

5.5 Eksperimentalni dizajn

Izvođenje eksperimenata predstavlja način da se ispituju karakteristike nekog procesa ili sistema. Date karakteristike obično zavise od nekoliko faktora, a zadatak eksperimentatora je da odredi uticaj tih faktora na neku od izlaznih karakteristika sistema (prinos, kvalitet, itd). Najjednostavniji matematički opis, odnosno model sistema je funkcija:

$$y = f(x, p) \quad (5.5.1)$$

gde je y -odgovor sistema koji zavisi od nezavisno promenljive $x=(x_1, x_2, x_3... x_n)$, pri čemu je $p=(p_1, p_2, p_3...p_n)$ nepoznat parametar. Odgovor sistema y , analizira se kao funkcija nezavisno promenljivih x . U svakom sistemu susrećemo se sa dve ili više nezavisno promenljive (na primer, koncentracija reagenasa, pH, vreme trajanja reakcije, itd.) i one ograničavaju zavisno promenljivu veličinu koja predstavlja odgovor sistema na date eksperimentalne uslove. Nezavisno promenljive nazivaju se faktorima, a broj načina na koji variraju promenljive obično se naziva brojem nivoa faktora (na pr. pH 4 i pH 7 su dva nivoa faktora pH).

Serije testova koje uključuju promene polaznih varijabila sistema izvide se kako bi promene u odgovoru sistema mogle da budu identifikovane. Postoje dve eksperimentalne strategije koje se u ovu svrhu koriste: promena jednog faktora uz uslov da su ostali faktori konstantni i primena eksperimentalnog dizajna [i]. Do dvadesetih godina prošlog veka efekat više faktora na odgovor sistema ispitivan je isključivo pristupom „one factor at a time”. Pri ovakvom izvođenju eksperimenata svi faktori osim jednog obično su održavani na niskom nivou, a odgovor sistema je zatim procenjivan na niskom i visokom nivou faktora čiji se efekat ispituje. Smatralo se da se istovremenom promenom nivoa više faktora ne može uočiti efekat pojedinog faktora. Sistematska promena jednog faktora, dok se svi ostali održavaju na nekom konstantnom nivou, postepeno dovodi do definisanja individualnog optimuma datog faktora. Glavni nedostaci ove strategije su nemogućnost da se uoče interakcije između različitih faktora, teškoće u pronalaženju pravog optimuma sistema i neophodnost izvođenja velikog broja eksperimenata.

Eksperimentalni dizajn predstavlja sistematični metod u planiranju eksperimenata kako bi oni bili izvedeni na dobro organizovan i efikasan način. Britanski naučnik, R. A. Fisher [ii] započeo

je 1925. godine razvoj metoda statističkog eksperimentalnog dizajna, kod koga se svi faktori menjaju istovremeno. Da bi se ovakav pristup uspešno primenio u dizajniranju i analizi eksperimenata potrebno je da se:

- utvrde glavni ciljevi eksperimenta,
- izaberu faktori čiji će uticaj biti analiziran, definiše opseg unutar kog će se varirati vrednosti faktora, kao i specifični nivoi faktora pri kojima će se izvoditi eksperimenti,
- izaberu izlazne karakteristike sistema koje će davati korisne informacije o ispitivanom procesu,
- izvrši izbor odgovarajućeg eksperimentalnog dizajna (najčešće pomoću interaktivnih statističkih softvera, na osnovu broja faktora i drugih ulaznih podataka),
- eksperimenti urade uz pažljivu kontrolu svih faktora prema odabranom dizajnu,
- dobijeni rezultati analiziraju statističkim metodama,
- izvedu odgovarajući zaključci.

Korišćenjem ovakve metodologije, razlikuju se dva osnovna pristupa primene eksperimentalnog dizajna. Jedan pristup se koristi u početnoj fazi istraživanja i daje odgovor na pitanje koji faktori imaju najveći uticaj na odgovor sistema i da li postoji sinergizam između faktora. Drugi pristup, sledi nakon prvog i omogućava da se odrede optimalni uslovi za funkcionisanje sistema [iii].

Pošto se eksperimentalni dizajn zasniva na korišćenju matematičkih modela, generisani modeli se evaluiraju kroz analizu varijansi (*engl.*-analysis of variance, ANOVA).

Metode eksperimentalnog dizajna često se koriste u indistriji za empirijsku analizu veze između polaznih varijabla i finalnog proizvoda [iv], u analitičkoj hemiji za optimizaciju metoda [v], u preparativnoj hemiji pri ispitivanju uticaja parametara sinteze na svojstva proizvoda [vi, vii], u izučavanju sorpcionih procesa [viii], optimizaciji procesa prečišćavanja otpadnih voda [ix, x], itd.

Najznačajniji korak predstavlja pravilan izbor odgovarajućeg eksperimentalnog dizajna (faktorski, frakcionisani faktorski dizajn, crtanje površine odgovora), a on je pre svega uslovljen brojem faktora.

Ukoliko performansa sistema zavisi od svega nekoliko faktora, potpun faktorski dizajn predstavlja pravilan izbor eksperimentalnog dizajna. Povećanjem broja faktora koji utiču na odgovor sistema, povećava se i broj eksperimenata potrebnih za evaluaciju faktora. Problem je rešen smanjenjem broja nivoa u oblasti od interesa za svaku promenljivu na dva nivoa (niski i visoki). Time broj eksperimenata za potpun faktorski dizajn koji obuhvata n faktora i dva nivoa za svaki faktor iznosi 2^n . Faktorski dizajn zanemaruje činjenicu da su neke promenljive kontinualne a neke diskretne [xi]. Ako je promenljiva kontinualna, rezultati analize znatno zavise od izbora faktorskih nivoa pri kojima se izvode eksperimenti. Postoji verovatnoća da se ispitivanja odvijaju pri dva veoma bliska nivoa, kada se efekat faktora na odgovor sistema pokazuje kao zanemarljiv, ili pri dva veoma udaljena nivoa, kada se optimalni nivo faktora može potpuno promašiti. Zbog toga je za izbor oblasti od interesa i nivoa faktora u okviru te oblasti neophodno iskustvo eksperimentatora i dobro poznavanje procesa. U potpunom faktorskom dizajnu ispituju se sve moguće kombinacije faktora, pri svim nivoima. Dobijeni eksperimentalni rezultati služe za procenu uticaja pojedinih faktora, kao i za procenu interakcije između faktora. Ukoliko su faktori međusobno zavisni, efekat jednog faktora menja se zavisno od kombinacije ostalih faktora. Efekat faktora definiše se kao promena u odgovoru sistema izazvana promenom nivoa faktora.

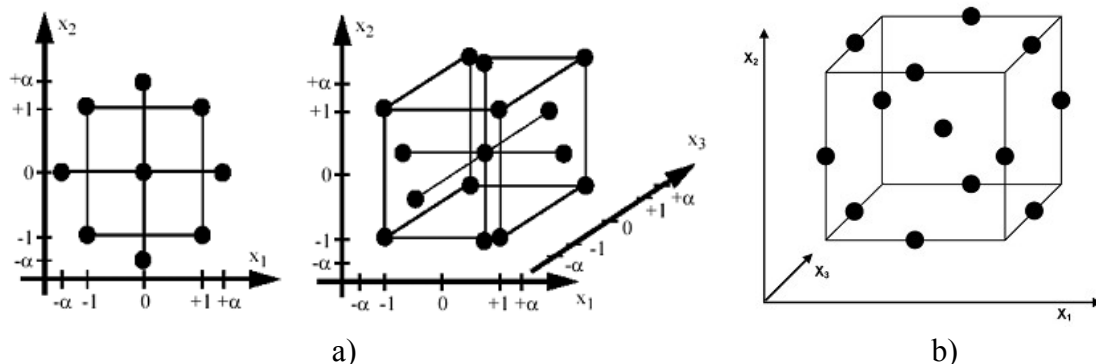
Ako je broj faktora koji utiču na odgovor sistema veliki, primena potpunog faktorskog dizajna postaje neadekvatna. Na primer, ukoliko performansa sistema zavisi od 6 faktora, za potpun faktorski dizajn potrebno je izvesti $2^6=64$ eksperimenata. U ovakvom dizajnu od mogućih 63 stepena slobode, samo 6 se odnose na efekte samih faktora, 15 na interakcije između 2 faktora, a preostalih 42 stepena slobode su povezana sa interakcijama između 3 i više parametara. Ukoliko se prepostavi da su interakcije višeg reda zanemarljive, informacije o efektima faktora i interakcijama nižeg reda mogu se dobiti izvođenjem jednog dela eksperimenata potrebnih za potpun faktorski dizajn. Ovakav dizajn naziva se **frakcionisani faktorski dizajn** (FFD), i najčešće se koristi za takozvane „screening” eksperimente. Ovi eksperimenti se primenjuju u najranijoj fazi nekog istraživanja, kada je potrebno selektovati faktore koji najviše utiču na sistem, a čiji nivoi mogu biti optimizovani u kasnijim fazama rada [xii]. Zbog toga je pogodan za početnu fazu evaluacije nekog sistema, kada želimo da saznamo malo o velikom broju faktora, odnosno da odredimo najuticajnije faktore [xiii, xiv]. Za svaki faktor definišu se dva nivoa (niski i

visoki), a region od interesa treba da je što širi. U kasnijim fazama, kada se selektuju važni faktori, regioni od interesa se sužavaju i na kraju definišu optimumi. Frakcionisani faktorijski dizajn predstavlja deo potpunog faktorijskog dizajna, u kome se ukupan broj eksperimenata smanjuje za faktor p prema 2^{n-p} dizajnu [xv].

U praksi se, korišćenjem statističkih softvera (na primer MINITAB) dobijaju matrice sa rasporedom nivoa faktora. Eksperimenti se zatim izvode nasumičnim redosledom kako bi se smanjila verovatnoća da nekontrolisani faktori utiču na rezultat. Glavni efekat predstavlja meru prosečne promene izlaznog signala pri promeni vrednosti faktora između dve krajnje vrednosti.

Nakon primene frakcionisanog faktorijskog dizajna i određivanja najznačajnijih faktora, pristupa se optimizaciji proces. Za definisanje optimuma uglavnom se koristi metodologija odgovora površina (*engl.*-response surface methodology, RSM). Metodologija odgovora površine je multivarijantna tehnika koja matematički povezuje ispitivani eksperimentalni domen sa teorijskim dizajnom kroz funkciju odgovora. Za modelovanje odgovara površina najčešće se koriste dva pristupa, centralni kompozitni dizajn (*engl.*-central composite design, CCD) ili Box-Behnken dizajn. Ispitivani parametri koji se optimizuju imaju tri ili pet nivoa, ali se sve moguće kombinacije ne pojavljuju u matrici sa rasporedom nivoa faktora [xvi].

Centralni kompozitni dizajn, sadrži ugrađeni faktorijski ili frakcionisani faktorijski dizajn sa centralnim tačkama koje se uvećavaju grupom aksijalnih tačaka, koje omogućavaju da se uradi procena zakrivljenja na površinskom dijagramu. Centralni kompozitni dizajn, kao što je prikazano na slici 5.5a, sadrži dva puta više aksijalnih tačaka u odnosu na broj ispitivanih parametara. To znači da aksijalne tačke predstavljaju nove nivoe (niski i visoki) za svaki ispitivani parametar. Box-Behnken dizajn predstavlja alternativu centralnom kompozitnom dizajnu. Kod Box-Behnken-ovog dizajna prikazanog na slici 5.5b, svaki ispitivani faktor ima tri nivoa, tako da kombinacijom frakcionisanog faktorijskog i nepotpunog blokovskog dizajna, ispitivanje se vrši izbegavajući ispitivanje površine u ekstremnim vrednostima (u uglovima prostora) [xvii].



Slika 5.5 Prikaz tačaka koje odgovaraju eksperimentima koji se izvode primenom:

a) centralnog kompozitnog dizajna [xviii]; b) Box- Behnken-ovog dizajna [xix]

5.5.1 Eksperimentalni dizajn sagorevanja uglja u kiseoničnoj bombi

Sagorevanjem uglja, organska jedinjenja se razlažu dajući uglavnom ugljenik(IV)-oksid i vodu, a azot i sumpor se izdvajaju u obliku odgovarajućih oksida. Halogeni elementi pri sagorevanju uglja isparavaju u obliku odgovarajućih halogenovodonika.

Korišćenjem frakcionisanog faktorijskog dizajna, ispitivan je uticaj šest parametara (faktora) na sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi i izdvajanje fluora, hlora i broma u obliku halogenovodonika. Za svaki parametar izabrana su dva nivoa: minimalni (-1) i maksimalni (+1). U Tabeli 5.2, sistematizovani su parametri i njihovi nivoi.

Tabela 5.2 Eksperimentalni faktori i njihovi nivoi

Br.	Parametar	Nivo 1 kodirana vrednost (-1)	Nivo 2 kodirana vrednost (1)
1	Pritisak kiseonika, MPa	1,5	2,5
2	$m(\text{V}_2\text{O}_5)/m(\text{uglja})$	0	0,5
3	Apsorpcioni rastvor	H ₂ O	NaOH, 1 mol/dm ³
4	H ₂ O ₂ , %	0	1,0
6	Vreme hlađenja bombe	5	25
7	Pomoćno gorivo (parafinsko ulje), μL	0	100

Pri reakciji sagorevanja organska supstanca se razlaže u reakciji sa kiseonikom na visokoj temperaturi. Da bi se obezbedio dovoljan višak kiseonika za reakciju sagorevanja, ispitan je uticaj kiseonika pri početnim pritiscima kiseonika u bombi od 1,5 i 2,5 MPa. Kao katalizator izabran je vanadijum(V)-oksid zbog svoje velike aktivnosti. Cilj primene vanadijum-pentoksida

je utvrditi uticaj katalizatora na sagorevanje u kiseoničnoj bombi organskih i neorganskih jedinjenja halogenih elemenata. Ugalj koji je ispitivan u ovom radu je lignit iz basena Kolubara. Karakteristike ovog uglja su visok sadržaj isparljivih materija, visok sadržaj vlage i nizak sadržaj sumpora, srednji sadržaj pepela i visoka toplotna vrednost. Mada je ugalj sagorljiva supstanca, kako bi se obezbedilo što potpunije sagorevanje i razlaganje neorganske materije ispitan je uticaj pomoćnog goriva. Kao pomoćno gorivo je korišćeno parafinsko mineralno ulje. Ulje je uzorcima dodavano neposredno pre sagorevanja, na tabletirani uzorak, a pre punjenja bombe kiseonikom.

Nakon sagorevanja uzorka uglja, ispitivani analiti su prisutni u obliku gasovitih jedinjenja, pa se mogu apsorbovati u odgovarajućem rastvoru pre analitičkog određivanja. Apsorpcija izdvojenih gasovitih jedinjenja halogena je ispitana u vodi i 1 mol/dm³ rastvoru NaOH. Na ovaj način je indirektno ispitan uticaj pH vrednosti apsorpcionog rastvora na rastvorljivost izdvojenih gasovitih jedinjenja.

Pri sagorevanju uglja, halogeni elementi mogu da se izdvajaju ne samo kao halogenovodonici, već i u elementarnom stanju ili kao oksihalogenidi. Pošto se merenje koncentracije halogen-jona u apsorpcionom rastvoru vrši primenom jonske hromatografije ili jon-selektivnom elektrodom, potrebno je da halogeni u apsorpcionom rastvoru budu u obliku odgovarajućih jona. Da bi se obezbedila redukcija halogena do oksidacionog stanja -1, ispitan je uticaj vodonik-peroksida kao redukcionog agensa. Ispitivan je uticaj dodatka H₂O₂ masenog udela 1,0 % i bez dodavanja vodonik-peroksida u apsorpcioni rastvor.

Rastvorljivost gasova u vodi i vodenim rastvorima se povećava sa smanjenjem temperature. Povećanje rastvorljivosti izdvojenih gasovitih jedinjenja u apsorpcionom rastvoru ispitivano je hlađenjem bombe, nakon sagorevanja uglja, u ledenom kupatilu. Uticaj vremena hlađenja je ispitano za 5 i 25 minuta.

Za potpuni faktorijski dizajn za šest ispitivanih parametara bilo bi potrebno izvršiti 64 eksperimenta. Pod pretpostavkom da se interakcije između parametara višeg reda mogu zanemariti, za preliminarna istraživanja izabran je frakcionisani faktorijski dizajn. Frakcionisani faktorijski dizajn primenjen u ovom radu, predstavlja jednu četvrtinu potpunog faktorijskog

dizajna i to je 2^{6-2} dizajn, koji je sadržao 19 eksperimenata sa tri ponavljanja u centralnoj tački. Prisustvo interakcija nižeg reda između ispitivanih faktora je ispitano definisanjem centralne tačke u kojoj su vrednosti za svaki ispitivani faktor na srednjem nivou. Matrica sa eksperimentalnim uslovima, za 6 varijabli i tri nivoa, prema izabranom frakcionisanom faktorijskom dizajnu, dobijena je korišćenjem statističkog softvera MINITAB. Realne vrednosti matrice prikazane su u Tabeli 5.3.

Tabela 5.3 Frakcionisani faktorijski dizajn sagorevanja u kiseoničnoj bombi, realne vrednosti

Br. eksp.	p(O ₂), (MPa)	$m(\text{V}_2\text{O}_5)/m(\text{uglja})$	Apsorpcioni rastvor	H ₂ O ₂ (w, %)	Vreme hlađenja (min)	Pomoćno gorivo (μL)
1	1,5	0	1 M NaOH	0	25	100
2	1,5	0	H ₂ O	0	5	0
3	2,5	0,5	H ₂ O	1	5	0
4	2,5	0	1 M NaOH	0	5	100
5	1,5	0,5	1 M NaOH	0	5	0
6	1,5	0,5	H ₂ O	1	25	0
7	1,5	0,5	1 M NaOH	1	5	100
8	2,5	0,5	1 M NaOH	1	25	100
9	2,5	0,5	H ₂ O	0	5	100
10	1,5	0	1 M NaOH	1	25	0
11	2,5	0	1 M NaOH	1	5	0
12	2,0	0,25	0,5 M NaOH	0,5	15	50

Tabela 5.3 Nastavak

Eksp.	p(O ₂), (MPa)	$m(\text{V}_2\text{O}_5)/m(\text{uglja})$	Absorpcioni rastvor	H ₂ O ₂ (w, %)	Vreme hlađenja (min)	Pomoćno gorivo (μL)
13	1,5	0	H ₂ O	1	5	100
14	2,0	0,25	0,5 M NaOH	0,5	15	50
15	2,5	0,5	1 M NaOH	0	25	0
16	2,5	0	H ₂ O	0	25	0
17	1,5	0,5	H ₂ O	0	25	100
18	2,0	0,25	0,5 M NaOH	0,5	15	50

19	2,5	0	H ₂ O	1	25	100
----	-----	---	------------------	---	----	-----

Na ovaj način određene su vrednosti parametara za svaki od devetnaest eksperimenata. Cilj ovih eksperimenata je utvrditi uticaj izabranih parametara i selektovati one parametre koji najviše utiču na sagorevanje uglja u kiseoničnoj bombi.

- i. S. Deming, Experimental design: a chemometric approach, Elsevier Sci. Publishing Company Inc., New York (1987)
- ii. R. A. Fisher, The design of experiments, Oliver and Boyd, 4th ed., Edinburg (1947)
- iii. D. L. Massart (Editor in Chief), Handbook of Chemometrics and Qualimetrics, Elsevier, Amsterdam, (1997)
- iv. G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building, John Wiley and Sons., New York, (1978)
- v. A. Onjia, T. Vasiljević, Đ. Čokeša, M. Laušević, Factorial design in isocratic high-performanse liquid chromatography of phenolic compounds, Journal of Serbian Chemical Society 67 (2002) 745-751
- vi. A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant, E. Laborde, Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 269–277
- vii. N. Rueda, R. Bacaud, P. Lanteri and M. Vrinat, Factorial design for the evaluation of the influence of preparation parameters upon the properties of dispersed molybdenum sulfide catalysts, Applied Catalysis A 215 (2001) 81-89
- viii. I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method, Separation and Purification Technology 44 (2) (2005) 97-102
- ix. E. Barrado, M. Vega, R. Pardo, P. Grande, J. L. Del Valle, Optimisation of a purification method for metal-containing wastewater by use of a Taguchi experimental design, Water Research 10 (1996) 2309-2314
- x. E. Barrado, F. Prieto, M. Vega, F. Fernandez-Polanco, Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation, Water Research 32 (1998) 3055-3061.
- xi. M. Friedman, L.J. Savage, Techniques of statistical analysis, eds.C. Eisenhart, M.W. Hastay, W.A. Walis, McGraw Hill, New York (1947)
- xii. G. Hanrahan, J. Zhu, S. Gibani, D. G. Patil, Chemometrics and Statistics: Experimental Design. In Encyclopedia of Analytical Science, 2nd ed., eds. P.J. Worsfold, C.F. Poole, Elsevier, Oxford (2005)
- xiii. I. Sredović Ignjatović, A. Onjia, M. Rajković, Lj. Rajaković, Primena frakcionog faktorijskog dizajna za određivanje fluora u uglju, 6. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine - EnviroChem 2013 sa međunarodnim učešćem, 21.-24. maj 2013., Vršac, Srbija, Knjiga izvoda, str. 66-67.
- xiv I. Sredovic, Dj. Cokesa, A. Onjia, Lj. Rajakovic, Experimental design applied on pyrohydrolytic extraction of fluorine and chlorine from coal, Chemicke Listy 106, s587-s1423 (2012) s1152.
- xv. G. Hanrahan, K. Lu, Application of factorial and response surface methodology in modern experimental design and optimiyation, Critical Reviwes in Analytical Chemistry 36 (3-4) (2006) 141-

- xvi. L. Vera Candioti, M. M. De Zan, M. S. Cámara, H.C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, *Talanta* 124 (2014) 123-138.
- xvii. M. A. Bezerra, R. E. Santelli, E. P. Oliveira, L. S. Villar, L. A. Escaleira, Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta* 76 (2008) 965-977
- xviii. K. K. Sharma, V. K. Kalyanti, T. Gouri Charan, A. Sinha, Application of central composite design with response surface methodology in beneficiation studies of coal fines using an oleo-flotation process, *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 32 (2012) 225-237
- xix. S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brandao, E. G. P. de Silva, L. A. Portugal, P. S. dos Reis, A. S. Souza, W. N. L. dos Santos, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta* 597 (2007) 179-186