰/۰۵، نشان می‌دهد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. نتایج نشان می‌دهد که هیچ عدم تطابق در سطح ۹۵٪ معنی‌دار نیست ($F\text{-value}=3/23$). ضریب تعیین بالا ($R^2=0/9106$) نشان می‌دهد که این مدل به خوبی با داده‌ها تطابق دارد و برای بیان رابطه واقعی بین پارامترها مناسب است.

جدول ۴-۱۰- نتایج آنالیز واریانس مدل برای فرایند اکسیداسیون فنتون [۶]

منبع	مجدور مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	F value	P value
مدل	۶۷۷۴/۵۴	۱۱	۶۱۵/۸۷	۱۳/۸۹	<۰/۰۰۰۱
pH , A	۳۴۷/۳۹	۱	۳۴۷/۳۹	۷/۸۳	۰/۰۱۳۵
B, زمان	۵۹۲/۲۹	۱	۵۹۲/۲۹	۱۳/۳۶	۰/۰۰۲۳
C, غلظت H_2O_2	۶۴۲/۳۶	۱	۶۴۲/۳۶	۱۴/۴۹	۰/۰۰۱۷
D, مقدار نانوکاتالیزور	۱۸۰۵/۰۹	۱	۱۸۰۵/۰۹	۴۰/۷۱	<۰/۰۰۰۱
A^2	۱۳۹/۷۲	۱	۱۳۹/۷۲	۳/۱۵	۰/۰۹۶۲
B^2	۲۴۰/۱۰	۱	۲۴۰/۱۰	۵/۴۲	۰/۰۳۴۴
AB	۶۴۶/۹۴	۱	۶۴۶/۹۴	۱۴/۵۹	۰/۰۰۱۷
AC	۴۷۴/۶۸	۱	۴۷۴/۶۸	۱۰/۷۱	۰/۰۰۵۱
AD	۱۲۶۵/۵۸	۱	۱۲۶۵/۵۸	۲۸/۵۴	<۰/۰۰۰۱
BC	۲۶۷/۸۳	۱	۲۶۷/۸۳	۵/۹۰	۰/۰۲۸۱
BD	۲۴۹/۶۴	۱	۲۴۹/۶۴	۵/۶۳	۰/۰۳۱۵
باقیمانده	۶۶۵/۱۰	۱۵	۴۴/۳۴		
عدم تطابق	۶۳۴/۸۹	۱۳	۴۸/۸۴	۳/۲۳	۰/۲۶۰۸
خطای خالص	۳۰/۲۲	۲	۱۵/۱۱		
تصحیح کل	۷۴۳۹/۶۵	۲۶			

۴-۳-۷- اثر متغیرها

در شکل (۴-۱۰الف) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی مربوط به اثر پارامتر زمان، pH و اثر متقابل آن‌ها در تخریب دارو، در غلظت هیدروژن پراکسید $53/8$ میلی‌مولار و مقدار کاتالیزور $27/5$ میلی‌گرم (نقطه مرکزی طراحی آزمایش) نشان داده شده است. حداکثر درصد حذف ($74/6\%$) در $pH=2/5$ و زمان 30 دقیقه پیش‌بینی شد. با این حال، تخریب کم دارو در $pH=2/5$ و زمان واکنش کوتاه مشاهده شد. فرایند فنتون به‌طور مطلوب در محدوده pH اسیدی عمل می‌کند. pH بر فعالیت کاتالیزور و پایداری هیدروژن پراکسید تأثیر می‌گذارد. شرایط محیط اسیدی ($pH < 3$) ممکن است منجر به انحلال آهن از سطح کاتالیزور شود که واکنش همگن فنتون را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، پتانسیل اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل در شرایط pH اسیدی بیشتر است. این مقدار بین $2/6$ تا $2/8$ ولت در $pH=3/0$ متغیر است، در حالی که در $pH=7/0$ به $7/9$ ولت می‌رسد؛ بنابراین، OH^* اکسیدکننده ضعیف‌تری در مقادیر pH بالاتر است که منجر به تخریب کمتر دارو می‌شود.

با توجه به شکل (۴-۱۰الف)، در pH برابر $4/5$ بیشترین میزان تخریب دارو در زمان کوتاه واکنش (۵ دقیقه) می‌تواند به دست آید. این نشان می‌دهد که سرعت اولیه تخریب دارو در pH های بالاتر بیشتر است. پایداری H_2O_2 در $pH=2/5$ در مقایسه با $4/5$ بیشتر است؛ بنابراین در $pH=2/5$ ، سرعت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل پایین و در نتیجه سرعت تخریب فلوتامید کاهش پیدا می‌کند. شکل (۴-۱۰ب) اثرات متفاوت pH و غلظت H_2O_2 در تخریب دارو، در زمان $17/5$ دقیقه و مقدار کاتالیزور $27/5$ میلی‌گرم را نشان می‌دهد. در $pH=2/5$ افزایش غلظت H_2O_2 منجر به کاهش تخریب می‌شود؛ اما در $pH=4/5$ با افزایش غلظت H_2O_2 ، بازدهی تخریب افزایش می‌یابد. این افزایش بازدهی را می‌توان به افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل نسبت داد.

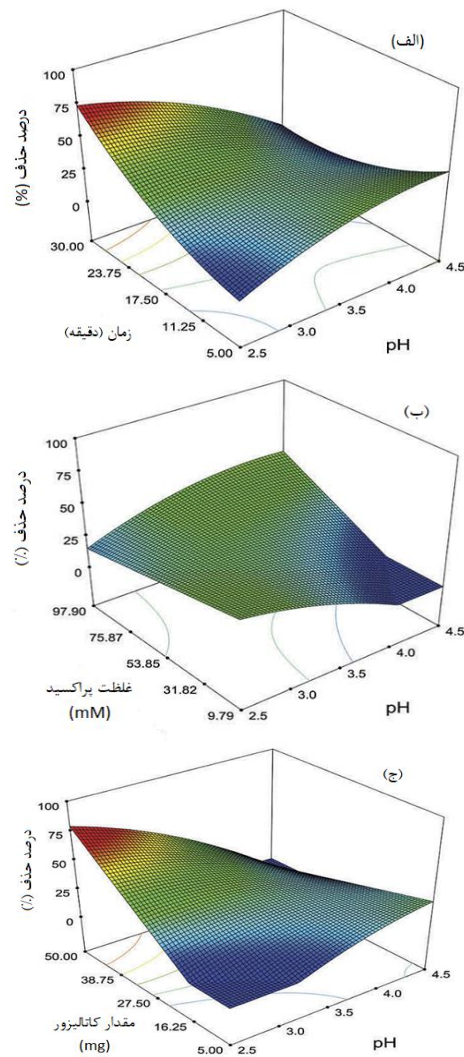
تجزیه H_2O_2 در سیستم فنتون ناهمگن با جذب H_2O_2 بر سطح کاتالیزور، در دسترس بودن مکان‌های سطحی برای جذب H_2O_2 و میزان کاهش $Fe(III)$ در سطح کاتالیست کنترل می‌شود. تحت شرایط اسیدی، فرایند ممکن است با چرخه اکسایش کاهش آهن سطحی و محلول کنترل شود. در مقادیر pH بالاتر، سهم آهن محلول در فعال‌سازی H_2O_2 به دلیل حلالیت کمتر $Fe(III)$ حداقل است؛ بنابراین، تجزیه H_2O_2 در مقادیر pH بالاتر یک فرایند کاتالیزوری سطحی است. در سیستم فنتون ناهمگن، میزان تجزیه H_2O_2 وابستگی مرتبه اول را به سطح اکسیدهای آهن و غلظت H_2O_2 نشان می‌دهد.

اثر pH و مقدار نانو کاتالیزور در شکل (۴-۱۰ج) نمایش داده شده است. در $pH=2/5$ ، با افزایش مقدار کاتالیزور تخریب فلوتامید افزایش یافت. این افزایش میزان تخریب را می‌توان به افزایش تعداد سایت‌های فعال برای واکنش فنتون در افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت داد. در

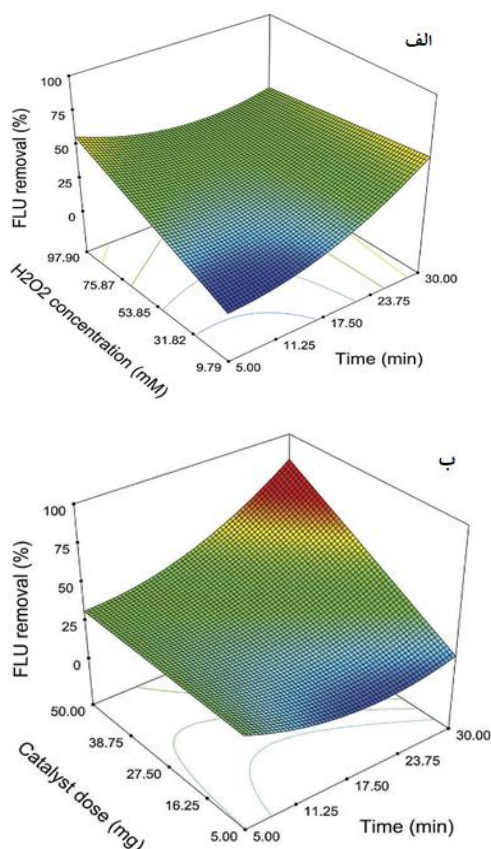
pH=۴/۵ با افزایش مقدار کاتالیزور، میزان تخریب فلوتامید کاهش می‌یابد. اثر بازدارندگی گونه‌های فلزی می‌تواند دلیل این کاهش میزان تخریب باشد.

شکل (۴-۱۱-الف) اثر زمان و غلظت H_2O_2 در تخریب فلوتامید، در شرایط ثابت pH=۳/۵ و ۲۷/۵ میلی‌گرم نانوکاتالیزور را نشان می‌دهد. در غلظت‌های پایین H_2O_2 ، با طولانی شدن زمان، میزان تخریب فلوتامید افزایش یافت. در بالاترین غلظت H_2O_2 بیشترین درصد تخریب در مدت زمان ۵ دقیقه مشاهده شد. در غلظت‌های بالای اکسیدان، با طولانی‌تر شدن زمان تماس، دلیل کاهش تخریب را می‌توان به مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل توسط H_2O_2 اضافی نسبت داد.

شکل (۴-۱۱-ب) نمودار سطح پاسخ اثر زمان تماس و مقدار نانوکاتالیزور را در pH=۳/۵ و غلظت H_2O_2 برابر ۵۳/۸ میلی‌مولار نشان می‌دهد. در این شرایط با افزایش مقدار کاتالیزور، در هر زمان واکنش، میزان تخریب افزایش یافت. بیشترین درصد تخریب در بیشترین مقدار نانوکاتالیزور (۵۰mg) و زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد.



شکل ۴-۱۰- نمودار سطح پاسخ و اثر متقابل بین الف) زمان و pH ب) غلظت H_2O_2 و pH و ج) مقدار کاتالیزور و pH بر روی حذف دارو با فرایند فنتون. سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت است [۶].



شکل ۴-۱۱- نمودار سطح پاسخ اثر متقابل الف) زمان و غلظت H_2O_2 و ب) زمان و مقدار کاتالیزور بر حذف دارو با فرایند فنتون. سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت است [۶].

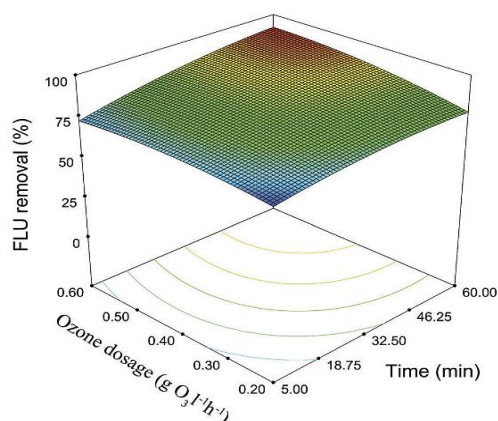
۴-۳-۸- بهینه‌سازی فرایند فنتون

با استفاده از نرم‌افزار و تابع بهینه‌سازی، RSM مقادیر بهینهٔ پارامترها را برای دستیابی به بیشترین درصد تخریب دارو مشخص می‌کند. بیشترین میزان تخریب (۷۴/۵۹٪) در شرایط $pH=2/5$ ، غلظت H_2O_2 ۵۳/۸۰ میلی‌مولار، مقدار نانوکاتالیزور ۲۷/۵ میلی‌گرم و زمان ۳۰ دقیقه به دست آمد. مقدار تجربی درصد تخریب ۷۲/۲۰٪ و با انحراف ۲/۴٪ به دست آمد. علاوه‌بر آن، درصد تخریب بالا (۷۰/۰٪) در شرایط $pH=4/32$ ، غلظت H_2O_2 ۷۵/۵ میلی‌مولار، مقدار نانوکاتالیزور ۱۶/۳ میلی‌گرم (۱۶۳ میلی‌گرم بر لیتر) و زمان ۶ دقیقه به دست آمد. مقدار تجربی ۶۷/۷٪ با انحراف ۲/۳٪ به دست آمد. محدودهٔ pH پایین ($pH < 3$) در فرایند فنتون، به دلیل هزینه‌های بالای اسیدی کردن در طول فرایند

و همچنین خنثی‌سازی پس از تصفیه دارای اشکالات عمده‌ای است. $\text{pH}=4/32$ به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. تحت این شرایط، مقدار نانوکاتالیزور و زمان هم به حداقل می‌رسد.

۴-۳-۹- تصفیه محلول حاوی دارو با روش ترکیبی اکسیداسیون فنتون / ازن‌زنی

در این مطالعه، ازن‌زنی روی محلول دارو در شرایط بهینه فرایند فنتون که قبلاً تعیین شد انجام گرفت. شکل (۴-۱۲) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی اثر زمان واکنش و مقدار ازن و برهمکنش آن‌ها را بر کاهش دارو در شرایط $\text{pH}=4/32$ ، غلظت H_2O_2 ۷۵/۵ میلی‌مولار و مقدار نانوکاتالیزور ۱۶/۳ میلی گرم نشان می‌دهد. بیشترین درصد تخریب (۹۳/۱٪) در ۶۰ دقیقه و مقدار ازن ۶ گرم بر لیتر بر ساعت به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از کاتالیزور $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ، اثر بیشتری نسبت به کاتالیزور H_2O_2 در بازدهی تخریب دارد و یک اثر هم‌افزایی بین دو سیستم اکسیداسیون وجود دارد. این هم‌افزایی منجر به افزایش قابل توجه در شکل‌گیری رادیکال و مسیر واکنش می‌شود.



شکل ۴-۱۲- نمودار سطح پاسخ اثر زمان واکنش و مقدار ازن بر حذف دارو با فرایند فنتون / ازن‌زنی [۶]

در این مطالعه، نانوذرات مگنتیت جایگزین شده کبالت با موفقیت سنتز و در یک فرایند ترکیبی اکسیداسیون فنتون / ازن‌زنی برای تخریب داروی فلوتامید به کار گرفته شد. تخریب بیشتر دارو با فرایند فنتون / ازن نسبت به تخریب آن در فرایند فنتون به تنهایی، یک اثر هم‌افزایی بین دو سیستم اکسیداسیون را نشان می‌دهد. با استفاده از روش سطح پاسخ برای هر دو فرایند اکسیداسیون فنتون و ازن‌زنی، میزان تخریب بالا (۹۳/۰۶٪) و کاهش COD ۷۰/۳٪ به دست آمد. با استفاده از این روش، شرایط بهینه برای فرایند فنتون / ازن در $\text{pH}=4/32$ ، غلظت H_2O_2 ۷۵/۵ میلی‌مولار، مقدار

نانوکاتالیزور ۳۱۶ میلی‌گرم بر لیتر، مقدار ازن ۶٪ گرم بر لیتر بر ساعت و زمان ۶۰ دقیقه به دست آمد.

۴-۴- طراحی باکس-بنکن برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی تخریب فتوکاتالیستی رنگ

زای قرمز خنثی

حجم زیاد پساب تولیدشده از صنایع تولیدکنندهٔ رنگ و صنایع مصرف‌کننده، مشکلات زیست‌محیطی جدی ایجاد می‌کند. کل رنگ و رنگ‌دانهٔ تولیدی در جهان، سالانه ۸۰۰،۰۰۰ تن تخمین زده شده و ۱۰ درصد از آن وارد طبیعت می‌شود. مقدار کمی از رنگ در آب ($< 1 \text{ ppm}$) ممکن است صدمات شدیدی به محیط وارد کند. از آن جمله می‌توان به کاهش نفوذ نور خورشید، کاهش فعالیت فتوسنتزی و غلظت اکسیژن محلول و اثرات سمی حاد بر اکوسیستم آبیان اشاره کرد. تکنیک‌های بسیاری برای تصفیهٔ پساب حاوی مواد رنگ‌زا شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی و ترکیب آن‌ها وجود دارد. باین‌حال، با این روش‌های معمولی، تخریب کامل مولکول‌های رنگ‌زا امکان‌پذیر نیست. علاوه‌براین، با این روش‌ها به دلیل تولید لجن باید مجدد تصفیه شوند. در سال‌های اخیر، علاقهٔ زیادی به استفاده از فوتوکاتالیزورها برای رنگ‌زدایی فاضلاب وجود داشته است. در فناوری اکسیداسیون پیشرفتهٔ فتوکاتالیستی، معمولاً از نور UV برای تحریک سطح نیمه‌هادی برای ایجاد حفره‌های ناشی از فوتون (نور القایی) یا گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپر اکسید استفاده می‌شود؛ سپس ROS با ترکیبات آلی در تعامل قرار گرفته و منجر به اکسیداسیون و تخریب کلی آن‌ها می‌شود.

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یکی از مؤثرترین کاتالیزورهای نیمه‌هادی برای تجزیهٔ فتوکاتالیزوری مولکول‌های آلایندهٔ آلی به شمار می‌آید؛ زیرا این ماده حساس به نور، در دسترس، نامحلول، مقاوم در برابر نور، ارزان و غیر سمی است. بسیاری از تحقیقات گزارش داده‌اند که استفاده از فوتوکاتالیز TiO_2 روشی کارآمد برای رنگ‌زدایی و اکسیداسیون مواد رنگ‌زای آلی در پساب است. نانوذرات TiO_2 که اندازهٔ آن‌ها چند نانومتر است، به دلیل فعالیت کاتالیزوری بالا و خواص نوری و مکانیکی خاص، مورد توجه ویژه‌ای برای فرایندهای فوتوکاتالیزوری قرار گرفته است.

در مطالعه حاضر، برای اولین بار، نانوذرات پودری TiO_2 آنا‌تاز^۲ بدون تغییر جهت رنگ‌زدایی محلول رنگ‌زای قرمز خنثی استفاده شد. برای افزایش و بازده حذف رنگ‌زا توسط فتوکاتالیزور و بهینه‌سازی آن، از روش سطح پاسخ با طراحی BBD استفاده شد.

1. Reactive oxygen species

2. Anatase

هدف از کار حاضر، بررسی احتمال تخریب رنگ‌زای قرمز خنثی در حضور نانو ذرات TiO_2 تحت تابش اشعهٔ ماوراءبنفش بود. از روش سطح پاسخ و BBD برای بهینه‌سازی و آنالیز اثر سه پارامتر عملیاتی شامل زمان تماس، pH و مقدار کاتالیزور بر بازده تخریب رنگ‌زا استفاده شد. در این مطالعه، کاهش اکسیژن شیمیایی (COD) نیز به‌منظور بررسی میزان تخریب رنگ‌زای قرمز خنثی در فرایند UV/TiO_2 اندازه‌گیری شد و شرایط بهینه به دست آمد.

۴-۱-۴-۱- آزمایش‌های فوتوکاتالیزوری

فوتوکاتالیزور مورد استفاده در این مطالعه، پودر نانو TiO_2 (با اندازه $25 \text{ nm} <$) و در شکل کریستالی آناتاز^۱ با خلوص بیشتر از ۹۹٪ خریداری و استفاده شد. واکنشگاه (راکتور) فوتوشیمیایی، یک بشر شامل سوسپانسیون TiO_2 و رنگ‌زای قرمز خنثی بود که در یک محفظه با تهویهٔ مدام قرار داشت. رنگ‌زای قرمز خنثی به‌عنوان یک مدل از رنگ‌های سمی تجاری از شرکت مرک (آلمان) خریداری شد. محلول رنگ‌زا با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر با حل کردن رنگ‌زای قرمز خنثی در آب مقطر تهیه شد. pH محلول با افزودن HCl و NaOH رقیق‌شده با استفاده از pH متر (Winlab Data line, Windaus, Clausthal-Zellerfeld, Germany) در محدودهٔ ۲/۵ تا ۶/۵ تنظیم شد. محدودهٔ pH بر این اساس انتخاب شده است که قرمز خنثی می‌تواند به‌عنوان یک شناساگر pH عمل کند و در pH بین ۶/۸ تا ۸/۰ از قرمز به زرد تغییر می‌کند. در محدودهٔ انتخاب شده از pH ۲/۵ تا ۶/۵، رنگ‌زا با حداکثر طول موج جذبی ۵۲۳ نانومتر، به رنگ قرمز است. دویست میلی لیتر از این محلول اولیه در ارلن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و دوزهای مختلف کاتالیزور، مطابق طراحی آزمایش اضافه شد. پس از تابش برای مدت زمان معین، حذف ذرات فوتوکاتالیزوری با سانتریفیوژ انجام گرفت. کاهش غلظت رنگ‌زا با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV 2100, Shimadzu Co, Kyoto, Japan) اندازه‌گیری شد. درصد تخریب رنگ‌زا با استفاده از معادلهٔ زیر محاسبه شد:

$$\text{degradation (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{تخریب رنگ‌زا} \quad (۱۰-۴)$$

که A میانگین مقدار جذب در حداکثر طول موج جذب محلول (۵۲۳ نانومتر)، A_0 مقدار قبل از تصفیه و A مقدار پس از فرایند تصفیه است.

از روش اکسیداسیون پرمنگنات برای اندازه‌گیری COD (COD_{Mn}) قبل و بعد از هر مرحله طراحی آزمایش استفاده شد. درصد کاهش COD با استفاده از رابطهٔ زیر محاسبه شد:

¹. Anatase

$$\text{COD}(\%) = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}}{\text{COD}_0} \times 100 \quad (11-4)$$

که COD_0 مقدار قبل از تصفیه و COD مقدار بعد از فرایند تصفیه است.

۴-۴-۲- طراحی آزمایش، آنالیز آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

RSM-BBD با سه متغیر، سه سطح و ۱۷ آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. متغیرها و سطوح آن‌ها که برای تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ‌زا انتخاب شد، شامل زمان واکنش (۱ تا ۳۰ دقیقه)، pH (۲/۵ تا ۶/۵) و مقدار کاتالیزور (۲۰ تا ۱۰۰ میلی گرم) بود (جدول ۴-۹). حذف رنگ‌زا و کاهش COD به عنوان پاسخ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. BBD مورد استفاده در جدول (۴-۱۱) ارائه شده است. برای تحلیل آماری، متغیرها کدگذاری شدند.

بسته نرم افزار طراحی ویژه نسخه 6.0.6 (Stat-Ease, Statistics Made Easy, Minneapolis, MN, USA) در این مطالعه مورد استفاده قرار گرفت. پس از آزمایش مدل‌های پیچیده از خطی تا مکعب جزئی، یک مدل چندجمله‌ای مکعب جزئی برای مطالعه اثر متغیرها بر تخریب رنگ‌زا به دست آمد. معادله نهایی مدل به شرح زیر است:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{112} x_1^2 x_2 + \beta_{113} x_1^2 x_3 \quad (12-4)$$

که در این معادله y ، متغیر پاسخ بازده رنگ‌زدایی است. β_i ضریب رگرسیون برای اثرات خطی، β_{ij} ضریب رگرسیون برای اثرات نمایی (درجه دوم) و β_{iii} ضریب رگرسیون برای اثرات مکعب و x_i بیانگر میزان تجربی کدگذاری شده از متغیرها است. درصد کاهش COD توسط یک معادله درجه دوم با فاکتورهای مستقل مدل‌سازی شد که در زیر نشان داده شده است:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \left(\sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \right)_{i < j} \quad (13-4)$$

که y پاسخ، x_i و x_j متغیرهای مستقل، β_0 ضریب ثابت و β_i و β_{ii} و β_{ij} به ترتیب، ضرایب برهمکنش خطی، درجه دوم و جملات اثرات متقابل مرتبه دوم است.

برای تعیین این که آیا مدل‌های به کار گرفته شده برای توصیف داده‌های تجربی مناسب‌اند یا خیر، آنالیز واریانس مورد استفاده قرار گرفت. بهینه‌سازی از طریق نرم افزار با استفاده از تابع مطلوبیت انجام شد.

جدول ۴-۱۱- ترکیب آزمایش‌های مختلف BBD برای تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ‌زای قرمز خنثی [۳]

شماره آزمایش	pH	زمان (دقیقه)	متغیرها		حذف رنگ‌زا (%)	کاهش COD (%)
			مقدار کاتالیزور (میلی گرم)			
۱	۴/۵	۱۰	۲۰/۰		۶۱/۶	۱۳/۳
۲	۲/۵	۱۵/۵	۲۰/۰		۰/۰	۵۳/۳
۳	۶/۵	۱۵/۵	۲۰/۰		۶/۸	۳۳/۳
۴	۴/۵	۳۰/۰	۲۰/۰		۱۹/۴	۴۰/۰
۵	۲/۵	۱۰	۶۰/۰		۰/۰	۲۸/۹
۶	۶/۵	۱۰	۶۰/۰		۴/۰	۱۱/۰
۷	۴/۵	۱۵/۵	۶۰/۰		۸۳/۸	۱۰/۷
۸	۴/۵	۱۵/۵	۶۰/۰		۸۳/۵	۱/۱
۹	۴/۵	۱۵/۵	۶۰/۰		۸۳/۰	۸/۹
۱۰	۴/۵	۱۵/۵	۶۰/۰		۸۴/۳	۰/۰
۱۱	۴/۵	۱۵/۵	۶۰/۰		۸۰/۲	۵/۳
۱۲	۲/۵	۳۰/۰	۶۰/۰		۰/۰	۳۳/۳
۱۳	۶/۵	۳۰/۰	۶۰/۰		۸۳/۸	۸۲/۴
۱۴	۴/۵	۱۰	۱۰۰/۰		۸۲/۹	۴۵/۴
۱۵	۶/۵	۱۵/۵	۱۰۰/۰		۹۲/۷	۹۲/۴
۱۶	۲/۵	۱۵/۵	۱۰۰/۰		۰/۰	۱۳/۳
۱۷	۴/۵	۳۰/۰	۱۰۰/۰		۸۶/۵	۶۹/۲

ماتریس طراحی آزمایش‌ها همراه با درصد تخریب رنگ‌زا در جدول (۴-۱۱) ارائه شده است. برازش داده‌ها به مدل‌های مختلف و متعاقباً ANOVA آن‌ها نشان می‌دهد که فرایند فوتوکاتالیزوری با یک مدل مکعب جزئی به‌طور مناسب‌تری می‌تواند توصیف شود. معادله مدل شامل جمله‌هایی از عوامل کدگذاری شده است که به شرح زیر است:

$$\text{حذف رنگ} = -8.72 B^2 - 49.37 A^2 - 9.65 C + 21.79 B + 23.41 A + 82.96 = \%$$

$$A^2 C + 11.45 BC + 19.95 AC + 1.47 AB + 11.64 C^2 -$$

(۴-۱۴)

که در این معادله A pH، B مقدار کاتالیزور و C زمان واکنش است.

آنالیز واریانس برای مدل در جدول (۴-۱۲) نشان داده شده است. با استفاده از آزمون F ، عدم تطابق مورد ارزیابی قرار گرفت. مدل نشان می‌دهد که هیچ عدم تطابقی در سطح ۰.۹۵٪ معنی‌دار

نیست. مقدار F مدل (۵۴۷/۹۱) با مقدار P کمتر از ۰/۰۰۰۱ نشان می‌دهد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. ضریب تعیین بسیار بالا ($R^2=0/9989$) نیز مناسب بودن مدل را برای بیان رابطهٔ واقعی بین عوامل مؤثر نشان می‌دهد. R^2 پیش‌گویی شده، نشانگر توانایی مدل رگرسیون برای پیش‌بینی مشاهدات جدید است. R^2 پیش‌بینی شده مدل (۰/۹۷۱۷) با R^2 به‌دست‌آمده ۰/۹۹۷۱ مطابقت معقولی دارد. دقت مدل با نسبت سیگنال به نویز اندازه‌گیری شد. دقت مدل (۵۳/۲۳۷) بیشتر از ۴ است که نشان‌دهندهٔ این است که مدل می‌تواند برای مطالعهٔ دقیق فضای طراحی مورد استفاده قرار گیرد.

اهمیت هر جمله در مدل با آزمون فرض صفر مورد آزمایش قرار گرفت. در این حالت A ، B ، C ، A^2 ، B^2 ، C^2 ، AB ، AC ، BC و A^2C جمله‌های معنی‌دار مدل هستند.

سپس مدل حاصله به‌منظور مطالعهٔ اثر عوامل مؤثر بر راندمان تخریب رنگ‌زا با استفاده از نانوذرات TiO_2 مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۴-۱۲- ANOVA برای مدل مکعب جزئی مورد استفاده جهت آنالیز تخریب رنگ‌زای قرمز خنثی [۳]

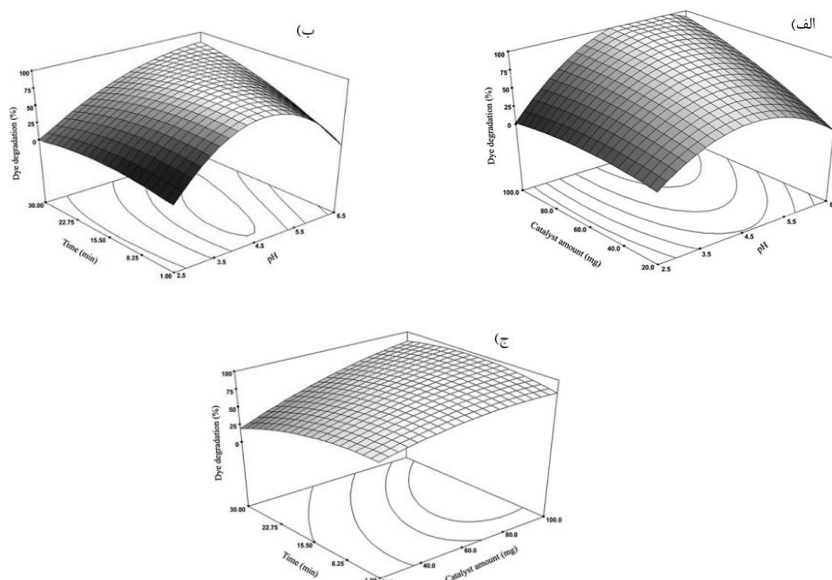
منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۲۵۸۴۷/۱۰	۱۰	۲۵۸۴/۷۱	۵۴۷/۹۱	< ۰/۰۰۰۱
pH, A	۴۳۸۵/۱۶	۱	۴۳۸۵/۱۶	۹۲۹/۵۷	< ۰/۰۰۰۱
B. مقدار کاتالیزور	۳۷۹۷/۵۶	۱	۳۷۹۷/۵۶	۸۰۵/۰۱	< ۰/۰۰۰۱
C. زمان	۳۷۲/۴۹	۱	۳۷۲/۴۹	۷۸/۹۶	۰/۰۰۰۱
A^2	۱۰۲۶۷/۶۸	۱	۱۰۲۶۷/۶۸	۲۱۷۵/۲۸	< ۰/۰۰۰۱
B^2	۳۱۹/۹۸	۱	۳۱۹/۹۸	۶۷/۸۳	۰/۰۰۰۲
C^2	۵۷۰/۷۳	۱	۵۷۰/۷۳	۱۲۰/۹۸	< ۰/۰۰۰۱
AB	۱۸۴۴/۷۰	۱	۱۸۴۴/۷۰	۳۹۱/۰۴	< ۰/۰۰۰۱
AC	۱۵۹۲/۰۱	۱	۱۵۹۲/۰۱	۳۳۷/۴۷	< ۰/۰۰۰۱
BC	۵۲۴/۴۱	۱	۵۲۴/۴۱	۱۱۷/۱۶	< ۰/۰۰۰۱
A^2C	۱۷۵۲/۳۲	۱	۱۷۵۲/۳۲	۳۷۷/۴۶	< ۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۲۸/۳۰	۶	۴/۷۲		
عدم تطابق	۱۷/۸۹	۲	۸/۹۵	۳/۴۴	۰/۱۳۵۳
خطای محض	۱۰/۴۱	۴	۲/۶۰		
جمع تصحیحات	۲۵۸۷۵/۴۰	۱۶			

شکل (۴-۱۳-الف) نمودار سه‌بعدی سطح پاسخ را در مورد تأثیر مقدار کاتالیزور، pH و برهمکنش آن‌ها بر تخریب رنگ‌زا در زمان ۱۵/۵ دقیقه (نقطه مرکزی طراحی آزمایش) نشان می‌دهد. در pH زیر ۴، افزایش مقدار کاتالیزور تأثیر قابل توجهی بر تخریب رنگ‌زا نداشت. همچنین مقدار کم کاتالیزور درصد تخریب رنگ‌زا را کاهش می‌دهد. کمترین میزان حذف رنگ‌زا در pH پایین و مقدار کاتالیزور پایین مشاهده شد. در pH ۲/۵ با مقدار کاتالیزور ۱۰۰ میلی گرم حذف رنگ‌زا مشاهده نشد. با افزایش مقدار TiO_2 ، درصد تخریب افزایش می‌یابد. بیشترین درصد تخریب در محدوده pH ۴/۷ تا ۶/۲ با مقدار ۸۵ میلی گرم TiO_2 به دست آمد. در این محدوده pH، افزایش مقدار کاتالیزور تا ۱۰۰ میلی گرم معنی‌دار نبوده است. غلظت TiO_2 در سیستم تصفیه آب فتوکاتالیزوری بر سرعت واکنش تأثیر می‌گذارد. افزایش مقدار کاتالیزور باعث افزایش جایگاه‌های فعال سطح کاتالیزور شده که در این صورت باعث افزایش سرعت تولید جفت الکترون-حفره و ازاین‌رو تخریب رنگ‌زا خواهد شد. با استفاده از مقدار مشخصی از کاتالیزور، تعداد مولکول‌های در دسترس رنگ‌زا برای جذب با ذرات TiO_2 افزایش یافته، کافی نیست؛ بنابراین با اضافه کردن مقدار کاتالیزور بیش از مقدار بهینه، ذرات کاتالیزور اضافی در واکنش شرکت نمی‌کنند و سرعت واکنش کاهش پیدا می‌کند. پیدا کردن مقدار بهینه کاتالیزور برای افزایش راندمان حذف رنگ‌زا ضروری است. استفاده بیشتر از مقدار بهینه کاتالیزور می‌تواند باعث کدورت محلول و در نتیجه کاهش نفوذ نور UV به محلول شود. مقدار بیشتر از کاتالیزور، بالاتر از سطح اشباع، منجر به تجمع ذرات شده که در این صورت میزان تابش با افزایش پراکندگی نور توسط نانو ذرات TiO_2 و کدورت کاهش پیدا می‌کند.

با توجه به آنالیز ANOVA، pH محلول دارای بیشترین اثر بر تخریب رنگ‌زا با مقدار F برابر با ۹۲۹/۵۷ است. در فتوکاتالیزور ناهمگن، pH محلول عامل مهمی است که بار سطحی ذرات کاتالیزور، موقعیت هدایت و باند ظرفیت کاتالیزور و حالت یونش مولکول‌های رنگ‌زا را تحت تأثیر قرار می‌دهد. باین‌حال، تفسیر اثر pH به دلیل مکانیسم‌های مختلف تخریب رنگ‌زا، مانند حمله رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسیداسیون مستقیم به وسیله حفره مثبت و کاهش مستقیم الکترون در باند ظرفیت، کار بسیار دشواری است. نتایج نشان می‌دهد که تخریب قرمز خنثی در محدوده pH خیلی اسیدی کمتر از ۳/۵ بسیار کم است. نانو ذرات TiO_2 تحت شرایط خیلی اسیدی تمایل به متراکم شدن دارند که در این صورت سطح در دسترس برای تخریب رنگ‌زا کاهش پیدا می‌کند. تجمع ذرات TiO_2 نیز منجر به کدورت محلول می‌شود. کدورت قابل توجه باعث ایجاد اثر پوششی می‌شود که انتقال نور از محلول را کاهش می‌دهد؛ در نتیجه، اگرچه حذف رنگ‌زا به میزان کمی مشاهده می‌شود ولی منجر به کاهش COD می‌گردد (برای مثال آزمایش‌های ۲، ۵، ۱۲ و ۱۶ در جدول ۴-۱۲). با افزایش pH، درصد تخریب فتوکاتالیزوری افزایش می‌یابد. ماکزیمم تخریب رنگ‌زا در pH ۵ مشاهده شد. سطح TiO_2 در شرایط اسیدی متوسط دارای بارهای مثبت است. قرمز خنثی یک رنگ‌زای کاتیونی است؛

بنابراین خنثی‌سازی بارهای مثبت مولکول‌های قرمز خنثی در pH بالاتر، منجر به جذب بهتر رنگ‌زا روی سطح کاتالیزور می‌شود. به علاوه در این pH، رادیکال‌های H_2O^* نیز قادر به تشکیل‌اند که می‌توانند به عنوان اکسیدکنندهٔ مولکول‌های رنگ‌زا به کار روند. بعد از مقدار pH بهینه، درصد تخریب به تدریج شروع به کاهش می‌کند. این امر می‌تواند به این دلیل باشد که در pH‌های بالاتر، رادیکال‌های اکسیدشده به سرعت حذف می‌شوند و فرصتی برای واکنش با مولکول‌های رنگ‌زا را ندارند.

شکل (۴-۱۳) اثر مقادیر متفاوت pH و زمان تابش نور UV را بر رنگ‌زدایی محلول قرمز خنثی با استفاده از ۶۰ mg کاتالیزور نشان می‌دهد. زمان طولانی اثر چشمگیری بر رنگ‌زدایی در pH کمتر از ۴ ندارد. تخریب بالایی از رنگ‌زا (۸۵٪)، در محدوده ۵-۴/۵ pH و زمان ۸ تا ۱۸ دقیقه مشاهده شد. در pH=۶/۵ ماکزیمم رنگ‌زدایی در زمان ۳۰ دقیقه مشاهده شد. در این pH، اثر زمان بسیار قابل توجه بوده؛ به طوری که با افزایش زمان از ۱ به ۳۰ دقیقه، درصد تخریب رنگ‌زا به شدت تا ۷۰٪ افزایش یافت. شکل (۴-۱۳) سطح پاسخ را به صورت تابعی از مقدار کاتالیزور و زمان تابش در pH=۴/۵ نشان می‌دهد. اثر مقدار کاتالیزور بر رنگ‌زدایی بسیار مهم‌تر از زمان تابش است. با افزایش مقدار کاتالیزور درصد تخریب رنگ‌زا در هر زمانی از تابش‌دهی افزایش می‌یابد. ماکزیمم درصد تخریب رنگ‌زا با استفاده از بیشترین مقدار کاتالیزور (۱۰۰ mg) در زمان ۱۵ دقیقه به دست آمد.



شکل ۴-۱۳- نمودار سطح پاسخ اثر متقابل دو متغیر الف) pH و مقدار کاتالیزور ب) pH و زمان تابش و ج) زمان تابش و مقدار کاتالیزور بر درصد تخریب رنگ‌زای قرمز خنثی. سایر متغیرها در نقطه مرکزی، ثابت در نظر گرفته شدند [۳].

از آنجایی که COD میزان تخریب گونه‌های آلی را نشان می‌دهد، درصد تغییر COD در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفت. کاهش COD نشان‌دهنده میزان تخریب رنگ‌زا در پایان فرایندهای فتوکاتالیزور است. داده‌های تجربی همراه با درصد کاهش COD در جدول (۴-۱۱) نشان داده شده است. طبق آنالیز واریانس (ANOVA)، یک مدل چندجمله‌ای درجه دوم برای بیان رابطه واقعی بین پاسخ و متغیرها با مقدار کم P (3×10^{-3})، عدم تطابق غیر معنی‌دار و ضریب تعیین بالا ($R^2 = 0.9628$)، از لحاظ آماری معنی‌دار است. ANOVA برای مدل در جدول (۴-۱۳) نشان داده شده است. معادله مدل شامل جمله‌هایی از فاکتورهای کدگذاری شده است که به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$(4-15) \quad \text{COD} = 11.29A + 10.05B + 15.79C + 19.90A^2$$

$$+ 22.97B^2 + 13.80C^2 + 24.78AB + 16.75AC - 72BC$$

که A، pH، B، مقدار کاتالیزور و C زمان تابش است.

مشاهده شد که زمان واکنش بیشترین اثر را با بالاترین مقدار F ۲۸/۶۲ دارد. اثر pH و مقدار کاتالیزور بر پاسخ معنی‌دار بود. در این حالت A^2 ، B^2 ، C^2 ، AB و BC جمله‌های معنی‌دار مدل هستند.

جدول ۴-۱۳- ANOVA برای مدل درجه دوم مورد استفاده جهت آنالیز کاهش COD [۳]

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل	۱۲۶۱۳/۷۸	۹	۱۴۰۷/۵۳	۲۰/۱۲	۰/۰۰۰۳
A، pH	۱۰۱۹/۲۶	۱	۱۰۱۹/۲۶	۱۴/۶۳	۰/۰۰۶۵
B، مقدار کاتالیزور	۸۰۸/۰۲	۱	۸۰۸/۰۲	۱۱/۶۰	۰/۰۱۱۴
C، زمان	۱۹۹۳/۹۶	۱	۱۹۹۳/۹۶	۲۸/۶۲	۰/۰۰۱۱
A^2	۱۶۶۷/۴۱	۱	۱۶۶۷/۴۱	۲۳/۹۳	۰/۰۰۱۸
B^2	۲۲۲۲/۵۳	۱	۲۲۲۲/۵۳	۳۱/۹۰	۰/۰۰۰۸
C^2	۸۰۷/۸۵	۱	۸۰۷/۸۵	۱۱/۵۱	۰/۰۱۱۶
AB	۲۴۵۵/۲۰	۱	۲۴۵۵/۲۰	۳۲/۲۴	۰/۰۰۰۶
AC	۱۱۲۲/۲۵	۱	۱۱۲۲/۲۵	۱۶/۱۱	۰/۰۰۵۱
BC	۲/۱۰	۱	۲/۱۰	۰/۰۳	۰/۸۶۷۰
باقیمانده	۴۸۷/۷۲	۷	۶۹/۶۷		
عدم تطابق	۳۹۹/۹۲	۳	۱۳۳/۳۱	۶/۰۷	۰/۰۵۷۰
خطای محض	۷۰/۸۰	۴	۲۷/۹۵		
جمع تصحیحات	۱۳۱۰/۵۰	۱۶			

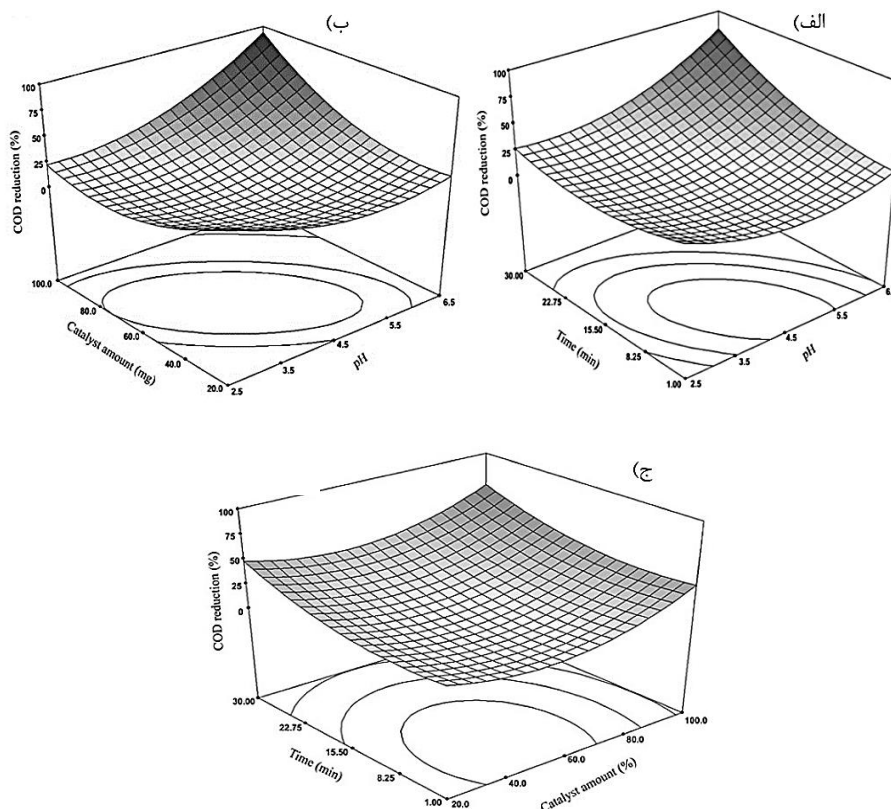
شکل (۴-۱۴-الف) سطح پاسخ سه‌بعدی برای اثر متقابل pH و مقدار کاتالیزور را بر کاهش COD نشان می‌دهد. با افزایش pH محلول، کاهش COD افزایش پیدا کرده و حداکثر کاهش در $pH=6/5$ و با استفاده از 100mg کاتالیزور به دست آمد. افزایش چشمگیری در کاهش COD با افزایش pH از ۶ به ۶/۵ وجود دارد، درحالی‌که در این حالت، ماکزیمم حذف رنگ‌زا در $pH=5$ حاصل شد. به نظر می‌رسد گونه‌های فعال اکسیژن‌دار تشکیل شده در pH پایین‌تر می‌توانند به کروموفورهای رنگ در واکنش فوتوکاتالیزوری حمله کند و به همین دلیل باعث شکستن پیوندهای مولکولی یا گروه‌های عاملی رنگ‌زا می‌شوند. مولکول‌های رنگ‌زا به قطعات کوچک می‌شکنند و در pH بالاتر در اثر نور به‌طور کامل توسط رادیکال‌های هیدروکسیل تجزیه می‌شوند که در نتیجه آن، کاهش COD در مراحل بعدی حاصل می‌شود. ماکزیمم کاهش COD با استفاده از ماکزیمم مقدار کاتالیزور به دست آمد؛ این به این دلیل است که رنگ‌زا بر سطح TiO_2 جذب شده و بنابراین سرعت تجزیه با نور با افزایش مقدار کاتالیزور افزایش پیدا می‌کند. مقدار کافی از کاتالیزور سرعت تولید جفت الکترون-حفره را برای افزایش تخریب مولکول‌های رنگ‌زا افزایش می‌دهد.

شکل (۴-۱۴-ب) اثر pH های مختلف و زمان تماس با استفاده از 60mg کاتالیزور را نشان می‌دهد. ماکزیمم کاهش COD در $pH=6/5$ و زمان 30 min به دست آمد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، ماکزیمم تخریب رنگ‌زا در زمان 15 min حاصل شد. باین‌حال زمان تابش‌دهی طولانی برای تجزیهٔ کامل مولکول‌های رنگ‌زا نیاز است که در این صورت حداکثر کاهش COD حاصل می‌شود. شکل (۴-۱۴-ج) اثر زمان‌های تماس مختلف و میزان کاتالیزور را روی کاهش COD نشان می‌دهد. طبق آنالیز واریانس اثر متقابل زمان و مقدار کاتالیزور اهمیت چندانی ندارد و معنی‌دار نیست، اما جملهٔ (BC) از مدل حذف نشده است؛ زیرا حذف آن باعث معنی‌دار شدن عدم تطابق می‌شود. ماکزیمم کاهش COD در زمان 30 min با اضافه کردن 100mg TiO_2 حاصل شد. زمان تماس طولانی‌تر و در دسترس بودن جایگاه‌های فعال بر سطح کاتالیزور منجر به تجزیهٔ کامل مولکول‌های رنگ‌زا می‌شود.

۴-۴-۳- شرایط بهینه

در نرم‌افزار RSM برای هر متغیر محدودهٔ بالا و پایین جهت به دست آوردن مقادیر بهینه وارد شد. همان‌طور که در طراحی آزمایش‌ها می‌توان ملاحظه کرد، در زمان $15/5\text{ min}$ ، $pH=6/5$ و استفاده از 100mg کاتالیزور، $92/7\%$ حذف رنگ‌زا و $92/4\%$ کاهش COD به دست آمد. با استفاده از تابع بهینه‌سازی نرم‌افزار، ماکزیمم کاهش رنگ‌زا و COD تحت شرایط بهینهٔ زمان $28/7\text{ min}$ ، $pH=6/47$ و استفاده از حداقل مقدار نانو TiO_2 ، 68mg ، به ترتیب برابر $90/9\%$ و $83/1\%$ تخمین زده شد. مقدار

تجربی واقعی برای رنگ‌زدایی ۹۰٪ با ۹٪ انحراف و ۸۵٪ با ۲/۵٪ انحراف برای کاهش COD به دست آمد.



شکل ۴-۱۴- نمودار سطح پاسخ اثر متقابل دو متغیر الف) pH و مقدار کاتالیزور ب) pH و زمان و ج) زمان و مقدار کاتالیزور بر درصد کاهش COD محلول رنگ‌زای قرمزخنی. سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت در نظر گرفته شدند [۳].

۴-۵- مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف سورفکتانت از پساب با اکسیداسیون شبه

فنتون

سورفکتانت‌ها مواد شیمیایی فعال سطحی هستند که در حجم بالایی در فرمولاسیون پاک‌کننده‌ها، شوینده‌های خانگی و محصولات مراقبت شخصی استفاده می‌شوند. همچنین از آن‌ها به‌طور گسترده‌ای در صنایع روغن، نساجی، غذا، دارو، رنگ، پلیمر، خمیر و کاغذ، الیاف، آبکاری و معدن استفاده می‌کنند. سورفکتانت‌ها بر اساس ماهیت یونی خود به چهار دسته آنیونی، کاتیونی، غیر یونی

و آمفوتریک^۱ تقسیم می‌شوند. سورفکتانت‌های آنیونی دستهٔ عمده‌ای هستند که در فرمولاسیون پاک‌کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و از این رو بیشترین سورفکتانت‌های شناسایی شده در فاضلاب‌های شهری هستند. وجود سورفکتانت‌ها در محیط‌های آبی می‌تواند اکوسیستم را به‌طور جدی تحت تأثیر قرار دهد. سمیت سورفکتانت‌ها برای موجودات مختلف مانند جلبک‌ها، بی‌مهرگان و ماهی کاملاً اثبات شده است. سورفکتانت‌ها همچنین عامل ایجاد کف و کاهش کیفیت آب هستند. این کف‌ها زیستگاه احتمالی باکتری‌های مقاوم به ضدعفونی‌کننده هستند و بنابراین هنگام ورود به آب آشامیدنی بر سلامت انسان تأثیر می‌گذارند. علاوه بر این، استفاده از آب آلوده به سورفکتانت‌ها به عنوان منبع آبیاری منجر به آلودگی آب‌های زیرزمینی، کاهش تولید خاک و ایجاد تأثیر منفی بر رشد گیاهان می‌شود. تصفیهٔ بیولوژیکی، چه هوازی و چه بی‌هوازی، فرایند تصفیهٔ مرسوم غالب برای سورفکتانت‌های تخلیه شده به بدنهٔ آبی است. باین حال، در غلظت‌های بالای سورفکتانت (بالای ۵۰ میلی گرم در لیتر)، تخریب بیولوژیکی ممکن است محدود شده و حتی انجام نشود؛ بنابراین، بررسی توانایی روش‌های تصفیهٔ پیشرفتهٔ جایگزین، مورد توجه خواهد بود.

اکسیداسیون فنتون یک فناوری اثبات شده و مؤثر برای تخریب تعداد زیادی از آلاینده‌های آلی خطرناک است. مخلوط آهن و پراکسید هیدروژن در pH به اندازهٔ کافی پایین، منجر به تشکیل عامل اکسیدکنندهٔ قوی یعنی رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که ترکیبات آلی را در مدت کوتاهی تخریب می‌کند.

علاوه بر فرایند فنتون، واکنش‌های شبه فنتون که در آن یون‌های فریک یا دیگر یون‌های فلزات واسطه استفاده می‌شود در تخریب ترکیبات آلی پساب مؤثر بوده است.

از آن جا که واکنش‌های فنتون و شبه فنتون تحت تأثیر چندین پارامتر مانند غلظت آهن و هیدروژن پراکسید قرار می‌گیرد، علاوه بر pH محیط واکنش، شرایط تصفیه برای هر مورد مشخص است و بنابراین باید با دقت بهینه شود. برای مطالعه و بهینه‌سازی این فرایندها، روش سطح پاسخ قابل استفاده است.

در مطالعهٔ حاضر، سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) به دلیل استفادهٔ گسترده در پاک‌کننده‌ها و محصولات شوینده به عنوان سورفکتانت مدل انتخاب شد. پتانسیل سیستم شبه فنتون $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ برای تخریب SDBS مورد بررسی قرار گرفت. تاکنون در مورد کاربرد سیستم $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ برای تصفیهٔ پساب حاوی SDBS گزارشی وجود ندارد. علاوه بر این، مطالعهٔ دقیقی با هدف ارزیابی پارامترهای عملیاتی دخیل در اکسیداسیون شبه فنتون SDBS با استفاده از مدل‌های ریاضی، قبلاً ارائه نشده است.

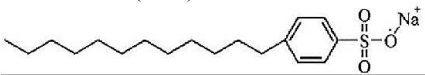
¹. Amphoteric

هدف از کار حاضر بررسی احتمال تخریب سورفاکتانت SDBS از طریق سیستم شبه فنتون $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ است. RSM برای آنالیز اثر پارامترهای عملیاتی از جمله pH، زمان اکسیداسیون، غلظت FeCl_3 و H_2O_2 بر بازده تخریب SDBS استفاده شد. در این مطالعه، کاهش COD نیز به‌منظور توضیح تخریب SDBS در فرایند شبه فنتون مطالعه شد.

۴-۵-۱- فرایند اکسیداسیون شبه فنتون و آنالیز پاسخ

سدیم دو دسیل بنزن سولفونات (SDBS) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد و بدون خالص سازی بیشتر برای تهیه پساب شبیه‌سازی شده مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی و خواص SDBS در جدول (۴-۱۴) ارائه شده است. هیدروژن پراکسید (H_2O_2 ، ۳۰٪ وزنی-وزنی) و استیک اسید از شرکت مرک خریداری شد. فریک کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، اگزالیک اسید، نمک سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و کلسیم هیدروکسید از سیگما آلدریچ تهیه شدند.

جدول ۴-۱۴- خواص شیمیایی سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) [۲۰]

فرمول و ساختار	MW (g/mol^{-1})	رنگ	نقطه ذوب	حلالیت در آب ($\text{g}/100\text{ml}$, 25°C)
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ 	۳۴۸/۴۸	زرد روشن	$> 30^\circ\text{C}$	۲۰

pH با pH متر (Aqualytic AL15، آلمان) اندازه‌گیری شد. میزان سورفاکتانت آنیونی در هر نمونه از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (Jenway 7315, UK)، بر اساس ماده فعال متیلن بلو (MBAS)^۱ در طول موج ۶۵۲ نانومتر تعیین شد. روش MBAS یک روش استاندارد برای تعیین سورفاکتانت‌های آنیونی است. این روش مبتنی بر ظهور جفت‌های یونی شامل سورفاکتانت آنیونی و رنگ کاتیونی (متیلن بلو) و انتقال آن‌ها از فاز آبی به فاز آلی (کلروفرم) است. روند آنالیز با استخراج سه‌گانه جفت‌های یونی از ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه از قبل قلیایی شده و اندازه‌گیری جذب نمونه انجام شد. درصد حذف SDBS با استفاده از معادله زیر محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف SDBS} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (۴-۱۶)$$

¹. Methylene Blue Active Substances

که C_i غلظت اولیه SDBS (mg SDBS/L) و C_f (mg SDBS/L) غلظت نهایی آن است. از روش آنالیز پتاسیم دی کرومات برای اندازه‌گیری COD مطابق روش‌های استاندارد برای بررسی آب و پساب استفاده شد. درصد کاهش COD تعیین شد.

اکسیداسیون شبه فنتون محلول SDBS با غلظت ۱۵۰ mg/L و COD ۴۵۶ mg/L به صورت ناپیوسته در ظرف ۵۰۰ میلی‌لیتری انجام گرفت. دمای واکنش برای همه آزمایش‌ها 25 ± 1 درجه سانتی‌گراد بود. پس از تنظیم pH، فریک کلرید و هیدروژن پراکسید به راکتور اضافه شد. در طول فرایند اکسیداسیون، مقدار زیادی لختهٔ کوچک در محلول مشاهده شد. به دلیل اندازهٔ کوچک لخته‌ها، ته‌نشین شدن آن آسان نبود. برای حذف سریع لخته‌ها، انعقاد شیمیایی بسیار مؤثر است. علاوه بر این، انعقاد می‌تواند غلظت آهن محلول را پس از فرایند اکسیداسیون از پساب حذف کند. پس از اتمام واکنش شبه فنتون، کلسیم هیدروکسید، $Ca(OH)_2$ ، اضافه شد و محلول به سرعت به مدت ۱ دقیقه هم زده شد. سپس، محلول NaOH ۵ مولار برای تنظیم pH به ۷-۸ اضافه شد و مقدار کمی محلول پلی الکترولیت آنیونی بر پایهٔ آکریل آمید برای لخته‌سازی اضافه شد. پس از آن، محلول به مدت ۱ ساعت بدون تحرک برای ته‌نشینی لخته‌ها نگه‌داشته شد. مایع رویی برای COD و SDBS مورد آنالیز قرار گرفت.

۴-۵-۲- طراحی آزمایش، تحلیل آماری و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

برای کاهش تعداد آزمایش‌ها و بهینه‌سازی شرایط تصفیه، از طراحی CCD، با هفت تکرار در نقطه مرکزی با ۳۱ آزمایش استفاده شد. همه آزمایش‌ها سه بار تکرار شدند. متغیرهای انتخاب‌شده برای اکسیداسیون شبه فنتون SDBS، pH، غلظت Fe^{3+} و H_2O_2 و زمان بود. محدودهٔ متغیرها و سطوح آن‌ها در جدول (۴-۱۵) نشان داده شده است. حذف SDBS و کاهش COD به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. طراحی آزمایش به کار گرفته شده در جدول (۴-۱۶) ارائه داده شده است. با بسته نرم‌افزار طراحی ویژهٔ نسخه 6.0.6 (Stat-Ease, Statistics Made Easy, Minneapolis, MN, USA)، نتایج طراحی آزمایش مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز واریانس برای بررسی این که آیا مدل‌های بسط داده شده برای توصیف داده‌های مشاهده‌شده کافی است یا خیر، انجام گرفت.

۴-۵-۳- برازش مدل و ANOVA

ماتریس طراحی متغیرها به همراه درصد حذف SDBS به دست آمده در جدول (۴-۱۶) آمده است. برازش داده‌ها به مدل رگرسیون چندجمله‌ای مرتبه دوم و متعاقباً ANOVA نشان می‌دهد که حذف SDBS از طریق اکسیداسیون شبه فنتون می‌تواند با معادلهٔ زیر به طور مناسب توصیف شود:

$$\text{SDBS حذف درصد} = 88/09 - 10/19A + 0/65B + 1/78C + 9/31D - 15/97A^2 - 7/25D^2 + 3/71AB - 1/73AC + 3/39AD + 2/89BD \quad (17-4)$$

که در آن A pH، B غلظت هیدروژن پراکسید (mM)، C غلظت Fe^{3+} (mM) و D زمان است. ANOVA برای مدل در جدول (۱۷-۴) نشان داده شده است. جمله‌های بی‌معنی از مدل حذف شده است. مقدار F مدل (۱۰۳/۱۴) با مقدار P کمتر از ۰/۰۰۱ نشانگر آن است که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. مدل هیچ عدم تطابقی را در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان نمی‌دهد. مقدار P کوچک و ضریب تعیین بسیار بالا ($R^2 = 0/9810$) نیز به‌طور رضایت‌بخشی رابطه واقعی بین پارامترها را نشان داد. R^2 پیش‌گویی شده ۹۴۴۷٪ با R^2 به‌دست‌آمده ۹۷۱۵٪ مطابقت معقولی دارد و بنابراین نشان می‌دهد که مدل می‌تواند برای بررسی نقاط در فضای طراحی مورد استفاده قرار گیرد. جدول (۱۶-۴) همچنین درصد کاهش COD را برای هر آزمایش ارائه می‌دهد. با توجه به ANOVA، یک مدل چندجمله‌ای مرتبه دوم برای نشان دادن رابطه واقعی بین پاسخ (کاهش COD) و متغیرها، با مقدار P بسیار کم ($< 0/001$) و ضریب تعیین بالا ($R^2 = 0/9744$) از نظر آماری معنی‌دار بود. این مدل همچنین هیچ عدم تطابقی را در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان نمی‌دهد. معادله مدل (بر اساس مقادیر کدگذاری شده) در زیر بیان شده است:

$$\text{COD درصد کاهش} = 68/16 - 0/91A + 1/42B + 3/32C + 8/08D - 6/04A^2 - 12/14B^2 - 7/50C^2 - 6/56D^2 - 1/84AC - 4/07AD + 6/61BC \quad (18-4)$$

که در آن A pH، B غلظت هیدروژن پراکسید (mM)، C غلظت Fe^{3+} (mM) و D زمان است.

جدول ۴-۱۵- محدوده متغیرها برای طراحی مرکب مرکزی [۲۰]

متغیر	سطوح		
	۱	۰	-۱
pH, A	۵	۴	۳
H ₂ O ₂ (mM), B	۱۴/۷۰	۸/۸۲	۲/۹۵
Fe ³⁺ (mM), C	۵/۵۰	۳/۷۸	۱/۸۵
D, زمان (دقیقه)	۱۰۰	۶۰	۲۰

جدول ۴-۱۶- ترکیب آزمایش‌های مختلف CCD و پاسخ‌ها برای فرایند اکسیداسیون شبه فنتون [۲۰]

شماره آزمایش	متغیرها				حذف SDBS (%)	کاهش COD (%)
	pH	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ³⁺ (mM)	زمان (دقیقه)		
۱	۰	۰	۰	۰	۹۰/۴۶	۷۰/۶۶
۲	۱	-۱	-۱	-۱	۴۰/۳۷	۳۵/۲۶
۳	۱	۱	۱	۱	۷۵/۱۴	۴۵/۴۱
۴	۰	۰	۰	۰	۸۹/۵۹	۷۳/۴۸
۵	۰	۰	۰	۰	۸۷/۲۹	۷۴/۲۲
۶	-۱	۱	۱	-۱	۶۵/۱۸	۴۰/۱۵
۷	-۱	-۱	-۱	-۱	۷۷/۸۵	۲۵/۳۹
۸	۰	۰	۰	۰	۸۸/۱۷	۷۰/۰۶
۹	-۱	۱	-۱	-۱	۶۰/۳۵	۱۶/۵۴
۱۰	۱	۱	-۱	-۱	۴۵/۱۲	۲۵/۲۵
۱۱	۰	۰	۱	۰	۹۰/۲۰	۶۵/۶۳
۱۲	-۱	-۱	۱	-۱	۷۹/۱۹	۲۰/۳۷
۱۳	-۱	۱	-۱	۱	۷۳/۱۵	۴۰/۴۳
۱۴	۱	۱	-۱	۱	۷۳/۲۵	۳۰/۵۸
۱۵	۱	۱	۱	-۱	۴۳/۲۸	۴۰/۳۵
۱۶	۰	۱	۰	۰	۸۴/۱۷	۵۵/۳۰
۱۷	-۱	-۱	-۱	۱	۸۰/۴۱	۴۸/۴۹
۱۸	۱	۰	۰	۰	۶۰/۷۸	۶۰/۲۳
۱۹	۱	-۱	۱	۱	۶۰/۷۱	۳۳/۳۰
۲۰	۰	۰	۰	۰	۹۲/۶۴	۶۸/۳۲
۲۱	۰	۰	۰	۰	۸۹/۸۱	۶۸/۱۳
۲۲	-۱	۰	۰	۰	۸۳/۴۰	۵۸/۹۱
۲۳	۰	۰	۰	۱	۹۱/۲۵	۷۰/۵۱
۲۴	۰	-۱	۰	۰	۸۳/۲۴	۵۱/۶۴
۲۵	۰	۰	۰	-۱	۷۰/۳۸	۴۷/۶۰
۲۶	۱	-۱	-۱	۱	۶۰/۴۴	۴۵/۶۰
۲۷	۰	۰	۰	۰	۸۷/۲۹	۶۷/۵۵
۲۸	-۱	-۱	۱	۱	۸۰/۳۸	۴۵/۲۵
۲۹	۰	۰	-۱	۰	۸۶/۲۰	۵۰/۶۰
۳۰	۱	-۱	۱	-۱	۴۰/۲۳	۲۵/۲۶
۳۱	-۱	۱	۱	۱	۸۸/۸۷	۶۲/۱۲

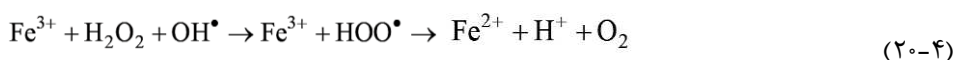
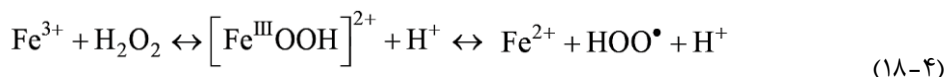
جدول ۴-۱۷- آنالیز واریانس برای مدل‌های مرتبه دوم مورد استفاده جهت فرایند اکسیداسیون شبه فنتون [۲۰]

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار <i>F</i>	مقدار <i>P</i>
SDBS حذف (%)					
مدل	۷۶۸۹/۶۳	۱۰	۷۶۸/۹۶	۱۰۳/۱۴	<۰/۰۰۰۱
pH, A	۱۸۶۹/۸۷	۱	۱۸۶۹/۸۷	۲۵۰/۸۰	<۰/۰۰۰۱
B, غلظت H ₂ O ₂	۷/۵۹	۱	۷/۵۹	۱/۰۲	۰/۳۲۵۰
C, غلظت Fe ³⁺	۵۷/۰۳	۱	۵۷/۰۳	۷/۶۵	۰/۰۱۱۹
D, زمان	۱۵۶۱/۴۷	۱	۱۵۶۱/۴۷	۲۰۹/۴۳	<۰/۰۰۰۱
A ²	۸۸۵/۵۶	۱	۸۸۵/۵۶	۱۱۸/۷۸	<۰/۰۰۰۱
D ²	۱۸۲/۳۹	۱	۱۸۲/۳۹	۲۴/۴۶	<۰/۰۰۰۱
AB	۲۱۹/۹۳	۱	۲۱۹/۹۳	۲۹/۵۰	<۰/۰۰۰۱
AC	۴۷/۸۹	۱	۴۷/۸۹	۶/۴۲	۰/۰۱۹۷
AD	۱۸۴/۲۸	۱	۱۸۴/۲۸	۲۴/۷۲	<۰/۰۰۰۱
BD	۱۳۳/۲۹	۱	۱۳۳/۲۹	۱۷/۸۸	۰/۰۰۰۴
باقیمانده	۱۴۹/۱۱	۲۰	۷/۴۶		
عدم تطابق	۱۲۶/۹۱	۱۴	۹/۰۷	۲/۴۵	۰/۱۳۸۵
خطای محض	۲۲/۲۰	۶	۳/۷۰		
جمع تصحیحات	۷۸۳۸/۷۴	۳۰			
COD کاهش (%)					
مدل	۸۷۷۹/۶۴	۱۱	۷۹۸/۱۵	۶۵/۶۷	<۰/۰۰۰۱
pH, A	۱۴/۹۶	۱	۱۴/۹۶	۱/۲۳	۰/۲۸۱۱
B, غلظت H ₂ O ₂	۳۶/۳۲	۱	۳۶/۳۲	۲/۹۹	۰/۱۰۰۱
C, غلظت Fe ³⁺	۱۹۸/۰۰	۱	۱۹۸/۰۰	۱۶/۲۹	۰/۰۰۰۷
D, زمان	۱۱۷۶/۴۵	۱	۱۱۷۶/۴۵	۹۶/۷۹	<۰/۰۰۰۱
A ²	۹۴/۸۰	۱	۹۴/۸۰	۷/۸۰	۰/۰۱۱۶
B ²	۳۸۲/۷۲	۱	۳۸۲/۷۲	۳۷/۴۹	<۰/۰۰۰۱
C ²	۱۴۵/۹۴	۱	۱۴۵/۹۴	۱۲/۰۱	۰/۰۰۲۶
D ²	۱۱۷/۶۴	۱	۱۱۷/۶۴	۹/۱۹	۰/۰۰۶۹
AC	۵۴/۰۶	۱	۵۴/۰۶	۴/۴۵	۰/۰۴۸۴
AD	۲۶۴/۶۳	۱	۲۶۴/۶۳	۲۷/۷۷	۰/۰۰۰۲
BC	۶۹۹/۴۷	۱	۶۹۹/۴۷	۵۷/۵۵	<۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۲۳۰/۹۴	۱۹	۱۲/۱۵		
عدم تطابق	۱۸۹/۱۰	۱۳	۱۴/۵۵	۲/۰۹	۰/۱۸۷۹
خطای محض	۴۷/۸۴	۶	۶/۹۷		
جمع تصحیحات	۹۰۱۰/۵۸	۳۰			

- اثر متغیرها

معنی‌دار بودن هر جمله در مدل با فرض صفر مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به ANOVA (جدول ۳-۱۷) پارامترهای pH، زمان و غلظت Fe^{3+} در اکسیداسیون شبه‌فنتون و حذف SDBS، معنی‌دار هستند. درحالی‌که زمان و غلظت Fe^{3+} مهم‌ترین پارامترهایی هستند که بر کاهش COD تأثیر می‌گذارند.

واکنش شبه فنتون به pH بسیار حساس است و به دلیل نیاز تبدیل آهن (III) به آهن (II) به میزان آهن نیز وابسته است. مکانیسم مربوط به اکسیداسیون شبه فنتون به شرح زیر است:



بر اساس ANOVA (جدول ۴-۱۷)، اثرات متقابل AD، AC، AB و BD در اکسیداسیون شبه فنتون و حذف SDBS بامعنی است. شکل (۴-۱۵-الف) نمودار سه‌بعدی سطح پاسخ اثرات pH و غلظت H_2O_2 را بر حذف SDBS نشان می‌دهد. همان‌طور که در جدول (۴-۱۷) مشاهده می‌شود، pH مهم‌ترین پارامتری است (مقدار F = ۲۵۰/۸) که بر واکنش شبه فنتون تأثیر می‌گذارد. بیشترین حذف SDBS در pH ۳/۶ و H_2O_2 ۸ میلی‌مولار به دست آمد. با افزایش غلظت H_2O_2 از ۲/۹۵ به ۱۴/۷ اثر معنی‌داری در حذف SDBS دیده نشد. در pH بهینه، با افزایش غلظت H_2O_2 از ۲/۹۵ به ۸/۱۲ میلی‌مولار، حذف SDBS از ۸۶/۷ به ۹۰٪ افزایش کمی یافت و سپس کاهش بازده با افزایش غلظت H_2O_2 به ۱۴/۷ میلی‌مولار مشاهده شد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، اکسیداسیون شبه فنتون بسیار وابسته به pH است. ماهیت وابستگی به pH واکنش‌های شبه فنتون ممکن است به دلیل مهار تشکیل کمپلکس $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}_2$ در pH بسیار پایین باشد. علاوه‌براین، Fe(III) می‌تواند به‌عنوان آهن هیدروکسید در سطوح pH بالاتر رسوب کند؛ بنابراین، مقدار بهینه pH برای واکنش مناسب خواهد بود.

شکل (۴-۱۵-ب) نمودار سه‌بعدی سطح پاسخ اثر غلظت Fe^{3+} ، pH و اثر متقابل آن‌ها را بر حذف SDBS در غلظت H_2O_2 ۸/۸۲ میلی‌مولار و ۶۰ دقیقه (نقطه مرکزی طراحی آزمایش) نشان می‌دهد. حداکثر حذف SDBS (۹۳/۵٪) در pH = ۳/۶ و ۵/۵ میلی‌مولار Fe^{3+} به دست آمد. در pH بهینه (۳/۶)، حذف SDBS با افزایش دوز آهن (III) افزایش یافت. طبق واکنش ۶۵، دوز پایین Fe(III) منجر به غلظت کم کمپلکس $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$ می‌شود. با افزایش دوز آهن (III)، تشکیل کمپلکس

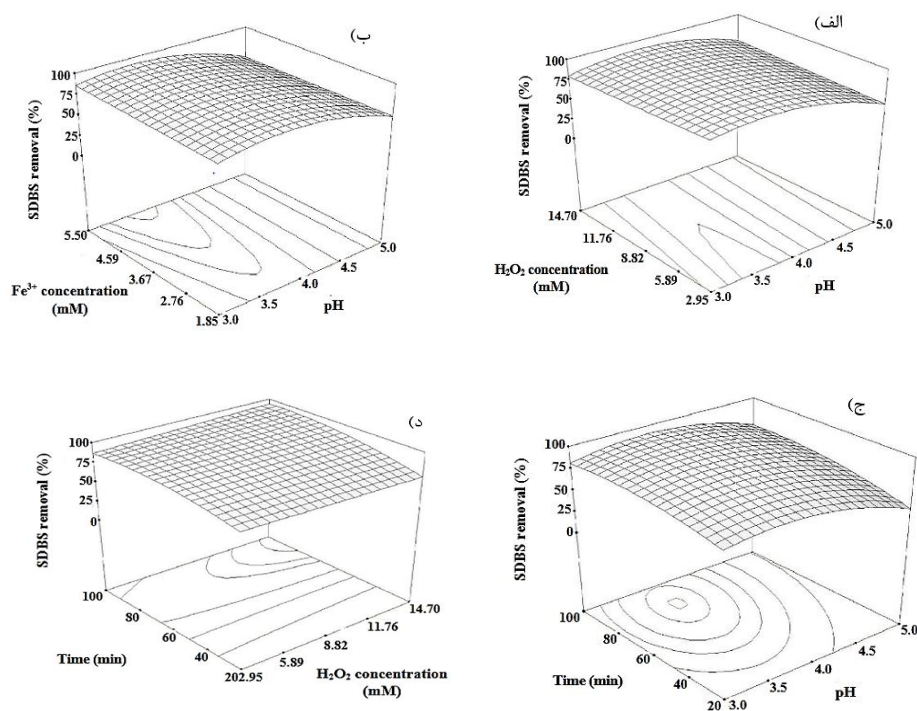
افزایش یافته و در نتیجه تشکیل آهن (II) و $\text{OH}^\bullet$ را تسريع می‌کند. علاوه‌براین، غلظت بالاتر یون Fe(III) ممکن است از نظر حذف SDBS به دلیل فرایند انعقاد مفید باشد.

شکل (۴-۱۵-ج) اثر تغییر pH و زمان واکنش را در حذف SDBS با $3/67$ میلی‌مولار Fe^{3+} و $8/82$ میلی‌مولار H_2O_2 نشان می‌دهد. یافتن زمان واکنش بهینه در فرایندهای فنتون و شبه فنتون مهم است. اگر زمان واکنش بیش‌ازحد تعادل باشد، این فرایند دیگر مقرون‌به‌صرفه نخواهد بود. نتیجه نشان داد که با طولانی شدن زمان واکنش، حذف SDBS افزایش می‌یابد. در pH بهینه، زمان تعادل در ۶۰ دقیقه به دست آمد. درصد حذف SDBS با افزایش زمان از ۲۰ به ۶۰ دقیقه از $75/7$ به $90/0$ درصد افزایش یافت. پس از زمان تعادل، حذف SDBS تغییر چندانی نکرد. زمان تعادل احتمالاً به دلیل ماهیت تجزیه‌ناپذیر محصولات جانبی اکسیداسیون است که نمی‌توانند توسط رادیکال‌های هیدروکسیل تخریب بیشتری شوند.

تأثیر تغییر زمان و غلظت H_2O_2 در شکل (۴-۱۵-د) نشان داده شده است. معرف اصلی شیمیایی فنتون / شبه فنتون H_2O_2 است؛ بنابراین، بهینه‌سازی مقدار H_2O_2 در فرایند بسیار مهم است. در $\text{pH} = 4$ (نقطه مرکزی طرح)، حذف 90% SDBS در ۶۹ دقیقه و غلظت H_2O_2 $17/6$ میلی‌مولار به دست آمد. کاهش کمی با افزایش غلظت H_2O_2 از $17/6$ به $14/7$ میلی‌مولار مشاهده شد. با افزایش غلظت H_2O_2 ، تخریب H_2O_2 افزایش می‌یابد تا غلظت بهینه H_2O_2 به دست آید. هنگامی که غلظت H_2O_2 از غلظت بهینه فراتر می‌رود، تجزیه H_2O_2 در نتیجه اثر مهار و بازسازی H_2O_2 طبق واکنش‌های زیر کاهش می‌یابد:



علاوه‌براین، به دلیل تخریب H_2O_2 و تولید گاز هیدروژن، استفاده از H_2O_2 بیش از مقدار بهینه می‌تواند باعث شناور شدن لجن آهن تولیدشده شود.

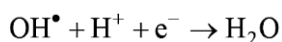


شکل ۴-۱۵- نمودار سطح پاسخ اثر متقابل پارامترهای الف) pH و غلظت H_2O_2 ، ب) pH و غلظت Fe^{3+} ، ج) pH و زمان و د) زمان و غلظت H_2O_2 بر درصد حذف SDBS. در هر حالت سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت هستند [۲۰].

با توجه به ANOVA، جملات متقابل AC، AD و BC در کاهش COD قابل توجه است. شکل (۴-۱۶-الف) اثرات pH و غلظت Fe^{3+} را بر کاهش COD نشان می‌دهد. حداکثر کاهش COD در محدوده pH ۳/۶ تا ۴/۱ و غلظت Fe^{3+} ۴/۰۷ میلی‌مولار به دست آمد. با توجه به نتایج، مقدار بهینه Fe^{3+} برای کاهش مناسب COD نیاز بود؛ باین‌حال، درصد حذف SDBS با افزایش غلظت Fe^{3+} در pH بهینه افزایش یافت. با افزایش مقدار یون‌های Fe^{3+} ، تخریب مولکول‌های سورفاکتانت آنیونی افزایش می‌یابد. باین‌حال، دوز بالای یون‌های آهن می‌تواند رادیکال‌های هیدروکسیل/هیدروپراکسیل را مطابق واکنش (۴-۲۰) از بین ببرد که باعث کاهش تخریب کامل مولکول‌های سورفاکتانت و کاهش COD می‌شود.

شکل (۴-۱۶-ب) نشان‌دهنده تأثیر تغییرات pH و زمان واکنش بر کاهش COD است. اثرات pH و زمان واکنش مشابه موارد به‌دست‌آمده برای حذف SDBS بود. حداکثر کاهش COD در pH = ۳/۶ مشاهده شد. غالب‌ترین گونه‌های آهن‌دار محلول در محدوده pH ۳ تا ۴، کمپلکس آهن

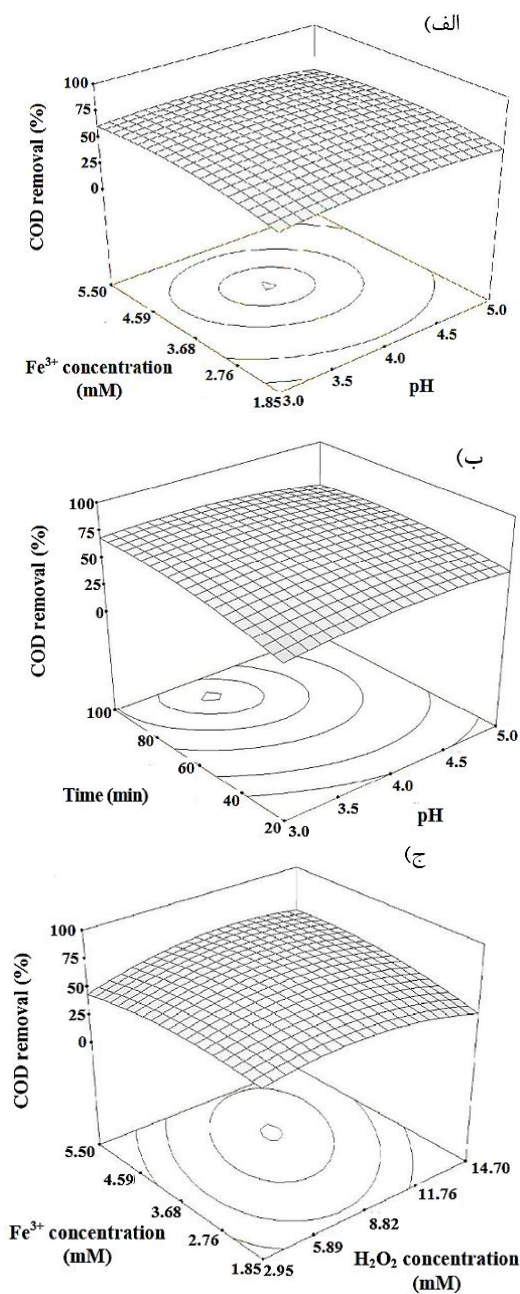
هیدراته $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ است. در pH کمتر از ۳، بازدهی این فرایند به دلیل تشکیل کمپلکس $[\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ کم است؛ زیرا کندتر از $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ با H_2O_2 واکنش می‌دهد و بنابراین رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری تولید می‌کند. علاوه بر این، در $\text{pH} < 3$ ، رادیکال‌های OH با اثرات مهارکننده H^+ طبق معادله زیر مصرف می‌شوند:



(۲۴-۴)

از سوی دیگر، اگر pH محلول بسیار زیاد باشد، آهن به شکل $\text{Fe}(\text{OH})_3$ رسوب می‌کند که بدون ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل، به صورت کاتالیزوری H_2O_2 را به اکسیژن مولکولی تجزیه می‌کند. اثر غلظت‌های Fe^{3+} و H_2O_2 بر کاهش COD در شکل (۴-۱۶-ج) ارائه شده است. برهمکنش غلظت Fe^{3+} و H_2O_2 بسیار معنی‌دار بود. حداکثر کاهش COD (۶۸/۷٪) در غلظت ۹/۵۵ میلی‌مولار H_2O_2 و غلظت ۴/۲۱ میلی‌مولار Fe^{3+} به دست آمد. تعیین مقدار بهینه آهن و هیدروژن پراکسید در فرایندهای فنتون/شبه‌فنتون بسیار مهم است؛ زیرا این معرف‌ها بر هزینه عملیات و همچنین کارایی آن تأثیر می‌گذارد. افزایش غلظت H_2O_2 منجر به افزایش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش COD می‌شود. با این حال، مقدار بیش‌ازحد H_2O_2 به دلیل اثر مهارکنندگی رادیکال هیدروکسیل و ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل، اثرات نامطلوبی بر بازده حذف دارد. مطابق واکنش ۶۷، دوز بالای Fe^{3+} بیش از مقدار بهینه می‌تواند رادیکال‌های هیدروکسیل/هیدروپراکسیل را از بین ببرد.

حداکثر کاهش SDBS و COD (به ترتیب ۹۳/۳ و ۷۰/۶ درصد) تحت شرایط تصفیه ۳/۷pH، H_2O_2 ۹/۱۶ میلی‌مولار، Fe^{3+} ۴/۷۷ میلی‌مولار و ۷۸ دقیقه پیش‌بینی شد. مقدار تجربی واقعی به دست آمده ۹۲/۵٪ با انحراف ۰/۸٪ برای حذف SDBS و ۷۷/۱٪ با انحراف ۰/۵٪ برای کاهش COD بود. طبق آزمایش‌های انجام‌شده، آزمایش شماره ۱ با شرایط تصفیه pH ۴، ۸/۸۲ میلی‌مولار H_2O_2 ، ۳/۶۷ میلی‌مولار Fe^{3+} و ۶۰ دقیقه به نظر می‌رسد شرایط بهینه بهتری با زمان واکنش کوتاه‌تر و حداقل مقدار H_2O_2 و Fe^{3+} داشته باشد. در این شرایط، کاهش SDBS و COD به ترتیب ۹۰/۵ و ۷۰/۷ درصد بود.



شکل ۴-۱۶- نمودار سطح پاسخ اثرات متقابل پارامترهای الف) pH و غلظت Fe^{3+} ، ب) pH و زمان و ج) غلظت Fe^{3+} و H_2O_2 بر درصد کاهش COD. سایر متغیرها در نقطه مرکزی ثابت هستند [۲۰].

در این مطالعه، روش سطح پاسخ و طراحی مرکب مرکزی به‌طور مؤثر برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی تخریب سدیم دودسیل بنزن سولفونات با فرایند شبه فنتون با استفاده از سیستم $\text{FeCl}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ استفاده شد. نتیجه ANOVA نشان داد که مدل بسط داده شده، معنی‌دار است و می‌تواند برای پیش‌بینی حذف SDBS از شرایط آزمایش اولیه مورد استفاده قرار گیرد. بیش از ۹۰ درصد SDBS در مدت ۶۰ دقیقه در pH ۴/۰ و نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ۲/۴ حذف شد. نتایج نشان داد که واکنش از نظر حذف SDBS به pH بسیار حساس بود و به مقدار Fe^{3+} و زمان اکسیداسیون وابسته است. بهینه‌سازی فرایند شبه فنتون، این فناوری را به گزینه‌ای مقرون‌به‌صرفه و مناسب برای تصفیه پساب‌های آلوده به سورفاکتانت تبدیل می‌کند.

۴-۶- مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند تصفیه پساب حاوی لاتکس

صنایع تولید دستکش لاستیکی حجم زیادی از پساب را با بار آلی بالا تولید می‌کند. مواد اولیه اصلی برای تولید دستکش، لاتکس لاستیکی، طبیعی (NRL) است که به دلیل محافظت عالی در برابر میکروارگانیسم‌ها و مایعات عفونی، رضایت‌بخش‌ترین ماده بوده است. NRL، سیس ۱ و ۴- پلی‌ایزوپرن، یک ماده پلیمری با وزن مولکولی بالا، مایعی سفید شیری چسبناک یا کمی مایل به زرد است. منبع تجاری عمده NRL درخت کائوچو (درخت لاستیک)، از تیره فرفونیان است. NRL به طور گسترده‌ای در محصولات مختلف مانند دستکش استفاده می‌شود. علاوه بر این، لاستیک طبیعی خشک، ماده اولیه تولید لاستیک، لوله، شیلنگ، کفش، قطعات خودرو، قطعات مهندسی، چسب، نخ برش لاستیکی و برخی از لوازم خانگی است.

پساب لاتکس، حاوی مواد معلق زیاد (لاتکس باقی‌مانده)، مواد آلی بالا و آلاینده‌های حاوی نیتروژن (N-آلی، N-NH_3)، اسیدیته بالا و بویی قوی است. پساب‌های حاوی لاتکس با روش‌های مختلف تصفیه می‌شود. سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی مانند حوضچه‌های بی‌هوازی-اختیاری، هوادهی-بی‌هوازی، هوادهی و سیستم‌های برکه یا کانال اکسیداسیون، به‌طور معمول برای تصفیه پساب لاتکس استفاده می‌شوند. روش‌های شیمیایی، مانند انعقاد-لخته‌سازی و روش‌های فیزیکی، مانند فیلتراسیون و اولترافیلتراسیون نیز برای تصفیه پساب لاستیکی طبیعی مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های معمول تصفیه بیولوژیکی دارای مشکل زمان ماند هیدرولیکی طولانی بوده و در اثر بارهای ضربه‌ای دچار صدمه می‌شوند. علاوه بر این، در روش‌های تصفیه فیزیکی مشکلات رسوب‌دهی رخ می‌دهد و اکثر فناوری‌های تصفیه شیمیایی فقط برای تصفیه اولیه مناسب هستند. در این مطالعه، یک روش تصفیه بهینه با ترکیب فرایندهای انعقاد-لخته‌سازی (CF) و اکسیداسیون فنتون (FO) معرفی شده است. لازم به ذکر است که تاکنون گزارشی از تصفیه پساب حاوی لاتکس با فرایند ترکیبی CF-FO وجود نداشته است.

از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)^۱ برای حذف آلودگی پساب با تبدیل آلاینده‌ها به محصولات کمتر سمی و زیست‌تخریب‌پذیر استفاده شده است. AOPها کارایی بالایی در حذف ترکیبات آلی نشان داده‌اند. بین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تصفیهٔ کلاسیک فنتون به دلیل مقرون‌به‌صرفه بودن و سمیت پایین معرف‌ها، مورد توجه است. این روش مزایای دیگری مانند بازدهی بالا، سادگی و ظرفیت بالا برای تصفیهٔ بسیاری از ترکیبات مختلف دارد. فرایند اکسیداسیون شامل واکنش نمک‌های Fe^{2+} با H_2O_2 برای تولید رادیکال هیدروکسیل، دومین عامل اکسیدکنندهٔ قوی پس از فلورین است. در این مورد، یون‌های Fe^{2+} به‌عنوان یک کاتالیزور برای تشکیل $^{\bullet}OH$ عمل می‌کند. کارایی واکنش فنتون عمدتاً به غلظت Fe^{2+} و H_2O_2 بستگی دارد؛ بنابراین، غلظت معرف‌های فنتون باید برای دستیابی به بهترین شرایط تصفیه، بهینه شود. برای این منظور، روش سطح پاسخ جایگزین بهتری برای روش‌های بهینه‌سازی معمولی است.

هدف از این کار بررسی اثر انعقاد-لخته‌سازی و اکسیداسیون فنتون در تصفیهٔ پساب حاوی لاتکس بود. تصفیه به‌منظور دستیابی به استانداردهای کیفی مناسب برای استفادهٔ مجدد پساب در فرایند تولید (COD کمتر از 150 میلی‌گرم بر لیتر) انجام شد. طراحی آزمایش‌ها و روش سطح پاسخ برای مطالعه و بهینه‌سازی پارامترهای کلیدی فرایندهای CF و FO استفاده شد.

۴-۶-۱- جمع‌آوری نمونه و خصوصیات آن

پساب از کارخانهٔ تولید دستکش لاستیک طبیعی واقع در استان گیلان، ایران که روزانه حدود 700 مترمکعب پساب تولید می‌کند، جمع‌آوری شد. پیش‌تصفیهٔ پساب لاتکس در کارخانه انجام شد. ذرات NRL با افزودن نیترات کلسیم منعقد شد. ذرات، شناور شده و از سطح پساب خارج شدند. نمونه‌ها از پساب پیش‌تصفیه شده در فواصل منظم جمع‌آوری شده و قبل از آزمایش در دمای $4^{\circ}C$ درجه سانتی‌گراد ذخیره می‌شوند. مشخصات نمونه در جدول (۴-۱۸) ارائه شده است.

¹. Advanced oxidation processes

جدول ۴-۱۸- ویژگی‌های پساب قبل از تصفیه با فرایند ترکیبی [۱۶]

پارامترها	مقادیر
pH	۵/۷
COD (mg l^{-1})	۶۸۸
TSS (mg l^{-1})	۱۱۴
DO (mg l^{-1})	۸۳
کدورت (FTU)	۲۵۷
رسانایی (ms)	۲/۳۸

آلوم ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)، پلی‌آلومینیم کلرید (PAC)، $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}\text{xH}_2\text{O}]_m$ ($m \leq 10$)، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، از شرکت مرک (آلمان) تهیه شد. سولفوریک اسید، NaOH ، هیدروژن پراکسید (۳۰٪ w/w) از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد. همه مواد شیمیایی به‌کار گرفته شده دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. COD با توجه به روش‌های استاندارد با روش تیتراسیون رفلکس بسته تعیین شد.

از یک pH متر دیجیتالی (HACH, HQd) برای اندازه‌گیری pH استفاده شد. کدورت به‌وسیله یک کدورت سنج (ELICO CL 52D NEPHELOMETER) اندازه‌گیری شد. مواد معلق جامد (TSS) با توجه به روش‌های استاندارد تعیین شد. از یک هدایت سنج (ELICO CM 180) برای اندازه‌گیری هدایت استفاده شد. اکسیژن محلول با آنالیزور ELICO PE 135 DO تعیین شد.

۴-۶-۲- فرایند انعقاد-لخته‌سازی (CF)

شش بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری با ۴۰۰ میلی‌لیتر پساب پر شده و در یک دستگاه جارتست (زاگ شیمی، ایران) قرار داده شد. pH نمونه‌ها با افزودن محلول رقیق‌شده H_2SO_4 یا NaOH به مقادیر مطلوب (مطابق طراحی آزمایش) تنظیم شد. سپس، سه ماده منعقدکننده متفاوت، آلوم، PAC و فریک کلرید، اضافه شد. نمونه‌ها به‌سرعت به مدت ۵ دقیقه در ۲۰۰ دور در دقیقه هم زده شدند و سپس به آرامی به مدت ۲۰ دقیقه در ۲۰ دور در دقیقه مخلوط شدند. سپس، محلول به مدت ۳۰ دقیقه برای ته‌نشینی بدون هم زدن نگه داشته شد. نمونه‌های شفاف از بالای ظروف جمع‌آوری شد و با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد تا رسوبات باقی‌مانده حذف شود.

۴-۶-۳- اکسیداسیون پیشرفته با واکنش فنتون

پس از مرحله CF، اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از معرف فنتون انجام شد. در ابتدا، ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه در یک بشر ۱۰۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به‌صورت مغناطیسی هم زده شد. pH با افزودن

H₂SO₄ به مقدار ثابت ۳ تنظیم شد. سپس، اثرات شرایط عملیاتی شامل زمان تماس، مقدار H₂O₂ و نسبت $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ بر کاهش COD مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزور (سولفات آهن) پس از تنظیم pH برای جلوگیری از رسوب آهن اضافه شد. درصد کاهش COD از معادله زیر به دست آمد:

$$COD = COD_i - COD_f / COD_i$$

(۲۵-۴)

که COD_i و COD_f به ترتیب مقدار COD قبل و بعد از فرایند CF است.

۴-۶-۴- طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

با نرم‌افزار طراحی ویژه نسخه 6.0.6 (Stat-Ease, Statistics Made Easy, Minneapolis, MN, USA)، طراحی آزمایش، آنالیز و بهینه‌سازی انجام شد. برای فرایند CF، از یک طراحی مرکب مرکزی (CCD) با دو متغیر، پنج سطح برای بهینه‌سازی دو پارامتر مستقل استفاده شد: pH اولیه (A) و مقدار منعقدکننده (B). محدوده متغیرها با آزمایش‌های اولیه به صورت مقدار منعقدکننده ۲۰۰-۸۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH ۶-۱۰ برای آلوم تعیین شد. مقدار منعقدکننده ۲۰۰-۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر و pH ۹-۱۱ برای PAC و مقدار منعقدکننده ۱۵۰-۷۵۰ میلی گرم بر لیتر و pH ۵-۸ برای فریک کلرید. CCD شامل ۴ نقطه فاکتوریال، ۴ نقطه محوری و ۲ نقطه مرکزی است. طراحی آزمایش‌ها به کار گرفته شد و درصد کاهش COD به عنوان پاسخ در جدول (۴-۱۹) ارائه شده است. آنالیز واریانس (ANOVA) برای تعیین این که آیا مدل بسط یافته از نظر آماری معنی دار است یا خیر، استفاده شده است (جدول ۴-۲۰). مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند اکسیداسیون فنتون با طرح باکس-بنکن با سه عامل مستقل، مقدار H₂O₂ (A)، $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (B) و زمان واکنش (C) انجام شد. طراحی آزمایش به کار گرفته شده و پاسخ‌های مربوطه در جدول (۴-۲۱) ارائه شده است. از ANOVA برای بررسی مطلوب بودن مدل استفاده شد.

۴-۶-۵- آنالیز آماری و بهینه‌سازی فرایند CF

طراحی CCD مورد استفاده برای آنالیز فرایند CF در جدول (۴-۲) ارائه شده است. تطبیق داده‌های تجربی با مدل رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم و به دنبال آن ANOVA نشان داد که کاهش COD توسط آلوم می‌تواند با معادله زیر به طور مناسب توصیف شود:

$$COD = 55.12 + 3.44A + 6.67B - 8.67A^2 - 15.62B^2 - 2.84AB$$

(۲۶-۴)

که A pH و B غلظت آلوم (میلی گرم بر لیتر) است.

آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل در جدول (۴-۲۰) نشان داده شده است. مقدار F مدل (۶۹/۲۷) با مقدار P کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. این مدل هیچ عدم تطابق را در سطح اطمینان ۹۵٪ نشان نمی‌دهد. ضریب تعیین بسیار بالا ($R^2 = ۰/۹۸۸۶$) نیز مطلوب بودن مدل را برای نشان دادن رابطه واقعی بین پارامترها نشان می‌دهد. معادله (۴-۲۷)، رابطه بین کاهش COD توسط PAC و پارامترهای فرایند CF را نشان می‌دهد:

$$\text{PAC با COD کاهش درصد} = +۴/۰۰۰ + ۴/۵۰A + ۵/۷۹B - ۷/۰۰A^2 - ۹/۶۱B^2 + ۷/۵۷AB$$

(۴-۲۷)

که A pH و B غلظت PAC (میلی‌گرم بر لیتر) است.

جدول ۴-۱۹- ترکیب آزمایش‌های مختلف طراحی CCD برای فرایند انعقاد-لخته‌سازی [۱۶]

شماره آزمایش	FeCl ₃ .6H ₂ O			PAC			آلوم		
	متغیر		کاهش	متغیر		کاهش	متغیر		کاهش
	منعقدکننده		COD	منعقدکننده		COD	منعقدکننده		COD
	(mg l ⁻¹)pH		(%)	(mg l ⁻¹)pH		(%)	(mg l ⁻¹)pH		(%)
۱	۶/۰	۲۰۰/۰	۱۸/۶۵	۷/۰	۲۰۰/۰	۱۸/۶۵	۵/۰	۱۵۰/۰	۲۵/۷۶
۲	۶/۰	۸۰۰/۰	۳۵/۸۷	۷/۰	۱۰۰۰/۰	۲۶/۶۵	۵/۰	۷۵۰/۰	۳۷/۵۴
۳	۵/۲	۵۰۰/۰	۳۲/۷۶	۵/۸	۶۰۰/۰	۱۷/۴۳	۴/۲	۴۵۰/۰	۲۷/۸۷
۴	۱۰/۰	۸۰۰/۰	۳۵/۶۳	۱۷/۰	۱۰۰۰/۰	۳۵/۶۵	۸/۰	۷۵۰/۰	۲۳/۵۸
۵	۸/۰	۹۲۴/۳	۳۵/۴۵	۹/۰	۱۱۰۹/۴	۲۹/۴۳	۶/۵	۸۳۲/۰	۳۲/۵۴
۶	۱۰/۸	۵۰۰/۰	۴۴/۵۲	۱۲/۲	۶۰۰/۰	۲۹/۶۹	۸/۸	۴۵۰/۰	۱۷/۶۵
۷	۸/۰	۷۵/۷	۱۴/۰۲	۹/۰	۹۰/۶	۱۳/۹۸	۶/۵	۶۷/۹	۱۵/۷۱
۸	۱۰/۰	۲۰۰/۰	۲۹/۷۶	۱۷/۰	۲۰۰/۰	۲۷/۳۸	۸/۰	۱۵۰/۰	۱۲/۵۶
۹	۸/۰	۵۰۰/۰	۵۶/۱۷	۹/۰	۶۰۰/۰	۴۷/۵۶	۶/۵	۴۵۰/۰	۴۵/۴۱
۱۰	۸/۰	۵۰۰/۰	۵۴/۰۷	۹/۰	۶۰۰/۰	۳۸/۵۴	۶/۵	۴۵۰/۰	۴۷/۵۴

آنالیز واریانس ANOVA برای مدل در جدول (۴-۲۰) ارائه شده است. مقدار P مدل (۰/۰۱۷۹) نشان می‌دهد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ بامعنی است. به علاوه، عدم تطابق مدل در ارتباط با خطای محض معنی‌دار نیست. همچنین ضریب تعیین بالا ($R^2 = ۰/۹۳۳۸$) نشان می‌دهد که مدل رگرسیون به خوبی با داده‌ها مطابقت دارد.

درصد کاهش COD با استفاده از FeCl₃ می‌تواند با معادله زیر بیان شود:

$$\text{FeCl}_3 \text{ با COD کاهش درصد} = +۴۶/۳۹ - ۳/۱۸A + ۵/۲۸B - ۱۰/۹۸A^2 - ۱۳/۰۱B^2 + ۷/۳۱AB$$

(۴-۲۸)

با توجه به ANOVA (جدول ۴-۲۰)، تنها مقدار منعقدکننده $(FeCl_3)$ اثر معنی‌داری بر کاهش COD دارد. مدل بسط داده شده با مقدار F برابر با ۱۸/۲۴ و مقدار P کمتر از ۰/۰۵ معنی‌دار است. عدم تطابق مدل (۷/۵۳) در ارتباط با خطای محض معنی‌دار نیست. احتمالی برابر با ۰/۰۳٪ وجود دارد که عدم تطابق مقدار F به دلیل نویز می‌تواند اتفاق بیفتد. همچنین R^2 بالا (۰/۹۵۸۰)، همبستگی خوبی را بین مدل پیش‌بینی‌شده و مقدار تجربی داده‌ها نشان می‌دهد.

جدول ۴-۲۰- آنالیز واریانس برای مدل‌های مورد استفاده در تصفیهٔ پساب از طریق مواد منعقدکنندهٔ مختلف [۱۶]

منبع	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
آلوم					
مدل	۱۶۲/۳۱	۵	۳۲۴/۰۶	۶۹/۲۷	۰/۰۰۰۶
A	۹۴/۵۳۹۱	۱	۹۴/۵۳۹۱	۲/۲۱	۰/۰۱۰۹
B	۳۵۶/۳۹۹	۱	۳۵۶/۳۹۹	۷۶/۱۹	۰/۰۰۰۹
A^2	۳۴۳/۴۳	۱	۳۴۳/۴۳	۷۳/۴۲	۰/۰۰۱۰
B^2	۱۱۱۵/۳۶	۱	۱۱۱۵/۳۶	۲۳۸/۴۴	۰/۰۰۰۱
AB	۳۲/۲۰۵۶	۱	۳۲/۲۰۵۶	۶/۸۸	۰/۰۵۸۶
خطای کل	۱۸/۷۱۱۳	۴	۴/۶۷		

Note: $R^2 = 0.9886$; p-value of LOF = 0.4283

PAC					
مدل	۸۸۲/۹۵	۵	۱۷۶/۵۹	۱۷۲۸	۰/۰۱۷۹
A	۱۸۳/۴۸	۱	۱۸۳/۴۸	۱۷۷۲	۰/۰۲۶۷
B	۲۴۲/۸۹	۱	۲۴۲/۸۹	۱۵/۵۱	۰/۰۱۷۰
A^2	۳۴۰/۵۷	۱	۳۴۰/۵۷	۲۷/۷۵	۰/۰۰۰۶
B^2	۳۰۰/۰۶	۱	۳۰۰/۰۶	۱۹/۱۶	۰/۰۱۱۹
AB	۹/۸۳	۱	۹/۸۳	۰/۶۳	۰/۴۷۲۵
خطای کل	۶۲/۶۳	۴	۱۵/۶۶		

Note: $R^2 = 0.9338$; p-value of LOF = 0.3394

$FeCl_3$					
مدل	۱۲۱۹/۸۴	۵	۲۴۳/۹۷	۱۸/۲۴	۰/۰۰۷۴
A	۸۷/۷۳	۱	۸۷/۷۳	۶/۵۶	۰/۰۶۲۶
B	۲۰۱/۸۰	۱	۲۰۱/۸۰	۱۵/۰۹	۰/۰۱۷۸
A^2	۷۴۳/۱۶	۱	۷۴۳/۱۶	۵۵/۵۶	۰/۰۰۱۷
B^2	۵۵۸/۹۵	۱	۵۵۸/۹۵	۴۱/۷۹	۰/۰۰۲۹
AB	۶/۸۶	۱	۶/۸۶	۰/۵۱	۰/۵۱۳۴
خطای کل	۵۳/۵۱	۴	۱۳/۳۸		

Note: $R^2 = 0.9580$; p-value of LOF = 0.2603

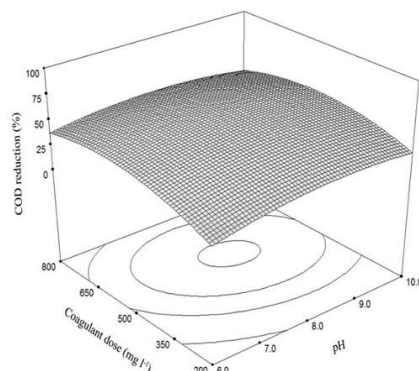
مدل‌های بسط داده شده را می‌توان برای بررسی فضای طراحی تعریف شده توسط CCD استفاده نمود. در شکل (۴-۱۷) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی نشان‌دهنده اثرات متقابل pH و مقدار منعقدکننده بر کاهش COD برای آلوم ارائه شده است. روند مشابهی برای PAC و FeCl_3 مشاهده شد.

یافتن مقدار بهینه منعقدکننده به منظور به حداقل رساندن هزینه‌ها و همچنین تشکیل حداقل میزان لجن، ضروری است. نتایج نشان می‌دهد که برای همه منعقدکننده‌های مورد بررسی، با افزایش مقدار منعقدکننده تا مقدار بهینه، کاهش COD افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر مواد منعقدکننده منجر به کاهش درصد حذف COD می‌شود. درحقیقت، مقدار ناکافی یا مصرف بیش‌ازحد منعقدکننده، منجر به عملکرد ضعیف فرایند CF می‌شود. مصرف بیش‌ازحد منعقدکننده، سبب برگشت کامل بار، تثبیت کلوئیدها و کاهش میزان ته‌نشینی می‌شود. علاوه‌براین، مصرف بیش‌ازحد منعقدکننده، منجر به تولید بیش‌ازحد لجن و نیاز به مواد شیمیایی بیشتر برای کنترل pH و خوردگی می‌شود. از سوی دیگر، مقدار کم منعقدکننده برای خنثی کردن بار منفی سطح کلونید کافی نیست. pH اولیه پساب تأثیر قابل توجهی بر کاهش COD در فرایند CF دارد. در مقادیر مختلف pH، مقدار تشکیل یون در محلول ممکن است کمتر از حد بهینه باشد. pH پایین ممکن است اجازه ندهد که روند انعقاد ادامه یابد، درحالی‌که pH بالا می‌تواند باعث تجزیه مجدد یک ذره منعقدشده شود. اندازه ذرات منعقدشده نیز تحت تأثیر pH قرار می‌گیرد که چگالی لخته‌ها و میزان ته‌نشینی را تعیین می‌کند. pH بهینه انعقاد، نه تنها به نوع منعقدکننده بلکه به ماهیت پساب بستگی دارد. مکانیسم فرایند CF در شرایط مختلف pH متفاوت است. در pH پایین، مولکول‌های آلی محلول آنیونی با کاتیون‌های فلزی در تعامل بوده و کمپلکس‌های فلزی نامحلول را تشکیل می‌دهند، درحالی‌که در pH بالا و مقادیر زیاد منعقدکننده، مولکول‌های آلی بر لخته‌های هیدروکسید فلز جذب شده و رسوب می‌کنند.

با استفاده از تابع مطلوبیت، RSM می‌تواند ترکیب بهینه پارامترها را برای دستیابی به بیشترین درصد کاهش COD پیش‌بینی کند. حالت بهینه فرایند CF با استفاده از آلوم در شرایط ۵۶/۳۴ میلی‌گرم بر لیتر منعقدکننده و pH ۸/۴ بود. در این شرایط بهینه، حداکثر کاهش COD ۵۶/۰۶٪ تخمین زده شد. شرایط بهینه برای انعقاد توسط PAC، در pH ۹/۷ و ۷۱۸ میلی‌گرم بر لیتر منعقدکننده بود که کاهش COD ۴۷/۶۲٪ را به همراه داشت.

حداکثر کاهش COD (۴۷/۲۵٪) توسط FeCl_3 در pH ۵/۷ با استفاده از ۵۵۲/۱۵ میلی‌گرم بر لیتر منعقدکننده پیش‌بینی شد. نمک‌های آهن در شرایط اسیدی حداکثر راندمان انعقاد را دارند. اگرچه هزینه ترکیبات آهن اغلب کمتر از آلوم است، ترکیبات آهن به‌طور کلی خورنده هستند و استفاده از آن‌ها ممکن است منجر به غلظت بالای آهن محلول در پساب شود. علاوه‌براین، کلرید

آهن نسبت به آلوم دارای راندمان کمتری برای حذف جامدات معلق آلی است. این نتیجه با مطالعات آزمایش جارتست مشاهده شد. نتایج نشان داد که بیشترین درصد کاهش COD با استفاده از آلوم به‌عنوان منعقدکننده به دست آمد.



شکل ۴-۱۷- نمودار سه‌بعدی سطح پاسخ اثر متقابل پارامترهای pH و مقدار منعقدکننده بر کاهش COD در فرایند CF با استفاده از آلوم [۱۶]

۴-۶-۶- آنالیز آماری و بهینه‌سازی فرایند اکسیداسیون فنتون

به دلیل ناکافی بودن کاهش COD در مرحله CF، تصفیهٔ بیشتر پساب با استفاده از معرف فنتون انجام شد. روش مطالعهٔ سطح پاسخ با سه متغیر، سه سطح با BBD برای مطالعه و بهینه‌سازی فرایند اکسیداسیون استفاده شد. متغیرها و سطوحی که برای فرایند اکسیداسیون فنتون انتخاب شد، شامل: غلظت H_2O_2 (۱۰۰-۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر)، نسبت H_2O_2/Fe^{2+} (۵-۳) و زمان (۱۰-۱۲۰ دقیقه) بود. کاهش COD در مرحله اکسیداسیون به‌عنوان پاسخ مورد آنالیز قرار گرفت. محدوده متغیرها (غلظت H_2O_2 و نسبت H_2O_2/Fe^{2+}) بر اساس نیاز استوکیومتری پراکسید هیدروژن برای کاهش COD انتخاب شد. BBD مورد استفاده در جدول (۴-۲۱) ارائه شده است.

برازش داده‌ها با مدل رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم و به دنبال آن ANOVA نشان داد که کاهش COD با فرایند FO می‌تواند به‌طور مناسب با معادلهٔ زیر توصیف شود:

$$\text{COD کاهش} = +72/55 + 1/24A + 13/83B + 6/33C - 29/16A^2 - 16/86B^2 - 16/36C^2 + 385AB + 1/778AC - 2/27BC \quad (4-29)$$

که A غلظت هیدروژن پراکسید، B نسبت H_2O_2/Fe^{2+} و C زمان است.

آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل در جدول (۴-۲۲) ارائه شده است. مقدار F مدل (۴۴/۶۲) با مقدار P کمتر از ۰/۵٪ نشان می‌دهد که این مدل از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. عدم تطابق مدل (۰/۸۴۵٪) نسبت به خطای محض معنی‌دار نیست. همچنین ضریب تعیین بسیار بالا ($R^2 = ۰/۹۸۷۷$) نشانگر تطابق خوبی بین مدل پیش‌بینی‌شده و مقادیر تجربی است.

جدول ۴-۲۱- ترکیب آزمایش‌های مختلف طراحی BBD برای فرایند اکسیداسیون فنتون [۱۶]

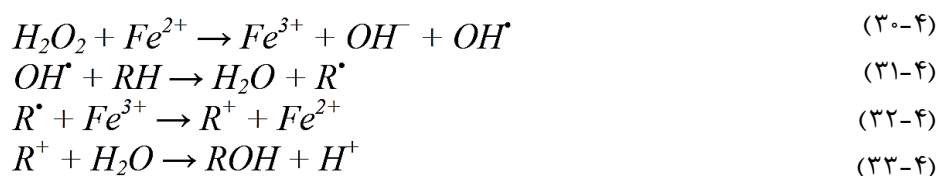
شماره آزمایش	پارامتر		درصد کاهش COD	
	$[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	$[H_2O_2] (mg\ l^{-1})$	مقدار پیش‌بینی‌شده مقدار واقعی	مقدار پیش‌بینی‌شده مقدار واقعی
۱	۱۰۵۰	۰/۵	۲۲/۲۵	۱۸/۸۹
۲	۱۰۰	۳	۲۳/۶۵	۲۴/۷۳
۳	۱۰۵۰	۳	۴۸/۵۴	۴۷/۱۰
۴	۱۰۵۰	۱/۷۵	۷۲/۳۸	۷۲/۵۵
۵	۱۰۰	۱/۷۵	۱۷/۸۸	۱۲/۲۳
۶	۱۰۵۰	۱/۷۵	۷۷/۰۲	۷۲/۵۵
۷	۲۰۰۰	۱/۷۵	۲۴/۷۲	۲۹/۱۶
۸	۱۰۰	۱/۷۵	۲۵/۷۸	۲۱/۳۳
۹	۱۰۵۰	۳	۵۵/۸۷	۵۹/۲۲
۱۰	۱۰۵۰	۰/۵	۳۰/۶۶	۳۲/۰۹
۱۱	۲۰۰۰	۱/۷۵	۴۵/۷۳	۴۵/۳۸
۱۲	۲۰۰۰	۳	۵۸/۹۸	۵۵/۹۷
۱۳	۱۰۵۰	۱/۷۵	۷۴/۲۵	۷۲/۵۵
۱۴	۲۰۰۰	۰/۵	۱۸/۶۵	۱۷/۵۶
۱۵	۱۰۰	۰/۵	۴/۸۲	۷/۸۲۳

جدول ۴-۲۲- آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل مورد استفاده برای تجزیه و تحلیل فرایند اکسیداسیون فنتون [۱۶]

شماره آزمایش	جمع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار <i>F</i>	مقدار <i>P</i>
A	۸۳۹/۴۷۵	۱	۸۳۹/۴۷۵	۴۵/۶۱	۰/۰۰۱۱
B	۱۵۳/۰۷	۱	۱۵۳/۰۷	۸۳/۱۷	۰/۰۰۰۳
C	۳۲/۶۷۸	۱	۳۲/۶۷۸	۱۷/۴۲	۰/۰۰۸۷
A ²	۳۱۴/۰۴	۱	۳۱۴/۰۴	۱۷/۰۶۲	۰/۰۰۰۰
B ²	۱۰۴۹/۷۳	۱	۱۰۴۹/۷۳	۵۷/۰۳	۰/۰۰۰۶
C ²	۹۸۸/۰۹۴	۱	۹۸۸/۰۹۴	۵۲/۶۸	۰/۰۰۰۷
AB	۱۱۵/۵۶۳	۱	۱۱۵/۵۶۳	۶/۲۸	۰/۰۵۴۱
AC	۱۲/۶۳۸	۱	۱۲/۶۳۸	۰/۶۹	۰/۴۴۵۰
BC	۰/۲۹۱۶	۱	۰/۲۹۱۶	۰/۰۲	۰/۹۰۴۷
خطای کل	۹۲/۰۲۷۵	۵	۱۸/۴۰۵۵		

Note: R² = 0.9877; LOF p-value = 0.0845

واکنش فنتون دو مرحلهٔ متمایز دارد: اکسیداسیون که بر اساس تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل است و انعقاد که عمدتاً انعقاد سادهٔ آهن است. مکانیسم واکنش فنتون به شرح زیر است:



رادیکال هیدروکسیل تولیدشده به مادهٔ آلی RH حمله می‌کند. فرایند فنتون محدوده‌ای از pH را ترجیح می‌دهد که در آن به‌صورت بهینه عمل می‌کند. pH بر فعالیت اکسیدکننده و کاتالیزور، گونه‌های آهن و تخریب هیدروژن پراکسید تأثیر می‌گذارد. طبق مقالات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی در پساب، pH با مقدار ثابت ۳ تنظیم شده است.

در این مطالعه، با توجه به ANOVA، نسبت H_2O_2/Fe^{2+} نیز مهم‌ترین پارامتر در فرایند اکسیداسیون فنتون است. هم H_2O_2 و هم Fe^{2+} می‌توانند با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش نشان داده و میزان رادیکال‌های موجود را کاهش دهند؛ بنابراین، برای دستیابی به ماکزیمم مقدار کاهش COD باید نسبت بهینهٔ H_2O_2/Fe^{2+} تعیین شود. شکل (۴-۱۸) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی را برای بیان اثرات نسبت H_2O_2/Fe^{2+} و غلظت H_2O_2 بر کاهش COD پساب لاتکس نشان می‌دهد.

مشاهده می‌شود که کاهش COD با افزایش نسبت H_2O_2/Fe^{2+} به ۲/۳۱ افزایش یافت و پس از آن با افزایش بیشتر به ۳/۰۰ کاهش یافت. نسبت بهینهٔ H_2O_2/Fe^{2+} بستگی زیادی به نوع ماده آلی و بار

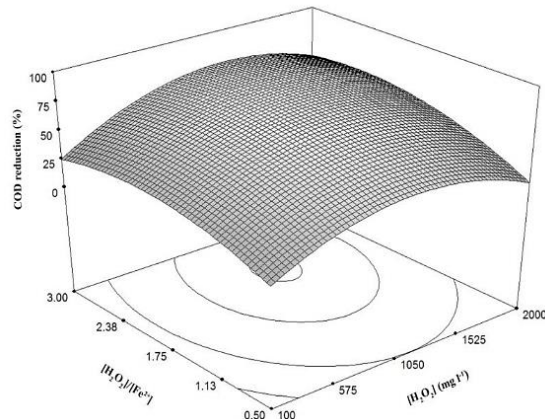
آن دارد. با افزایش غلظت H_2O_2 از ۱۰۰ به ۱۲۵۷ میلی گرم بر لیتر، کاهش COD افزایش یافته و سپس با افزایش غلظت H_2O_2 به ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر کاهش بازدهی حذف مشاهده شد. هنگامی که غلظت H_2O_2 از مقدار بهینه تجاوز می‌کند، تجزیه آن به دلیل اثر مهار و بازسازی H_2O_2 کاهش می‌یابد (معادله ۴-۳۴):



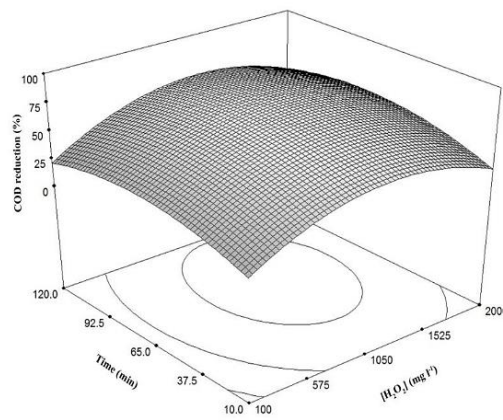
لازم به ذکر است، از آن‌جا که هزینه اصلی مربوط به معرف فنتون مقدار H_2O_2 است، بهینه‌سازی غلظت H_2O_2 در این فرایند بسیار مهم است.

تأثیر زمان و غلظت H_2O_2 در شکل (۴-۱۹) نشان داده شده است. شکل (۴-۲۰) نمودار سطح پاسخ سه‌بعدی را در مورد اثر زمان، نسبت H_2O_2/Fe^{2+} و برهمکنش آن‌ها بر کاهش COD در غلظت H_2O_2 ۱۰۵۰ میلی گرم بر لیتر نشان می‌دهد (نقطه مرکزی طراحی آزمایش). زمان واکنش یک پارامتر مهم در فرایند فنتون است. زمان واکنش بهینه برای فرایند فنتون بستگی به نوع پساب و مقدار کاتالیزور دارد. نتایج نشان داد که زمان بهینه برای ماکزیمم مقدار کاهش COD در این مرحله، ۷۶ دقیقه بود.

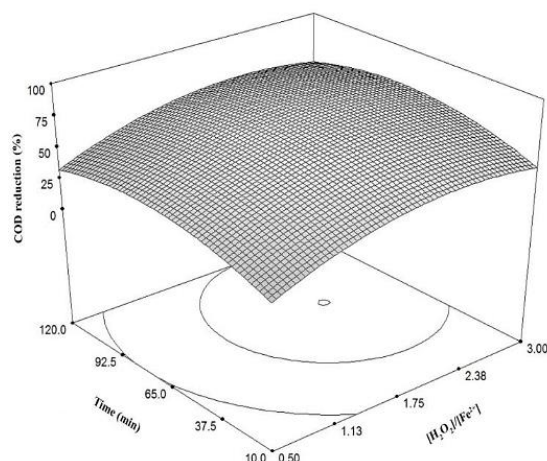
شرایط بهینه برای فرایند FO با استفاده از آنالیز تابع مطلوبیت تعیین شد. حداکثر کاهش COD (۷۷/۴۰٪) تحت شرایط تصفیه H_2O_2 ۱۲۵۴ میلی گرم بر لیتر، H_2O_2/Fe^{2+} ۲/۳۱ و ۷۶ دقیقه پیش بینی شد. مقدار تجربی به‌دست‌آمده، ۷۸/۲۶٪ با انحراف ۸۶٪ بود. با توجه به نتایج، با ترکیب فرایندهای CF و FO، کاهش COD ۹۰/۰۳٪ به دست آمد. COD نهایی پساب تصفیه‌شده پس از مرحله دوم ۶۸/۶ میلی گرم بر لیتر (کمتر از ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر) بود که آن را برای استفاده مجدد در فرایند تولید مناسب می‌کرد.



شکل ۴-۱۸- نمودار سه‌بعدی سطح پاسخ اثر متقابل پارامترهای نسبت $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ و غلظت H_2O_2 بر کاهش COD با استفاده از فرایند اکسیداسیون فنتون [۱۶]



شکل ۴-۱۹- نمودار سه‌بعدی سطح پاسخ اثر متقابل بین پارامترهای زمان و غلظت H_2O_2 بر کاهش COD با استفاده از اکسیداسیون فنتون [۱۶]



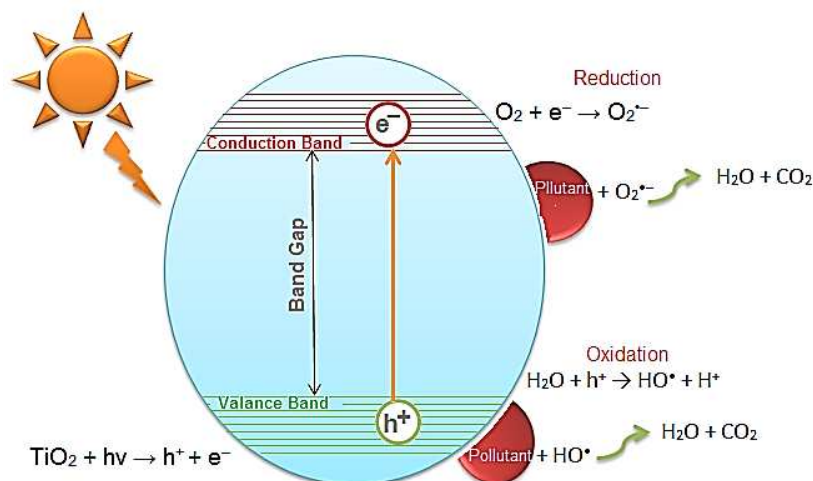
شکل ۴-۲- نمودار سه‌بعدی سطح پاسخ اثر متقابل بین پارامترهای زمان و نسبت H_2O_2/Fe^{2+} بر کاهش COD با استفاده از اکسیداسیون فنتون [۱۶]

در این مطالعه، فرایندهای انعقاد-لخته‌سازی و اکسیداسیون فنتون با موفقیت برای تصفیه پساب حاوی لاتکس به کار گرفته شد. روش سطح پاسخ به‌طور مؤثری برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی هر دو فرایند استفاده گردید. برای فرایند CF، آلوم کارآمدتر از کلرید آهن و PAC بود. تا ۵۶٪ کاهش COD در pH ۸/۴ با استفاده از ۵۶٪/۳۴ میلی‌گرم بر لیتر آلوم به دست آمد. هنگامی که انعقاد با اکسیداسیون فنتون در شرایط بهینه H_2O_2 ۱۲۵۷ میلی‌گرم بر لیتر، نسبت H_2O_2/Fe^{2+} ۲/۳۱ و ۷۶ دقیقه همراه شد، ۹۰ درصد کاهش COD به دست آمد. تکنیک تصفیه پیشنهادی، آلودگی محیطی صنعت لاستیک طبیعی را به حداقل می‌رساند و مشکلات سیستم‌های معمولی را برطرف می‌کند.

۴-۷- مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند رنگ‌زدایی فوتوکاتالیستی با استفاده از TiO_2

در سال‌های اخیر، نگرانی‌های زیست‌محیطی در مورد آلودگی و کاهش منابع آب، از عمده‌ترین چالش‌های بشر محسوب می‌شوند. رنگ‌ها یکی از بزرگ‌ترین گروه‌های آلاینده پساب‌های نساجی و سایر فرایندهای صنعتی هستند. با توجه به اثرات سوء رنگ‌های آلی بر سلامت انسان، فناوری‌های متعددی برای تصفیه پساب رنگی به کار گرفته شده است که از آن جمله می‌توان انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه زیستی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، جذب، اکسیداسیون شیمیایی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته را نام برد. اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری یکی از تکنیک‌های مؤثر و شناخته شده برای کاهش اثرات منفی آلاینده‌های محیط‌زیست محسوب می‌شود.

فرایند فوتوکاتالیزوری شامل تسریع یک واکنش شیمیایی در حضور موادی به نام فوتوکاتالیزور است که می‌توانند نور کوانتایی با طول‌موج مناسب را با توجه به ساختار نواری اوربیتال‌های خود، جذب نمایند. معمولاً نیمه‌هادی‌هایی مانند TiO_2 ، به علت شکاف نواری نازک و ساختار الکترونی متمایز (نوار هدایت اشغال نشده و نوار ظرفیت اشغال شده) به عنوان فوتوکاتالیزور انتخاب می‌شوند. در فوتوکاتالیزورهای نیمه‌هادی، الکترون‌ها از نوار ظرفیت نیمه‌هادی به کمک نوری با بالاترین تطابق انرژی با شکاف نوار، به سوی نوار هدایت برانگیخته می‌شوند که منجر به ایجاد جفت حفرهٔ مثبت (h^+) و الکترون (e^-) می‌شود (شکل ۴-۲۱). الکترون‌های نوار هدایت عوامل کاهندهٔ خوب $(+0.5)$ تا (-1.5 V) هستند، درحالی‌که حفره‌ها در نوار ظرفیت (h^+) عوامل اکسندۀ قوی $(+1.0)$ تا $(+3.5 \text{ V})$ می‌باشند. الکترون‌ها در نوار هدایت می‌توانند O_2 را به رادیکال‌های سوپراکسید $(\bullet\text{O}_2^-)$ کاهش دهند. برهمکنش $\bullet\text{O}_2^-$ با حفره‌ها در نوار ظرفیت اکسیژن یکتایی $(^1\text{O}_2)$ را تولید می‌کند. واکنش بعدی حفره‌های نوار ظرفیت با گروه‌های H_2O یا OH^- جذب‌شده روی سطح، منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل $(\bullet\text{OH})$ ، پراکسید هیدروژن (H_2O_2) و رادیکال پروتونه شدهٔ سوپر اکسید $(\text{HOO}\bullet)$ می‌شود. در طی فرایند فوتوکاتالیزوری، جفت‌های الکترون/حفره آزاد و گونه‌های اکسندۀ واکنش پذیر مانند $\text{HO}\bullet$ ، H_2O_2 و $\bullet\text{O}_2^-$ با آلاینده‌های جذب‌شده روی سطح، مانند ترکیبات معدنی و آلی واکنش می‌دهند که سرانجام منجر به تخریب آن‌ها می‌شود. فرایند فوتوکاتالیزوری اغلب در دمای اتاق انجام می‌شود و آلودگی آلی به‌طور عمده به آب (H_2O) و کربن دی‌اکسید (CO_2) تبدیل می‌شود.



شکل ۴-۲۱- مکانیسم تخریب فوتوکاتالیزوری به وسیلهٔ TiO_2 [۲۱]

دستاورد برجسته فوجیشیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ در واکنش فوتوالکتروشیمیایی شکستن مولکول آب به H_2 و O_2 ، منجر به کاربردهای گسترده نانو موادی نظیر TiO_2 به عنوان نانوفوتوکاتالیزورهای نیمه‌هادی در تصفیه محیط زیست و ذخیره و تبدیل انرژی شد. تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) یکی از نیمه‌هادی‌هایی است که به علت ویژگی‌های منحصر به فردی مانند قیمت پایین، ایمنی، پایداری بالا، عدم سمیت و توانایی اکسایش دسته وسیعی از آلاینده‌ها در دمای محیط، به عنوان فوتوکاتالیزور مورد توجه قرار گرفته است. آناتاز (چهاروجهی)، روتیل (چهاروجهی) و بروکیت (اورتورومبیک) سه چندشکلی شناخته شده TiO_2 هستند. آناتاز و بروکیت، فازهای پایدار متا (شبه پایدار) هستند و روتیل از نظر ترمودینامیکی پایدار است. فازهای آناتاز و بروکیت TiO_2 در دمای بیش از $600^\circ C$ به صورت برگشتناپذیر و گرمازا به روتیل تبدیل می‌شوند. شکل آناتاز با توجه به تحرک بالاتر جفت الکترون/حفره و تراکم بیشتر هیدروکسیل سطح، فعال‌ترین چندشکلی TiO_2 در فرایند فوتوکاتالیزوری است. در مقابل، عملکرد فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 روتیل قابل توجه نیست و فعالیت فاز بروکیت به طور کامل بررسی نشده است. تعدادی از عوامل، مانند سطح، اندازه ذرات، نسبت چندشکلی، نوع ناخالصی، غلظت نقص، روش سنتز و خلوص فاز، به شدت فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات TiO_2 را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

فعالیت کاتالیزوری TiO_2 بر اساس جذب فوتون با انرژی مناسب و ایجاد انتقال دهنده بار (حفره، h^+ و الکترون، e^-) است؛ بنابراین با توجه به شکاف نواری 3.2 eV برای ساختار آناتاز، در ناحیه نور فرابنفش طیف الکترومغناطیس ($\lambda \leq 387/5 \text{ nm}$) فعال است. ویژگی‌های TiO_2 شامل جذب نور، انتقال بار و جذب سطحی به میزان زیادی به نقص‌های ساختاری آن مربوط می‌شود که نقش مهمی را در عملکرد فوتوکاتالیزوری TiO_2 ایفا می‌کند.

در مطالعه حاضر، برای اولین بار، نانوذرات آناتاز TiO_2 بدون هیچ تغییری و با استفاده از تابش فرابنفش در رنگ‌بری پساب حاوی ماده رنگ‌زای اسیدبلو ۱۱۳ (AB113) به کار گرفته شد. افزون بر این، برای نخستین بار، روش سطح پاسخ با طراحی BBD جهت بهینه‌سازی و افزایش راندمان حذف رنگ‌زا از فتوکاتالیزور، استفاده شد. افزون بر این، اثر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر رنگ‌زدایی کارآمد رنگ‌زای کاتیونی AB113، نظیر مقدار کاتالیزور ($1\% - 6\% \text{ mg}$)، شرایط pH (۳-۸) و زمان تماس (۲-۳۰ دقیقه) برای غلظت 25 mg/L از رنگ‌زای موردنظر با استفاده از روش بهینه‌سازی سطح پاسخ مطالعه شده و شرایط بهینه به دست آمد.

۴-۷-۱-آزمایش‌های فتوکاتالیزوری و آنالیز حذف رنگ‌زا

فتوکاتالیزور مورد استفاده در این مطالعه پودر تجاری TiO_2 در ابعاد نانو و در شکل کریستالی آناتاز با درجه خلوص بیش از ۹۹٪ بوده که از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری شد. راکتور فتوشیمیایی شامل یک بشر حاوی TiO_2 معلق در محلول و رنگ‌زای AB113 بوده که در محفظه‌ای که به‌طور مداوم تهویه می‌شود، قرار می‌گیرد. مخلوط حاصل به‌وسیلهٔ همزن مغناطیسی در طول تابش هم زده شد. تابش مصنوعی از طریق یک لامپ Kr UV ۴۰۰ وات (اسرام) فراهم شد. حدود ۹۰٪ از قدرت تابش در ناحیهٔ UV-A (۳۱۵-۴۰۰ نانومتر) و حدود ۱۰ درصد در ناحیهٔ UV-B (۲۸۰-۳۱۵ نانومتر) بود. فاصله بین لامپ و راکتور ۳۰ سانتی‌متر بوده و قبل از تابش، نمونه به مدت ۵ دقیقه برای ایجاد تعادل جذب و دفع بین سطح کاتالیست و مولکول‌های رنگ‌زا هم زده شد.

رنگ‌زای AB113 به‌عنوان یک مدل برای رنگ نساجی تجاری، از شرکت مرک آلمان خریداری شد. محلول رنگ‌زا از انحلال ۲۵ mg/L از رنگ‌زای AB113 در آب مقطر آماده شد. pH محلول در محدودهٔ ۳-۸ با افزودن HCl و NaOH رقیق و با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم شد (pH متر مدل WinLab®Data Line؛ Windaus). در محدودهٔ pH انتخاب‌شده، AB113 آبی‌رنگ بوده و حداکثر جذب را در طول موج ۵۶۵ نانومتر دارد. دویست میلی‌لیتر از این محلول اولیه در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد و مقادیر مختلف کاتالیزور با توجه به طراحی سطح پاسخ تعیین‌شده که در جدول (۴-۲۳) آمده است، اضافه گردید. پس از تابش در دمای اتاق برای یک دورهٔ معینی از زمان، حذف ذرات فتوکاتالیزور به‌وسیلهٔ سانتریفوژ انجام شد. سپس، کاهش جذب محلول به‌وسیلهٔ دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل UV 2100، شیموتزو، ژاپن) در طول موج ماکزیمم AB113 (۵۶۵ nm) اندازه‌گیری شد و درصد حذف رنگ‌زا محاسبه شد.

۴-۷-۲-طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف رنگ‌زا از روش سطح پاسخ با طراحی باکس-بنکن دارای سه متغیر و سه سطح استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل مقدار کاتالیزور، شرایط pH و زمان تماس بودند که در سه سطح در محدودهٔ ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم برای کاتالیزور، ۳ تا ۸ برای pH و ۲ تا ۳۰ دقیقه برای زمان آزمایش شدند. مجموع کل آزمایش‌ها در روش طراحی باکس-بنکن، ۱۷ آزمایش است که در جدول (۴-۲۳) نشان داده شده است. از داده‌های روش طراحی باکس-بنکن جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شد.

تطبیق داده‌های تجربی به دست آمده با مدل‌های مختلف و آنالیز واریانس آن‌ها نشان می‌دهد که بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ‌زا، مدل درجه دوم با معادله زیر است:

$$\text{حذف رنگ‌زا} = +0.16 A^2 - 0.86 B^2 - 4.24 C^2 + 0.16 AB + 0.43 AC - 2.69 BC \quad (37-4)$$

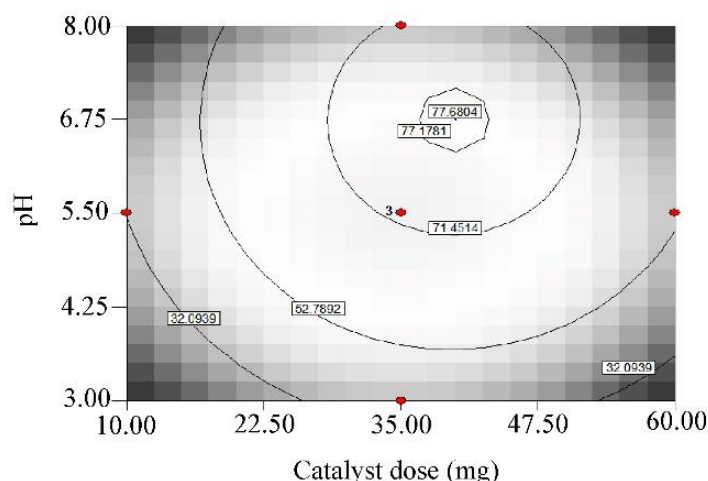
که در آن A، B و C به ترتیب مقدار کاتالیزور، pH و زمان هستند. ضریب تعیین (R^2) مدل به دست آمده ۰/۹۶۴۹ بوده و مدل در سطح اطمینان ۰/۰۵٪ معنی‌دار است ($p\text{-value} = 0.002$). نتایج حاصل از آنالیز واریانس که در جدول (۴-۲۴) ارائه شده است، نشان می‌دهد که هر سه متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی‌دار بر حذف رنگ‌زا هستند. تطابق داده‌های حذف تجربی و پیش‌گویی شده با مدل در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است.

جدول ۴-۲۳- نتایج ماتریس طراحی آزمایش‌های انجام شده برای حذف رنگ‌زا [۲۱]

شماره آزمایش	مقدار نانوکاتالیزور (میلی گرم)	pH	زمان (دقیقه)	درصد حذف رنگ‌زا
۱	۳۵/۰۰	۵/۵۰	۱۶/۰۰	۷۵/۶۵
۲	۴۹/۸۷	۶/۹۹	۷/۶۸	۵۳/۲۶
۳	۴۹/۸۷	۴/۰۱	۷/۶۸	۳۰/۷۳
۴	۲۰/۱۳	۴/۰۱	۲۴/۳۲	۵۲/۴۱
۵	۴۹/۸۷	۴/۰۱	۲۴/۳۲	۷۵/۵۶
۶	۳۵/۰۰	۳/۰۰	۱۶/۰۰	۳۳/۷۲
۷	۳۵/۰۰	۵/۵۰	۳۰/۰۰	۸۴/۶۸
۸	۲۰/۱۳	۶/۹۹	۲۴/۳۲	۶۳/۵۳
۹	۱۰/۰۰	۵/۵۰	۱۶/۰۰	۲۹/۲۴
۱۰	۲۰/۱۳	۴/۰۱	۷/۶۸	۲۶/۳۴
۱۱	۳۵/۰۰	۸/۰۰	۱۶/۰۰	۶۹/۷۰
۱۲	۲۰/۱۳	۶/۹۹	۷/۶۸	۵۱/۲۰
۱۳	۳۵/۰۰	۵/۵۰	۱۶/۰۰	۷۳/۲۰
۱۴	۶۰/۰۰	۵/۵۰	۱۶/۰۰	۴۸/۷۳
۱۵	۳۵/۰۰	۵/۵۰	۲/۰۰	۲۷/۳۳
۱۶	۴۹/۸۷	۶/۹۹	۲۴/۳۲	۹۰/۳۱
۱۷	۳۵/۰۰	۵/۵۰	۱۶/۰۰	۷۰/۴۰

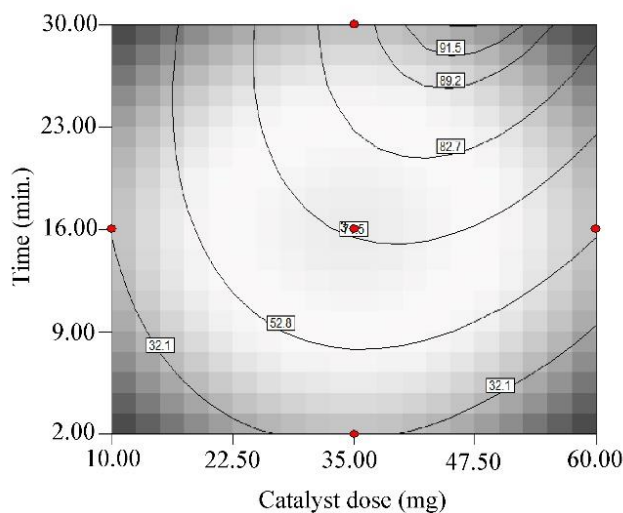
- اثر متغیرها

مقدار pH محلول واکنش معمولاً یکی از پارامترهای مهم بر حذف اکسایشی آلودگی‌های آلی محسوب می‌شود. برای اندازه‌گیری اثر مقدار نانوکاتالیزور بر میزان حذف رنگ‌زا، یکسری آزمایش‌ها بر محلول رنگی با غلظت اولیه ثابت 50 mg/L ، $\text{pH}=3$ و دمای 25°C انجام شد. همان‌طور که در شکل (۴-۲۳) مشاهده می‌شود، بر اساس نتایج حاصل در این مطالعه، با افزایش مقدار کاتالیزور به دلیل افزایش سایت‌های فعال برای تولید رادیکال‌های آزاد و انجام واکنش تخریب مولکول‌های رنگ‌زا، میزان راندمان حذف رنگ‌زا افزایش می‌یابد؛ بنابراین بیشترین مقدار حذف رنگ‌زا در بیشترین مقدار کاتالیزور قابل مشاهده است.

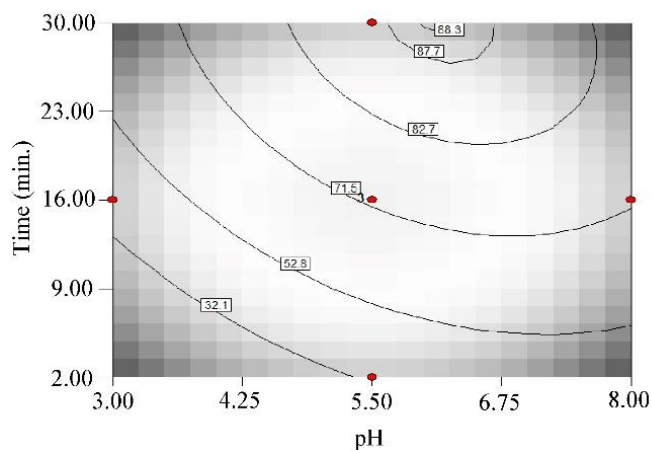


شکل ۴-۲۳- تأثیر مقدار pH و مقدار کاتالیزور بر کارایی حذف رنگ‌زا (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی mg/L ۵۰، دمای 25°C ، مقدار کاتالیزور $27.3/50 \text{ mg}$ و $\text{pH}=3$ و زمان ۲۰ دقیقه) [۲۱]

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ‌زای AB113 در شکل (۴-۲۴) به صورت نمودار کنتور اثر دو متغیر زمان و مقدار کاتالیزور نمایش داده شده است. زمان تماس یکی از مهم‌ترین فاکتورهای اثرگذار بر فرایندهای اکسیداسیون فنتون است. در این نمودار مشاهده می‌شود که بیشترین درصد حذف AB113 مربوط به زمان ۳۰ دقیقه است که به دلیل داشتن فرصت کافی برای تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد و تماس آن‌ها با مولکول‌های رنگ‌زا قابل توصیف است. نتایج حاصل از تأثیر pH بر میزان حذف AB113 در شکل (۴-۲۵) به صورت نمودار کنتور اثر دو متغیر زمان و pH نمایش داده شده است. بیشترین میزان حذف رنگ‌زا در بیشترین زمان و pH برابر ۶/۵ مشاهده می‌شود.



شکل ۴-۲۴- تأثیر زمان تماس و مقدار کاتالیزور بر کارایی حذف رنگ‌زا (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی mg/L ۵۰، دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۵، مقدار کاتالیزور mg ۲۷.۴/۵۰ pH و زمان ۲۰ دقیقه) [۲۱]



شکل ۴-۲۵- تأثیر زمان تماس و مقدار pH بر کارایی حذف رنگ‌زا (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی mg/L ۲۵، دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۵، مقدار کاتالیزور mg ۳۵) [۲۱]

بازده فوتوکاتالیزوری نانوذرات آناتاز TiO_2 برای واکنش رنگ‌بری محلول mg/L ۲۵ از رنگ‌زای AB113 در طی زمان دنبال شد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که در فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری به‌وسیلهٔ نانوذرات آناتاز TiO_2 راندمان حذف رنگ‌زا به عوامل زیادی از جمله مقدار

کاتالیزور، شرایط pH و مدت‌زمان انجام فرایند بستگی دارد. با استفاده از روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین راندمان حذف رنگ‌زا پیش‌گویی شد. این شرایط شامل زمان ۲۹/۸۷ دقیقه، مقدار کاتالیزور ۴۲/۰۰ میلی‌گرم و pH برابر ۶/۵۶ است و راندمان حذف رنگ پیش‌گویی شده توسط مدل ۹۳/۰۸ درصد است. راندمان واقعی حذف رنگ‌زا در این شرایط ۹۵/۳۰ درصد است که انحراف کمی از مقدار پیش‌گویی شده دارد. آزمایش‌های کنترلی نشان داد که در غیاب کاتالیزور، حذف فراوانی مشاهده نمی‌شود و در طی ۱۲۰ دقیقه، تنها ۲۰٪ حذف رنگ‌زا مشاهده شد. درحالی‌که در حضور نانو کاتالیزور آناتاز TiO_2 در کمتر از ۳۰ دقیقه حذف رنگ‌زا به بیش از ۹۵٪ رسید. این مشاهده تأیید می‌کند که حذف رنگ‌زا بر اساس جذب مستقیم روی سطح کاتالیزور نیست.

۴-۸-۸-۴-مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند رنگ‌زدایی فوتوکاتالیستی با نانوکامپوزیت بر

پایه TiO_2

فوتوکاتالیست گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید را برای واکنش و تخریب مواد رنگ‌زا در حضور یک نیمه‌رسانا و نور مرئی یا فرابنفش (UV)، ایجاد می‌کند. در بین انواع مختلف اکسیدهای نیمه‌رسانا، TiO_2 و ZnS به دلیل فعالیت نوری، پایداری و غیر سمی بودن، به‌طور گسترده‌ای برای تخریب مولکول‌های آلاینده آلی استفاده می‌شوند. باین‌حال، در مقایسه با TiO_2 یا ZnS به‌صورت تنها، فعالیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت ZnS/TiO_2 به دلیل اثرات هم‌افزایی کوانتومی می‌تواند تا حد زیادی بهبود یابد.

در این مطالعه، نیمه‌رسانای ZnS/TiO_2 ، در مقیاس نانومتری، با روش رسوبی شیمیایی سنتز شد. نانوکامپوزیت آماده‌شده برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌زای اسیدبلو ۱۱۳ استفاده شد. برای افزایش و بهینه‌سازی بازدهی تخریب رنگ‌زای فوتوکاتالیزور تهیه‌شده، از روش سطح پاسخ با طراحی CCRD استفاده شد.

۴-۸-۸-۱-سنتز فوتوکاتالیست ترکیبی ZnS/TiO_2

پودر نانو TiO_2 (با اندازه $< 25 \text{ nm}$) و در شکل کریستالی آناتاز^۲ با خلوص بیشتر از ۹۹٪ از سیگما آلدریج خریداری شد. اولین مرحله، شامل سنتز روی دی اتیل دی تیو کاربامات با افزودن اتیلن دی آمین (۲۰ میلی‌مول، ۷/۳۳ میلی‌لیتر) و CS_2 (۱۳/۵ میلی‌مول، ۸ میلی‌لیتر) به سوسپانسیون $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۶/۵ میلی‌مول، ۷۳۶ گرم) در ۵۰ میلی‌لیتر آب بود. پس از هم زدن مخلوط واکنش

^۱. Reactive oxygen species

^۲. Anatase

به مدت ۲ ساعت، جامد سفیدرنگی به دست آمد. در مرحلهٔ بعد، اتیلن دی آمین (۲/۵ میلی لیتر) به صورت قطره‌ای به محلول استون (۴۷/۵ میلی لیتر) از کمپلکس روی دی‌تیوکرپامات و ۱۲۵٪ گرم از نانوذرات TiO_2 اضافه شد. سوسپانسیون به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد. محصول جامد سفیدرنگ با سانتریفیوژ جمع‌آوری، با استون شسته و در دمای اتاق خشک شد.

۴-۸-۲-آزمایش‌های فوتوکاتالیز و آنالیز حذف رنگ‌زا

راکتور فتوشیمیایی یک بشر حاوی سوسپانسیون فوتوکاتالیزور و محلول ۲۵ میلی گرم بر لیتر AB113 بود که در یک محفظه با تهویهٔ مداوم قرار داشت. تابش در منطقهٔ UV-A (۳۱۵-۴۰۰ نانومتر) از یک لامپ فرابنفش ۴۰۰ وات از شرکت اسرام، انجام شد. فاصله بین منبع UV و راکتور ۳۰ سانتی‌متر بود. سوسپانسیون در طول تابش روی استیرر هم زده شد. نمونه قبل از تابش، به مدت ۵ دقیقه هم زده شده بود تا جذب و واجذب بین مولکول‌های رنگ‌زا و سطح کاتالیزور به تعادل برسد. محلول رنگ‌زا با غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر با حل کردن AB113 در آب مقطر تهیه شد. pH محلول با استفاده از pH متر در محدوده ۳/۰-۸/۰ با افزودن HCl یا NaOH رقیق شده تنظیم شد (دستگاه AZ، مدل ۸۶۵۰۲). دویست میلی لیتر محلول درون بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و مقادیر مختلف کاتالیزور (۱۰-۶۰ میلی گرم) اضافه شد. پس از تابش برای مدت‌زمانی معین (۲ تا ۳۰ دقیقه)، ذرات فوتوکاتالیست با سانتریفیوژ جدا شدند. حذف رنگ‌زا با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل UV 2100، شرکت شیمادزو، کیوتو، ژاپن) در حداکثر طول موج جذب ۵۱۸ نانومتر اندازه‌گیری شد و درصد حذف AB113 محاسبه شد.

۴-۸-۳-طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

CCRD با سه متغیر و پنج سطح برای طراحی آزمایش استفاده شد. متغیرها و محدودهٔ آن‌ها برای تخریب نوری AB113 توسط ZnS/TiO_2 ، به صورت مقدار کاتالیزور (۱۰-۶۰ میلی گرم)، pH (۳-۸) و زمان واکنش (۲ تا ۳۰ دقیقه) انتخاب شدند. درصد حذف رنگ‌زا به عنوان پاسخ تجزیه و تحلیل شد. طراحی مورد استفاده در جدول (۴-۲۵) ارائه شده است. از طراحی آزمایش‌های مشابهی برای بهینه سازی تخریب نوری AB113 توسط ZnS و TiO_2 در اندازهٔ نانو استفاده شد.

جدول ۴-۲۵- ترکیبی از آزمایش‌های مختلف CCRD و درصد تخریب نوری رنگ‌زا [۲۲]

شماره آزمایش	متغیرها			تخریب رنگ‌زا (%)
	pH	زمان (دقیقه)	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	
۱	۵/۵۰	۱۶/۰	۳۵/۰۰	۸۲/۵۹
۲	۶/۹۹	۷/۶۸	۴۹/۸۷	۵۹/۰۷
۳	۴/۰۱	۷/۶۸	۴۹/۸۷	۲۳/۳۹
۴	۴/۰۱	۲۴/۳۲	۲۰/۱۳	۵۷/۷۳
۵	۴/۰۱	۲۴/۳۲	۴۹/۸۷	۸۲/۷۶
۶	۳/۰۰	۱۶/۰	۳۵/۰۰	۳۶/۶۷
۷	۵/۵۰	۳۰/۰	۳۵/۰۰	۹۴/۱۲
۸	۶/۹۹	۲۴/۳۲	۲۰/۱۳	۷۰/۸۴
۹	۵/۵۰	۱۶/۰	۱۰/۰۰	۳۲/۴۶
۱۰	۴/۰۱	۷/۶۸	۲۰/۱۳	۲۹/۴۸
۱۱	۸/۰۰	۱۶/۰	۳۵/۰۰	۷۸/۲۵
۱۲	۶/۹۹	۷/۶۸	۶۰/۰۰	۵۷/۰۹
۱۳	۵/۵۰	۱۶/۰	۳۵/۰۰	۸۰/۰۰
۱۴	۵/۵۰	۱۶/۰	۶۰/۰۰	۵۴/۳۴
۱۵	۵/۵۰	۲/۰	۳۵/۰۰	۲۲/۲۴
۱۶	۶/۹۹	۲۴/۳۲	۴۹/۸۷	۹۹/۲۰
۱۷	۵/۵۰	۱۶/۰	۳۵/۰۰	۸۵/۲۱

برای تعیین این که آیا مدل‌های به کار گرفته شده برای توصیف داده‌های تجربی مناسب‌اند یا خیر، آنالیز واریانس مورد استفاده قرار گرفت.

بسته نرم‌افزاری طراحی ویژه نسخه 6.0.6 (Stat-Ease, Statistics Made Easy, Minneapolis, MN, USA) برای آنالیز آماری مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۸-۴- برازش مدل و آنالیز آماری

تطبیق داده‌های تجربی کدشده با مدل رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم نشان داد که تخریب نوری ZnS/TiO₂ بر AB113 را می‌توان با رابطه زیر توصیف کرد:

$$AB_{113} = +82.04 + 6.50 A + 17.92 B + 19.21 C + 8.67 D - 17.92 A^2 - 6.95 B^2 - 6.70 C^2 + 7.42 AB + 7.19 AC - 4.22 BC \quad (4-38)$$

که در آن A مقدار فوتوکاتالیزور (mg)، B pH، C زمان تابش (min) است.

ANOVA برای مدل در جدول (۴-۲۶) ارائه شده است. بر اساس نتایج، همه پارامترهای انتخاب شده تأثیر معنی‌داری بر حذف رنگ‌زا دارند. مقدار F مدل (۲۵/۱۸) با مقدار P کمتر از ۰.۰۵ (۰.۰۰۰۲) شده

نشان می‌دهد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار است. مدل هیچ عدم تطابق معنی‌داری را نشان نمی‌دهد ($F=۸/۶۳$). ضریب تعیین بالا ($R^2=۰/۹۷$) نشان می‌دهد که مدل انتخاب‌شده به‌خوبی با داده‌ها تطابق دارد؛ بنابراین، مدل می‌تواند به‌طور رضایت‌بخشی برای تجزیه و تحلیل و بهینه‌سازی فرایند به‌کار گرفته شود.

جدول ۴-۲۶- ANOVA برای مدل به‌کار گرفته‌شده جهت آنالیز تخریب رنگ‌زا [۲۲]

منبع	مجدور مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	F value	P value
مدل	۹۹۱۷/۶۹	۹	۱۱۰۷/۹۷	۲۵/۱۸	۰/۰۰۰۲
A، مقدار فتوکاتالیزور	۵۴۲/۵۴	۱	۵۴۲/۵۴	۱۲/۴۰	۰/۰۰۹۷
pH B	۱۹۳۹/۹۶	۱	۱۹۳۹/۹۶	۴۴/۳۳	۰/۰۰۰۳
C، زمان	۵۰۴۷/۲۱	۱	۵۰۴۷/۲۱	۱۱۵/۱۹	<۰/۰۰۰۱
A ²	۱۶۰۲/۳۳	۱	۱۶۰۲/۳۳	۳۶/۶۱	۰/۰۰۰۵
B ²	۵۴۴/۷۰	۱	۵۴۴/۷۰	۱۲/۴۵	۰/۰۰۹۶
C ²	۵۰۵/۵۳	۱	۵۰۵/۳۳	۱۷/۵۵	۰/۰۱۱۵
AB	۱۶/۲۵	۱	۱۶/۲۵	۰/۳۷	۰/۵۶۱۶
AC	۴۱۳/۲۸	۱	۴۱۳/۲۸	۹/۴۴	۰/۰۱۸۰
BC	۱۴۲/۳۰	۱	۱۴۲/۳۰	۳/۲۵	۰/۱۱۴۳
باقیمانده	۳۰۶/۳۴	۷	۴۳/۷۶		
عدم تطابق	۲۹۲/۷۷	۵	۵۸/۵۵	۸/۶۳	۰/۱۰۷۱
خطای خالص	۱۳/۵۷	۲	۶/۷۹		
تصحیح کل	۱۰۲۲۴/۰۲	۱۶			

- اثر متغیرها

نمودار سطح پاسخ در شکل (۴-۲۶-الف) تأثیر مقدار کاتالیزور، pH و اثرات متقابل آن‌ها بر حذف AB113 را در ۱۶ دقیقه (نقطه مرکزی طراحی) نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که درصد حذف رنگ را با افزایش سطح کاتالیزور تا ۳۹/۵ میلی‌گرم افزایش می‌یابد. پس‌از آن، تخریب رنگ‌زا کاهش می‌یابد. افزایش مقدار کاتالیزور تعداد سایت‌های فعال در سطح ZnS/TiO₂ را افزایش می‌دهد که به‌نوبهٔ خود تولید ROS^۱ (گونه‌های فعال اکسیژن) و در نتیجه، تخریب رنگ‌زا را افزایش می‌دهد. بیشتر از مقدار مشخصی از کاتالیزور (سطح اشباع)، تعداد مولکول‌های رنگ‌زای موجود برای پر کردن محل‌های فعال کاتالیزور کافی نیستند. مقدار بیش‌ازحد بهینهٔ فتوکاتالیزور منجر به تجمع ذرات و افزایش پراکندگی نور توسط ذرات کاتالیزور می‌شود.

¹. Reactive oxygen species

در فرایند فوتوکاتالیزوری ناهمگن، pH یک پارامتر مهم است که بر مکانیسم تخریب رنگ‌زا تأثیر می‌گذارد. مطابق شکل (۴-۲۶-الف)، حداکثر حذف رنگ‌زا در pH ۶/۸۲ مشاهده شد. در مقادیر pH پایین، تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل غلظت بیش‌ازحد H^+ و غلظت پایین OH^- کاهش می‌یابد. پس از مقدار pH بهینه، تخریب AB113 به دلیل دافعه بین سطح بار منفی فوتوکاتالیست و یون‌های هیدروکسید به تدریج کاهش می‌یابد. علاوه‌براین، در مقادیر pH بالاتر، رادیکال‌های اکسیدکننده به سرعت از بین می‌روند و نمی‌توانند با مولکول‌های رنگ‌زا واکنش نشان دهند.

شکل (۴-۲۶-ب) تأثیر مقادیر مختلف کاتالیزور و زمان تابش اشعه UV را بر تخریب AB113 در $pH = 5/5$ نشان می‌دهد. با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه، تخریب رنگ‌زا افزایش یافت. با افزایش زمان تابش، تعداد فوتون‌های جذب‌شده روی سطح کاتالیزور بیشتر می‌شود که باعث افزایش روند فوتوکاتالیزوری می‌گردد. مجدداً مشاهده می‌شود که با افزایش کاتالیزور تا مقدار بهینه، تخریب رنگ‌زا افزایش می‌یابد. پس‌از آن، کاهش درصد حذف مشاهده می‌شود.

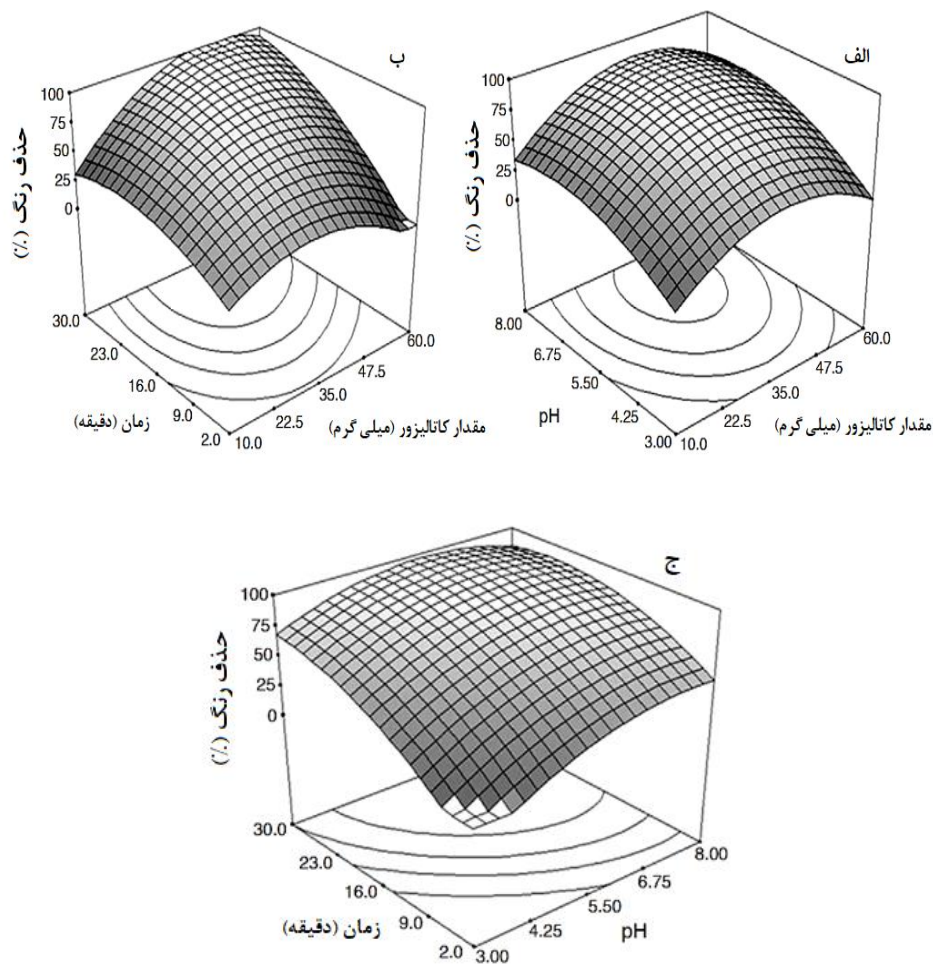
شکل (۴-۲۶-ج) نمودار سطح پاسخ را به‌عنوان تابعی از pH در مقابل زمان تابش با استفاده از ۳۵ میلی‌گرم کاتالیزور نشان می‌دهد. حداکثر درصد تخریب رنگ‌زا در $pH = 6/23$ و ۲۷ دقیقه مشاهده شد. در pH کمتر، تأثیر زمان بیشتر بود. با افزایش زمان از ۲ به ۳۰ دقیقه در $pH = 3$ ، درصد تخریب تا حدود ۷۰ درصد افزایش یافت. نتایج نشان می‌دهد که pH بهینه در محدوده ۶/۰ تا ۷/۰ است. این محدوده pH در محدوده استانداردهای تخلیه پساب است؛ بنابراین نیازی به تنظیم pH پس از فرایند تخریب نوری نخواهد بود.

– شرایط بهینه

با استفاده از نرم‌افزار تابع بهینه‌سازی RSM مقادیر بهینه پارامترها برای دست‌یابی به بیشترین درصد تخریب فلوتامید مشخص شد. حداکثر حذف رنگ‌زا (۹۹/۲٪) توسط نانوکامپوزیت ZnS/TiO_2 در شرایط تصفیه ۳۷ میلی‌گرم مقدار کاتالیزور، pH ۶/۱۸ و زمان ۲۷/۳۲ دقیقه پیش‌بینی شد. مقدار تجربی واقعی به دست آمده ۹۹٪ بود.

بهینه‌سازی تخریب نوری AB113 با TiO_2 و ZnS خالص نیز توسط RSM انجام شد. حداکثر حذف رنگ‌زا توسط TiO_2 ۹۵/۳٪ در ۲۹/۷۸ دقیقه، pH ۶/۵۶ و مقدار کاتالیزور ۴۲ میلی‌گرم بود. با استفاده از شرایط بهینه موجود برای نانوکامپوزیت ZnS/TiO_2 ، حذف رنگ‌زا ۸۹/۵٪ برای TiO_2 به دست آمد. نتایج نشان می‌دهد که با استفاده از ZnS/TiO_2 ، درصد بیشتری از حذف رنگ‌زا را می‌توان با استفاده از مقدار کمتر کاتالیزور به دست آورد. از سوی دیگر، استفاده از ZnS به‌عنوان فوتوکاتالیزور منجر به حذف ۱۷/۳٪ رنگ‌زا در شرایط بهینه ۳۰٪ دقیقه، pH ۴/۳۲ و مقدار کاتالیزور

۶۰ میلی گرم شد. مشاهده می‌شود که خواص کاتالیزوری نانوکامپوزیت تهیه‌شده ZnS/TiO_2 بیشتر شبیه به نانوذرات TiO_2 است تا نانوذرات ZnS . ترکیب TiO_2 و ZnS منجر به بهبود عملکرد فتوکاتالیزور برای رنگ‌زدایی AB113 می‌شود.



شکل ۴-۲۶- نمودار سطح پاسخ و اثر متقابل بین الف) pH و مقدار کاتالیزور ب) زمان تابش و مقدار کاتالیزور و ج) زمان تابش و pH بر درصد حذف رنگ از [۲۲]

۴-۹- مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند تصفیه پساب حاوی ماده رنگ‌زا با استفاده از نانوکاتالیزور فریت مس

تصفیه پساب‌های رنگی با استفاده از فرایندهای مبتنی بر واکنش فنتون از جمله فرایندهای اکسایش پیشرفته صورت می‌گیرد که دارای مزایای منحصربه‌فردی مانند راندمان تخریب بالا، عملکرد ساده و استفاده از مواد شیمیایی ارزان‌قیمت است. معرف فنتون (H_2O_2/Fe^{2+}) با تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر هیدروکسیل ($OH^\bullet$) باعث تخریب و حذف مواد آلی می‌شود. به‌وسیله این رادیکال‌ها، آلودگی‌های آلی تخریب و به مولکول‌های ساده‌تری مانند آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شود. به همین دلیل این روش به‌عنوان یک روش مناسب با کارایی بالا برای تخریب آلودگی‌های آلی به‌کار می‌رود. طی واکنش اکسیداسیون فنتون در یک محلول آبی، با واکنش بین یون‌های آهن و هیدروژن پراکسید، تعداد زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود. واکنش‌های انجام‌شده برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل عبارت‌اند از:



باین‌حال، روش‌های فنتون همگن دارای معایبی از جمله وجود مقدار زیادی از لجن آهن در آب هستند که حذف آن از پساب نهایی دشوار و گران است. به همین دلیل، توسعه کاتالیزورهای کارآمد و ارزان که روش تهیه ساده‌ای نیز دارند، از اهمیت زیادی برخوردار است. امروزه استفاده از روش فنتون ناهمگن با بهره‌گیری از فریت‌های مغناطیسی نظیر مگنتیت جایگزین شده با فلزاتی غیر از آهن موردتوجه قرار گرفته است. این ذرات با فعالیت پراکسیدازمانند ذاتی، باعث سرعت بخشیدن تجزیه H_2O_2 می‌شوند. آهن موجود در مگنتیت که به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کمک می‌کند، به‌صورت محلول نیست. همچنین وجود سایر فلزاتی نظیر مس سبب تقویت تجزیه هیدروژن پراکسید می‌شود.

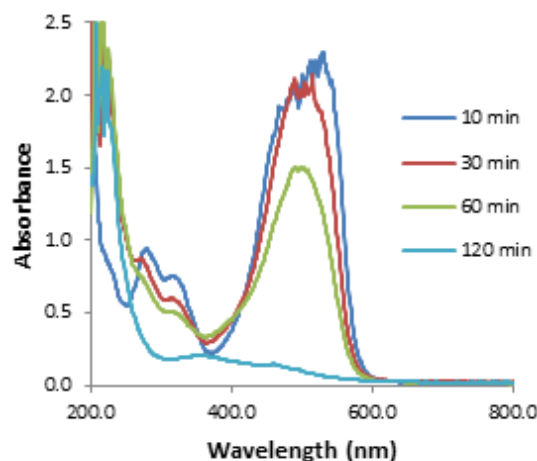
نارنجی متیل (MO) از گروه رنگ‌های آزو است که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، کاغذ و مواد شیمیایی صنعتی استفاده می‌شود. نارنجی متیل و رنگ‌های مشابه آن به دلیل سمیت و سرطان‌زا بودن، تهدیدی جدی برای سلامتی بشر و زندگی آبزیان به‌حساب می‌آیند و به علت کاربردهای گسترده و طبیعت مقاوم، به‌عنوان آلاینده مدل رنگ‌زا انتخاب شده است. اگرچه نارنجی متیل با روش‌های فیزیکی مثل انعقاد و لخته‌سازی و جذب سطحی قابل حذف است، اما در این روش‌ها این

ماده فقط از فازی به فاز دیگر انتقال می‌یابد؛ بنابراین روش‌های مؤثرتری برای حذف آن موردنیاز است.

در این مطالعه، نانو ذرات فریت مس، CuFe_2O_4 ، با روش اکسیداسیون رسوبی تهیه و با استفاده از روش‌های مختلف شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتوایکس (XRD) و طیف سنجی FT-IR شناسایی شدند. خصوصیات کاتالیزور ناهمگن CuFe_2O_4 تهیه‌شده در رنگ‌بری محلول حاوی ماده رنگ‌زای نارنجی متیل در حضور هیدروژن پراکسید مطالعه شد. اثر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر رنگ‌زدایی کارآمد نارنجی متیل، نظیر زمان تماس، غلظت هیدروژن پراکسید و مقدار کاتالیزور با استفاده از روش بهینه‌سازی سطح پاسخ موردبررسی قرار می‌گیرد.

۴-۹-۱- سنتز نانو کاتالیزور و آنالیز حذف رنگ‌زا

برای سنتز نانو کاتالیزور CuFe_2O_4 ، $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ نمک گرم نمک $2/70^\circ\text{C}$ و $1/70^\circ\text{C}$ در 80°C میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مدت یک ساعت بر روی هیتر با دمای حدود 80°C درجه قرار داده شد. سپس به آن محلول ۳ مولار NaOH اضافه شد تا pH محلول به ۱۲ برسد. پس از آن ۳ قطره اولئیک اسید به عنوان سورفاکتانت اضافه و به مدت ۳ ساعت در دمای 80°C درجه روی هیتر قرار داده شد. پس از آن با آب و سپس اتانول شست‌وشو داده شد تا pH آن خنثی شود. رسوب به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت درون آن با دمای 70°C درجه قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. سپس به مدت ۴ ساعت در کوره با دمای ۲۰۰ درجه قرار داده شد. رسوب به دست آمده، نانو کاتالیزور CuFe_2O_4 است. برای تهیه محلول 50 mg/L نارنجی متیل، ابتدا 250 mg میلی گرم پودر نارنجی متیل در 500 mL میلی لیتر آب مقطر حل و محلول 500 mg/L از نارنجی متیل آماده گردید. سپس، 10 mL میلی لیتر از محلول 500 mg/L را به حجم 100 mL میلی لیتر رسانده و به این ترتیب، محلول 50 mg/L نارنجی متیل تهیه شد. 100 mL میلی لیتر از محلول رنگی 50 mg/L نارنجی متیل در یک بشر 100 mL میلی لیتری ریخته شد. سپس با محلول رقیق HCl، pH محلول روی ۳ تنظیم شد. پس از آن، طبق طراحی آزمایش‌های روش سطح پاسخ که در جدول (۴-۱) آمده است، هر یک از شرایط موردبررسی قرار گرفت. محلول به دست آمده پس از حذف رنگ، سانتریفیوژ شد. سپس، میزان جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ماکزیمم نارنجی متیل (464 nm) مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. یک نمونه از طیف‌های اندازه‌گیری شده در شکل (۴-۲۷) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۷- تغییرات طیف UV-vis برای حذف نارنجی متیل به وسیله CuFe_2O_4 (شرایط واکنش: غلظت محلول رنگی ۵۰ mg/L، مقدار کاتالیزور ۲۷۰.۳/۵۰ mg و pH= ۲۷.۳/۵۰ و غلظت H_2O_2 برابر ۵۳/۸۴ mM) [۶]

۴-۹-۲- طراحی آزمایش، تجزیه و تحلیل و بهینه‌سازی با روش سطح پاسخ

برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف رنگ‌زا از روش سطح پاسخ با طراحی BBD دارای سه متغیر و سه سطح استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه، زمان، غلظت هیدروژن پراکسید و مقدار کاتالیزور بودند که در سه سطح در محدوده ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه برای زمان، ۹/۷۹ تا ۹۷/۹ میلی‌مولار برای غلظت هیدروژن پراکسید و ۵ تا ۵۰ میلی‌گرم برای کاتالیزور مورد آنالیز قرار گرفتند. مجموع کل آزمایش‌ها در روش طراحی باکس-بنکن، ۱۷ آزمایش است که در جدول (۴-۱) نشان داده شده است. از داده‌های روش طراحی باکس-بنکن جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم استفاده شد. بهینه‌سازی نیز با استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش Design-Expert 6.0.6 انجام گرفت.

تطبیق داده‌های تجربی به دست‌آمده که در جدول (۴-۳۷) ارائه شده است، به مدل‌های مختلف و آنالیز واریانس آن‌ها نشان می‌دهد که بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ‌زا مدل درجه دوم با معادله (۴-۴۳) است:

$$\begin{aligned} \text{درصد حذف رنگ‌زا} = & 29/99 + 20/06 A + 15/63 B - 14/78 C + 7/65 A^2 + 3/31 B^2 - 14/81 C^2 \\ & + 5/97 AB - 19/81 AC - 7/75 BC \end{aligned} \quad (4-43)$$

که در آن A، B و C به ترتیب مقدار کاتالیزور، زمان و غلظت هیدروژن پراکسید در مقادیر کدشده بین ۱- و ۱+ است. ضریب تعیین مدل به دست‌آمده ۰/۹۶۶۴ بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار است (P-value= ۰/۰۰۰۲).

جدول ۴-۲۷- نتایج ماتریکس طراحی آزمایش‌های انجام‌شده برای حذف رنگ‌زای نارنجی متیل [۶]

شماره آزمایش	غلظت هیدروژن پراکسید (میلی‌مولار)	زمان (دقیقه)	مقدار نانوکاتالیزور (میلی‌گرم)	درصد حذف رنگ‌زا
۱	۹/۷۹	۶۵	۵/۰۰	۳/۰۰
۲	۹/۷۹	۱۰	۲۷/۵۰	۷/۹۰
۳	۹/۷۹	۱۲۰	۲۷/۵۰	۴۸/۶۰
۴	۹/۷۹	۶۵	۵۰/۰۰	۸۲/۳۰
۵	۵۳/۸۴	۱۰	۵/۰۰	۷/۹۰
۶	۵۳/۸۴	۱۲۰	۵/۰۰	۳۳/۴۰
۷	۵۳/۸۴	۶۵	۲۷/۵۰	۳۲/۲۰
۸	۵۳/۸۴	۶۵	۲۷/۵۰	۳۰/۶۰
۹	۵۳/۸۴	۶۵	۲۷/۵۰	۲۴/۴۰
۱۰	۵۳/۸۴	۶۵	۲۷/۵۰	۳۵/۳۰
۱۱	۵۳/۸۴	۶۵	۲۷/۵۰	۲۷/۵۰
۱۲	۵۳/۸۴	۱۰	۵۰/۰۰	۳۶/۶۰
۱۳	۵۳/۸۴	۱۲۰	۵۰/۰۰	۸۵/۹۰
۱۴	۹۷/۹۰	۶۵	۵/۰۰	۳/۰۰
۱۵	۹۷/۹۰	۱۰	۲۷/۵۰	۳/۹۰
۱۶	۹۷/۹۰	۱۲۰	۲۷/۵۰	۱۳/۶۰
۱۷	۹۷/۹۰	۶۵	۵۰/۰۰	۳/۰۰

نتایج حاصل از آنالیز واریانس که در جدول (۴-۲۸) ارائه شده است، نشان می‌دهد که هر سه متغیر انتخاب‌شده دارای اثر معنی‌دار بر حذف رنگ‌زا هستند.

- اثر متغیرها

مقدار pH محلول واکنش معمولاً یکی از پارامترهای مهم بر حذف اکسایشی آلودگی‌های آلی محسوب می‌شود. در این مطالعه، تمام آزمایش‌ها در pH ثابت ۳ انجام شد. این مقدار بهینه، قبلاً در آزمایش‌های اولیه قبل از طراحی به‌دست‌آمده بود.

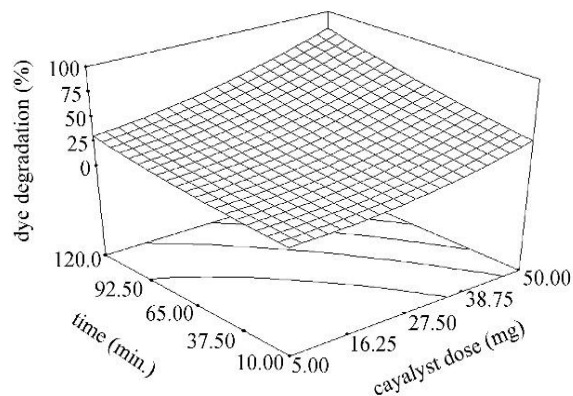
نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ‌زای نارنجی متیل در شکل (۴-۲۸) به صورت نمودار سطح پاسخ اثر دو متغیر زمان و مقدار کاتالیزور نمایش داده شده است. اثر مقدار نانوکاتالیزور بر میزان حذف رنگ‌زا، برای محلول رنگی با غلظت اولیه ثابت ۵۰ mg/L، pH=۳، غلظت H_2O_2 برابر ۵۳/۸۴ mM و دمای ۲۵ °C نیز در شکل (۴-۲۸) آمده است. بیشترین مقدار حذف رنگ‌زا در بیشترین زمان و بیشترین مقدار کاتالیزور قابل‌مشاهده است. زمان تماس یکی از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر فرایندهای اکسیداسیون فنتون است. در شکل (۴-۲۹) مشاهده می‌شود که بیشترین درصد حذف نارنجی متیل مربوط به زمان ۱۲۰ دقیقه است که به دلیل داشتن فرصت کافی برای تولید بیشتر رادیکال‌های آزاد و تماس آن‌ها با مولکول‌های رنگ‌زا قابل توصیف است. همان‌طور

که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کاتالیزور به دلیل افزایش سایت‌های فعال برای تولید رادیکال‌های آزاد و انجام واکنش تخریب مولکول‌های رنگ‌زا، میزان راندمان حذف رنگ‌زا افزایش می‌یابد.

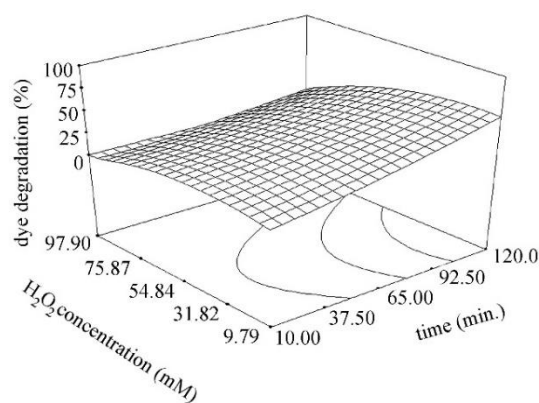
جدول ۴-۲۸- نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دوم حاصله [۶]

منبع	مجدور مربعات	درجه آزادی	متوسط مربعات	F value	P value
مدل	۱۰۰۳۳/۰۲	۹	۱۰۰۳۳/۰۲	۲۲/۳۵	۰/۰۰۰۲
A, مقدار کاتالیزور	۳۲۱۹/۳۹	۱	۳۲۱۹/۳۹	۶۴/۵۵	۰/۰۰۰۱<
B, زمان	۱۹۵۳/۷۵	۱	۱۹۵۳/۷۵	۳۹/۱۷	۰/۰۰۰۴
C, غلظت هیدروژن پراکسید	۱۷۴۸/۳۰	۱	۱۷۴۸/۳۰	۳۵/۰۵	۰/۰۰۰۶
A ²	۲۴۶/۲۳	۱	۲۴۶/۲۳	۴/۹۴	۰/۰۶۱۷
B ²	۴۶/۰۰	۱	۴۶/۰۰	۰/۹۲	۰/۳۶۸۹
C ²	۹۲۳/۲۴	۱	۹۲۳/۲۴	۱۸/۵۱	۰/۰۰۳۶
AB	۱۴۲/۶۸	۱	۱۴۲/۶۸	۲/۸۶	۰/۱۳۴۶
AC	۱۵۷۰/۳۰	۱	۱۵۷۰/۳۰	۳۷/۴۸	۰/۰۰۰۸
BC	۲۴۰/۴۱	۱	۲۴۰/۴۱	۴/۸۲	۰/۰۶۴۲
باقیمانده	۳۴۹/۱۲	۷	۴۹/۸۷		
عدم تطابق	۲۷۷/۸۴	۳	۹۲/۶۱	۵/۲۰	۰/۰۷۲۶
خطای خالص	۷۷/۲۸	۴	۱۷/۸۲		
تصحیح کل	۱۰۳۸۲/۱۴	۱۶			

نتایج حاصل از تأثیر افزایش هیدروژن پراکسید بر میزان حذف رنگ‌زای نارنجی متیل در شکل (۴-۲۹) به صورت نمودار سطح پاسخ اثر دو متغیر زمان و هیدروژن پراکسید، نمایش داده شده است. بیشترین میزان حذف رنگ‌زا در بیشترین زمان و غلظت هیدروژن پراکسید تا ۴۰ میلی‌مولار مشاهده می‌شود. مطابق شکل (۴-۲۹)، با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید بیش از میزان بهینه راندمان فرایند کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت هیدروژن پراکسید، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه شده و رادیکال‌های هیدروکسیل نیز با یکدیگر ترکیب می‌شوند؛ بنابراین حضور بیش از حد هیدروژن پراکسید مانع تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود و به این ترتیب راندمان حذف کاهش می‌یابد.



شکل ۴-۲۸- تأثیر زمان تماس و مقدار کاتالیزور بر کارایی حذف رنگ‌زا (در شرایط ثابت: مقدار کاتالیزور ۲۷/۵۰ mg و غلظت H_2O_2 برابر ۵۳/۸۴ mM) [۶]



شکل ۴-۲۹- تأثیر غلظت هیدروژن پراکسید و زمان بر کارایی حذف رنگ‌زا (در شرایط ثابت: مقدار کاتالیزور ۲۷/۵۰ mg و زمان ۶۵ min) [۶]

– بهینه‌سازی فرایند

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که در فرایند اکسیداسیون فنتون ناهمگن با نانوکاتالیزور $CuFe_2O_4$ ، راندمان حذف رنگ‌زا به عواملی از جمله غلظت هیدروژن پراکسید، مقدار کاتالیزور و مدت زمان انجام فرایند بستگی دارد. با استفاده از روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین راندمان حذف پیش‌گویی شد. این شرایط شامل زمان ۱۰۹/۲۶ دقیقه، با غلظت هیدروژن پراکسید ۲۴/۴۲ میلی‌مولار و مقدار کاتالیزور ۴۹/۸۸ میلی‌گرم است و راندمان حذف پیش‌گویی شده با مدل ۹۷/۶ درصد است.

راندمان واقعی حذف رنگ‌زا در این شرایط ۹۵/۳ درصد است که انحراف کمی از مقدار پیش‌گویی شده دارد. آزمایش‌های کنترلی نشان داد که در عدم حضور نانوکاتالیزور CuFe_2O_4 تنها ۱۴/۳۶ درصد و در عدم حضور هیدروژن پراکسید ۹/۹۹ درصد حذف رنگ‌زا حاصل می‌شود. این مشاهده تأیید می‌کند که حذف رنگ‌زا بر اساس جذب سطحی مستقیم روی CuFe_2O_4 و اکسیداسیون مستقیم به وسیله آب اکسیژنه نیست.

۴-۱۰- نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

روش سطح پاسخ یک ابزار کارآمد برای بهینه‌سازی شرایط عملیاتی است که به کمک آن می‌توان کارایی سیستم را به حداکثر رساند. همچنین، با ایجاد مدل سطح پاسخ مناسب، امکان پیش‌بینی نتایج فرایند بر اساس ترکیب مختلف سطوح پارامترها فراهم می‌شود. علاوه‌براین، این روش مقدار نسبی پارامترهای مختلف و تأثیر هر یک را بر پاسخ و نیز بر رابطه متقابل بین پارامترها ارائه می‌دهد. این ویژگی باعث استفاده وسیع از روش سطح پاسخ در مدل‌سازی انواع فرایندهای تصفیه آب و پساب، به‌ویژه در بهینه‌سازی عملکرد سیستم‌ها، گردیده است. در بسیاری از مطالعات، فرایند بهینه‌سازی بدون توجه به ملاحظات اقتصادی و هزینه‌های اجرایی انجام شده است، درحالی‌که در نظر گرفتن این عوامل به‌ویژه در بهینه‌سازی فرایندها از اهمیت بالایی برخوردار است و این مسأله به راحتی با کاربرد روش سطح پاسخ حاصل می‌شود. از سوی دیگر، روش سطح پاسخ برای تعیین ناحیه‌ای از فضای عواملی که در آن، شرایط عملیاتی لازم برآورده می‌شوند، کاربرد دارد. این موضوع به‌ویژه در سیستم‌های تصفیه آب و پساب که رعایت استانداردها و مشخصات مختلف الزامی است، اهمیت دارد.

دانش محقق از فرایند مورد مطالعه، در دستیابی به راه‌حل‌های صحیح از تحلیل روش سطح پاسخ بسیار مهم است. مطالعات نشان می‌دهد که در بسیاری از موارد بهینه‌سازی، انتخاب نادرست محدوده متغیرهای مستقل منجر به نتایج نادرست و غیرواقعی می‌شود که موجب می‌گردد شرایط بهینه خارج از ناحیه تجربی قرار گیرد. این امر ممکن است منجر به گزارش شرایط اشتباه به عنوان حالت بهینه، ازجمله بیشینه یا کمینه‌های نادرست، شود. به این ترتیب، اهمیت تصمیم‌گیری اولیه مناسب در مورد محدوده متغیرهای مستقل طی طراحی آزمایش نشان داده می‌شود.

با وجود گزارش‌های گسترده در خصوص کاربرد روش سطح پاسخ در تصفیه آب و پساب، اطلاعات کافی در مورد پیاده‌سازی این روش در مقیاس صنعتی وجود ندارد که این امر نیاز به تحقیقات بیشتر را در این زمینه ضروری می‌سازد. علاوه‌براین، لازم است که تحقیقات بیشتری برای مقایسه و ادغام روش سطح پاسخ با سایر تکنیک‌های مدل‌سازی، ازجمله هوش مصنوعی و منطق فازی، به منظور بهینه‌سازی فرایندهای مختلف تصفیه آب و پساب صورت گیرد.

فهرست منابع

1. Ahmadi, N, Chaibakhsh, N. and Zanjanchi, M.A, 2016. Use of *Descurainia sophia* L. As a natural coagulant for the treatment of dye-containing wastewater. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(4), pp.996-1001.
2. Chaibakhsh, N, Ahmadi, N. and Zanjanchi, M.A, 2014. Use of *Plantago major* L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater. *Industrial Crops and Products*, 61, pp.169-175.
3. Chaibakhsh, N, Ahmadi, N. and Zanjanchi, M.A, 2016. Optimization of photocatalytic degradation of neutral red dye using TiO_2 nanocatalyst via Box-Behnken design. *Desalination and Water Treatment*, 57(20), pp.9296-9306.
4. Chaibakhsh, N, Basri, M, Anuar, S.H.M, Rahman, M.B.A. and Rezayee, M, 2012. Optimization of enzymatic synthesis of eugenol ester using statistical approaches. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 1(3), pp.226-231.
5. Chatterjee, S, Kumar, A, Basu, S. and Dutta, S, 2012. Application of response surface methodology for methylene blue dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 181, pp.289-299.
6. Ershadi Afshar, L, Chaibakhsh, N. and Moradi-Shoeili, Z, 2017. Optimization of Fenton Advanced Oxidation Process for Decolorization of Dye-Containing Wastewater by Copper Ferrite Nanocatalyst. *Journal of Color Science and Technology*, 11(2), pp.91-98.
7. Ghafari, S, Aziz, H.A, Isa, M.H. and Zinatizadeh, A.A, 2009. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), pp.650-656.
8. Irfan, M.F, Hossain, Z, Ans, M, Al-Anzil, B.S. and Ullah, A, 2024. Implementation of statistical response surface methodology with desirability function for ion-exchange-based selective demineralization of municipal wastewater and tap water for drinking purposes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, pp.1-16.
9. Kweinor Tetteh, E, Obotey Ezugbe, E, Asante-Sackey, D, Armah, E.K. and Rathilal, S, 2021. Response surface methodology: photocatalytic degradation kinetics of basic blue 41 dye using activated carbon with TiO_2 . *Molecules*, 26(4), pp.1068-1080.
10. Liu, X, Li, X.M, Yang, Q, Yue, X, Shen, T.T, Zheng, W, Luo, K, Sun, Y.H. and Zeng, G.M, 2012. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: Optimization by response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 200, pp.39-51.
11. Mohajeri, S, Aziz, H.A, Isa, M.H, Zahed, M.A. and Adlan, M.N, 2010. Statistical optimization of process parameters for landfill leachate treatment using electro-Fenton technique. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), pp.749-758.
12. Moon, C, Singh, R, Chaganti, S.R. and Lalman, J.A, 2013. Modeling sulfate removal by inhibited mesophilic mixed anaerobic communities using a statistical approach. *Water Research*, 47(7), pp.2341-2351.
13. Myers, R.H, Montgomery, D.C. and Anderson-Cook, C.M, 2016. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. John Wiley & Sons.

14. Nair, A.T, Makwana, A.R. and Ahammed, M.M, 2014. The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review. *Water science and technology*, 69(3), pp.464-478.
 15. Obayomi, K.S, Lau, S.Y, Danquah, M.K, Zhang, J, Chiong, T, Obayomi, O.V, Meunier, L. and Rahman, M.M, 2024. A response surface methodology approach for the removal of methylene blue dye from wastewater using sustainable and cost-effective adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 184, pp.129-150.
 16. Pendashteh, A.R, Haji, F.A, Chaibakhsh, N, Yazdi, M. and Pendashteh, M, 2017. Optimized treatment of wastewater containing natural rubber latex by coagulation-flocculation process combined with Fenton oxidation. *Journal of Materials and Environmental Science*, 8, pp.4015-4023.
 17. Rasool, M.A, Tavakoli, B, Chaibakhsh, N, Pendashteh, A.R. and Mirroshandel, A.S, 2016. Use of a plant-based coagulant in coagulation–ozonation combined treatment of leachate from a waste dumping site. *Ecological Engineering*, 90, pp.431-437.
 18. Sanayei, Y, Chaibakhsh, N, Chaibakhsh, A, Pendashteh, A.R, Ismail, N. and Teng, T.T, 2014. Long-Term Prediction of Biological Wastewater Treatment Process Behavior via Wiener-Laguerre Network Model. *International Journal of Chemical Engineering*, 1, pp.248450-248457.
 19. Shamsnejati, S, Chaibakhsh, N, Pendashteh, A.R. and Hayeripour, S, 2015. Mucilaginous seed of *Ocimum basilicum* as a natural coagulant for textile wastewater treatment. *Industrial Crops and Products*, 69, pp.40-47.
 20. Taghavi, K, Purkareim, S, Pendashteh, A. and Chaibakhsh, N, 2016. Optimized Removal of Sodium Dodecylbenzenesulfonate by Fenton-Like Oxidation Using Response Surface Methodology. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 35 (4), pp. 113-124.
 21. Talebi, S, Chaibakhsh, N. and Moradi-Shoeili, Z, 2017. Application of nanoscale ZnS/TiO₂ composite for optimized photocatalytic decolorization of a textile dye. *Journal of applied research and technology*, 15(4), pp.378-385.
 22. Talebi, S, Chaibakhsh, N. and Moradi-Shoeili, Z, 2017. Optimization of photodegradation of acid blue 113 dye on anatase TiO₂ nanocatalyst using response Surface methodology. *Journal of Environmental Health Engineering*, 4(2), pp.149-160.
 23. Trinh, T.K. and Kang, L.S, 2011. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(7), pp.1126-1135.
 24. Tripathi, P, Srivastava, V.C. and Kumar, A, 2009. Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box–Behnken design. *Desalination*, 249(3), pp.1273-1279.
۲۵. میلر، ج.ن و میلر، ج.س، ۱۳۹۴. آمار و کمومتریکس برای شیمی تجزیه. ترجمه: گلایی، س.م. انتشارات دانشگاه تبریز.
۲۶. وودارد، ف. ۱۳۸۵. کتاب راهنمای تصفیه پسماندهای صنعتی. ترجمه: موسوی، م، پنداشته، ع، چائی بخش لنگرودی، ن. سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی.

واژه‌نامه

A - the absorbance value	مقدار جذب
α - coded value of independent variable	مقدار کدگذاری شده از متغیر مستقل
ANN- Artificial neural network	شبکه عصبی مصنوعی
ANOVA - analysis of variance	آنالیز واریانس
AOT-advanced oxidation technology	فناوری اکسیداسیون پیشرفته
AOP-advanced oxidation process	فرایند اکسیداسیون پیشرفته
β_0 - constant regression coefficient	ضریب رگرسیون ثابت
β_i - regression coefficients for linear effects	ضرایب رگرسیون برای اثرات خطی
β_j - regression coefficients for quadratic effects	ضرایب رگرسیون برای اثرات درجه دوم
β_{ij} - regression coefficients for cubic effects	ضرایب رگرسیون برای اثرات مکعبی
BBD - Box-Behnken design	طراحی باکس-بنکن
BOD- Biochemical Oxygen Demand	اکسیژن موردنیاز بیوشیمیایی
C, C_t - equilibrium concentration	غلظت تعادلی
C_0 - initial concentration	غلظت اولیه
CCD - central composite design	طراحی مرکب مرکزی
CCRD- Central composite rotatable design	طراحی مرکب مرکزی چرخش پذیر
Center points	نقاط مرکزی
CF- Coagulation-flocculation	انعقاد و لخته‌سازی
COD - chemical oxygen demand	اکسیژن موردنیاز شیمیایی
D - Desirability function	تابع مطلوبیت
d_i - desirable ranges for each response	دامنه مطلوب برای هر پاسخ
D-optimal	دی-بهینه
FCS-Ferric chloride sludge	لجن فریک کلرید
FO – Fenton oxidation	اکسیداسیون فنتون
FL- Fuzzy Logic	منطق فازی
F-value	مقدار F
GA- Genetic algorithm	الگوریتم ژنتیک
LOF- Lack of fit	نقض (عدم) برازش
MBAS- Methylene Blue Active Substances	ماده فعال متیلن بلو
MO- Methyl orange	نارنجی متیل
Multiple regression	چندمتغیره
n - number of responses in the measure	تعداد پاسخ‌ها در اندازه‌گیری

NTU- Nephelometric Turbidity unit	واحد اندازه‌گیری کدورت
NR - neutral red	قرمز خنثی
OVAT- one variable at a time	یک متغیر در یک‌زمان
PAC- Poly-aluminium chloride	پلی‌آلومینیوم کلراید
PFS- Poly-ferric sulfate	پلی‌فریک سولفات
PRESS- Prediction error sum of squares	مجموع مربعات خطای پیش‌بینی
PSOM - pseudo second order model	مدل شبه مرتبه دوم
P-value	مقدار P
ROS - reactive oxygen species	گونه‌های فعال اکسیژن‌دار
RSM - response surface methodology	روش سطح پاسخ
SDBS- Sodium dodecylbenzenesulfonate	سدیم دودسیل بنزن سولفونات
SMGO- Sulfonated magnetic graphene oxide composite	کامپوزیت مغناطیسی سولفوناته گرافن اکسید
TSS-Total suspended solids	کل ذرات جامد معلق
x_i, x_j - independent variable value	مقدار متغیر مستقل
x_0 - independent variable value at the center point	مقدار متغیر مستقل در نقطه مرکزی
Δx - the step change in the variable	تغییر جزئی در متغیر
y - the response	

نمایه

د

دامنه مطلوب برای هر پاسخ ۱۷۸
 دی-بهینه ۸, ۴۷, ۴۸, ۱۷۸
 دیزاین اکسپرت, ۵۲, ۵۱, ۵۰, ۴۹, ۴۷, ۴۶, ۴۵, ۳, ۶۴, ۶۵, ۶۱, ۵۷, ۵۴, ۵۳

ر

روش سطح پاسخ, ۱۲, ۱۱, ۱۰, ۹, ۷, ۶, ۵, ۳, ۲, ۳۶, ۳۲, ۳۱, ۲۹, ۲۸, ۲۷, ۲۶, ۲۴, ۲۲, ۱۳, ۷۱, ۶۹, ۶۸, ۶۷, ۶۶, ۴۵, ۴۲, ۴۱, ۳۹, ۳۸, ۱۱۴, ۱۱۳, ۱۱۲, ۱۰۵, ۱۰۳, ۹۵, ۹۱, ۸۹, ۸۰, ۷۶, ۱۴۸, ۱۳۸, ۱۳۷, ۱۳۶, ۱۳۵, ۱۲۶, ۱۲۴, ۱۱۵, ۱۷۰, ۱۶۸, ۱۶۵, ۱۶۴, ۱۵۷, ۱۵۶, ۱۵۱, ۱۵۰, ۱۷۹

س

سدیم دودسیل بنزن سولفونات, ۱۳۵, ۱۲۵, ۱۲۴, ۱۷۹

ش

شبکه‌های عصبی مصنوعی ۶
 شبکه عصبی مصنوعی ۴۲, ۱۷۷

ض

ضرایب رگرسیون برای اثرات خطی ۱۷۷
 ضرایب رگرسیون برای اثرات درجه دوم ۱۷۷
 ضرایب رگرسیون برای اثرات مکعبی ۱۷۷
 ضریب رگرسیون ۸۳, ۱۱۵, ۱۷۷
 ضریب رگرسیون ثابت ۱۷۷

ط

طراحی باکس ۷۶, ۸۰, ۱۱۳, ۱۵۱, ۱۶۵, ۱۷۷
 طراحی مرکب مرکزی, ۱۳۹, ۱۳۵, ۱۲۷, ۳۶, ۷, ۱۷۷

ا

اکسیداسیون فنتون, ۱۱۲, ۱۱۱, ۱۰۷, ۱۰۵, ۱۰۳, ۱۰۲, ۱۴۷, ۱۴۶, ۱۴۵, ۱۴۴, ۱۴۳, ۱۳۹, ۱۳۶, ۱۲۴, ۱۷۸, ۱۶۸, ۱۶۶, ۱۶۲, ۱۵۴, ۱۴۸
 اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی ۱۷۷
 اکسیژن مورد نیاز شیمیایی ۲۹, ۱۷۸
 الگوریتم ژنتیک ۴۲, ۱۷۸
 انعقاد و لخته‌سازی ۴۲, ۶۸, ۱۴۸, ۱۶۳, ۱۷۸

آ

آنالیز ماکزیمم ستیغی ۷۶, ۹۲
 آنالیز واریانس, ۷۲, ۷۱, ۶۸, ۵۸, ۵۶, ۴۷, ۱۸, ۳, ۱۱۶, ۱۰۷, ۱۰۶, ۹۳, ۹۲, ۸۲, ۸۱, ۷۴, ۷۳, ۱۴۴, ۱۴۰, ۱۳۹, ۱۲۹, ۱۲۶, ۱۲۲, ۱۲۰, ۱۱۷, ۱۷۷, ۱۶۶, ۱۶۵, ۱۵۸, ۱۵۳, ۱۵۲, ۱۴۵

ب

بنکن, ۱۵۱, ۱۳۹, ۱۱۳, ۸۰, ۷۶, ۴۷, ۳۸, ۳۱, ۸, ۷, ۱۷۷, ۱۶۵

پ

پلی آلومینیوم کلراید ۸۹, ۱۷۸
 پلی فریک سولفات ۲۹, ۱۷۹

ت

تابع مطلوبیت, ۱۱۶, ۱۰۵, ۸۱, ۷۱, ۲۴, ۲۳, ۱۴۶, ۱۷۸
 تعداد پاسخ‌ها در اندازه‌گیری ۱۷۸
 تغییر جزئی در متغیر ۱۷۹

چ

چندمتغیره ۱۷, ۱۷۸

مقدار، ۶، ۷، ۸، ۱۶، ۱۸، ۲۰، ۲۲، ۲۳، ۲۸، ۲۹، ۳۱، ۳۲، ۳۸، ۵۷، ۶۱، ۶۴، ۶۵، ۶۸، ۷۰، ۷۱، ۷۲، ۷۳، ۷۴، ۷۵، ۷۶، ۷۷، ۸۰، ۸۱، ۸۲، ۸۳، ۸۵، ۸۶، ۸۷، ۸۸، ۸۹، ۹۱، ۹۳، ۹۴، ۹۵، ۹۷، ۱۰۰، ۱۰۲، ۱۰۳، ۱۰۴، ۱۰۵، ۱۰۷، ۱۰۸، ۱۰۹، ۱۱۰، ۱۱۱، ۱۱۲، ۱۱۳، ۱۱۴، ۱۱۵، ۱۱۶، ۱۱۷، ۱۱۸، ۱۱۹، ۱۲۰، ۱۲۱، ۱۲۲، ۱۲۳، ۱۲۴، ۱۲۷، ۱۲۹، ۱۳۰، ۱۳۱، ۱۳۲، ۱۳۳، ۱۳۵، ۱۳۸، ۱۳۹، ۱۴۰، ۱۴۱، ۱۴۲، ۱۴۳، ۱۴۴، ۱۴۵، ۱۴۶، ۱۵۰، ۱۵۱، ۱۵۲، ۱۵۳، ۱۵۴، ۱۵۵، ۱۵۶، ۱۵۷، ۱۵۸، ۱۵۹، ۱۶۰، ۱۶۱، ۱۶۲، ۱۶۳، ۱۶۴، ۱۶۵، ۱۶۶، ۱۶۷، ۱۶۸، ۱۷۰، ۱۷۷، ۱۷۸، ۱۷۹

مقدار جذب ۱۱۵، ۱۷۷
مقدار کدگذاری شده از متغیر مستقل ۱۷۷
منطق فازی ۴۲، ۱۷۰، ۱۷۸

ن

نارنجی متیل، ۳۱، ۱۶۳، ۱۶۴، ۱۶۵، ۱۶۶، ۱۶۷، ۱۷۸

نقاط مرکزی ۲۲، ۵۲، ۷۸، ۷۹، ۱۷۸
نقص (عدم) برازش ۱۷۸

و

واحد اندازه‌گیری کدورت ۹۰، ۱۷۸

ی

یک متغیر در یک زمان ۲
یک متغیر در یک زمان ۱۷۸

طراحی مرکب مرکزی چرخش‌پذیر ۹۱، ۱۷۷

غ

غلظت اولیه ۹۱، ۱۲۶، ۱۷۷
غلظت تعادلی ۷۳، ۸۶، ۱۷۷

ف

فرایند اکسیداسیون پیشرفته ۳۶، ۶۸، ۱۰۳، ۱۷۷
فناوری اکسیداسیون پیشرفته ۱۷۷

ق

قرمز خنثی، ۷۰، ۷۱، ۷۲، ۷۴، ۷۸، ۷۹، ۸۰، ۸۱، ۸۳، ۸۵، ۸۶، ۱۱۳، ۱۱۴، ۱۱۶، ۱۱۷، ۱۱۹، ۱۲۰، ۱۷۸

ک

کامپوزیت مغناطیسی سولفوناته گرافن اکسید ۱۷۹

گ

گونه‌های فعال اکسیژن‌دار ۱۲۱، ۱۷۹

م

ماده فعال متیلن بلو ۱۷۸
متغیر مستقل i در نقطه مرکزی ۷
مجموع مربعات خطای پیش‌بینی ۲۰، ۱۷۹
مدل شبه مرتبه دوم ۱۷۹
مدل مرتبه دوم ۱۰، ۸۱، ۸۳

University of Guilan Press

Optimization and Design of Experiments in Industrial Wastewater Treatment

By:

Naz Chaibakhsh Langroudi, Ph. D