

# APPLICAZIONE DI TECNICHE STATISTICHE AVANZATE (DESIGN OF EXPERIMENTS) ALLO STUDIO DI PROCESSI DI TRATTAMENTO DELLE ACQUE

Riccardo Delli Compagni<sup>1</sup>, Andrea Turolla<sup>1</sup>,  
Laura Domínguez Henao<sup>1</sup>, Manuela Antonelli<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Sezione Ambientale

**Sommario** – La progettazione di un adeguato disegno sperimentale è funzionale al raggiungimento dell'obiettivo con un utilizzo efficiente delle risorse. Si vuole qui fornire un'introduzione alle tecniche di disegno fattoriale degli esperimenti (Design of Experiments – DoE), applicabili a vari campi di indagine tecnico-scientifica, al fine di evidenziare come la modalità di raccolta dei dati sia importante per fornire allo sperimentatore una visione completa del processo studiato e allo stesso tempo evitare un inutile dispendio di risorse. Dapprima si riporta una breve descrizione del metodo DoE rispetto al metodo OVAT (One Variable At a Time) convenzionalmente adottato, mettendone in luce i vantaggi nell'impostazione di un disegno sperimentale. Sono quindi riportati due casi di studio in cui la metodologia DoE è stata applicata. In particolare, nel primo caso è stata valutata l'influenza di cinque composti inorganici sul consumo di acido peracetico (PAA), disinfettante sempre più utilizzato negli impianti di acque reflue ma ancora poco studiato. Il secondo caso di studio riguarda l'applicazione del metodo DoE per l'ottimizzazione della dose di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiazione UV al fine di avere adeguate efficienze di decolorazione di reflui misti a forte componente tessile. In entrambi i casi la metodologia DoE è risultata efficace: nel primo caso ha permesso di individuare l'effetto di interazione tra due dei cinque composti indagati, effetto che con il metodo OVAT non sarebbe stato possibile individuare mentre, nel secondo caso, ha mostrato come sia possibile giungere a risultati di ottimizzazione analoghi a quelli ottenuti con il metodo OVAT ma con un decisivo risparmio di risorse.

**Parole chiave:** DoE, disinfezione, acido peracetico, processi di ossidazione avanzata, acque reflue.

## APPLICATION OF ADVANCE STATISTICAL TECHNIQUES (DESIGN OF EXPERIMENTS) TO WATER TREATMENT PROCESS

**Abstract** – A well-defined experimental plan is essential for achieving the study goals and for an efficient use of the available resources. The aim of this article is to introduce the experimenter to the Design of Experiments (DoE) methodology by emphasizing the importance of an accurate data collection for a comprehensive understanding of the process and to avoid unnecessary waste of the resources. A brief description of the DoE method and a comparison with the traditional method (OVAT – One Variable At a Time) is hereafter provided. Furthermore, two case-studies where the DoE methodology has been applied are also reported: the first one concerns the

influence of five inorganic compounds on the consumption of peracetic acid (PAA), a strong oxidizing agent that has been drawing increasing attention in wastewater treatment for its good properties as disinfectant; while, the second one is related to the optimization of a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV advanced oxidation process to maximize the decolorization yield of a tertiary treatment for municipal and textile wastewater. In both situations the DoE methodology was effective: in the first case it enabled discovering and understanding how the interaction between two inorganic compounds significantly affects the PAA consumption – this would not be possible using the conventional OVAT method; whereas, in the second case very similar results to the ones obtained with the OVAT method were achieved but with a substantial reduction in the use of resources.

**Keywords:** DoE, disinfection, peracetic acid, advanced oxidation process, wastewater.

Ricevuto il 26-5-2016; Correzioni richieste il 14-7-2016; Accettazione finale il 29-8-2016.

## 1. INTRODUZIONE

Lo studio di determinati processi di trattamento delle acque, sia a scala di laboratorio che in impianti a scala reale, rende spesso necessario valutare simultaneamente l'influenza di un alto numero di variabili di ingresso (fattori), come ad esempio il pH, la concentrazione di reattivi o il tempo di residenza, su una o più variabili di uscita (risposte), come ad esempio l'efficienza del processo. Spesso lo scopo dello sperimentatore, inteso sia come ricercatore, sia come gestore di impianto, è quello di capire quali siano i fattori di maggiore impatto sul processo o, in caso di un problema di ottimizzazione, cercare quali combinazioni di fattori portino il processo a lavorare in un punto di ottimo. L'impostazione del disegno sperimentale riveste pertanto un ruolo fondamentale per evitare di ottenere informazioni fuorvianti con il rischio di giungere a risultati inesatti. Il metodo convenzionale d'indagine (OVAT – One Variable At a Time), che impone la variazione di un fattore alla volta, a tutt'oggi è il più usato, anche se spesso impropriamente. Infatti, con il metodo OVAT, l'effetto di ogni singolo fattore viene valutato mantenendo costanti gli altri fattori, non rendendo possibile l'identificazione delle loro eventuali intera-

\* Per contatti: Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano. Tel. 0223996407, Fax 022399 6499, e-mail manuela.antonelli@polimi.it.

zioni: ciò fornisce quindi una visione incompleta di come i fattori possono influenzare la risposta, con l'impossibilità di individuare i punti di ottimo. Con l'introduzione del disegno sperimentale fattoriale, anche noto come metodologia DoE (Design of Experiments), gli esperimenti sono invece pianificati cambiando simultaneamente i diversi fattori. Diventa così possibile individuare eventuali interazioni tra due o più fattori (effetto di interazione), avendo una visione completa del processo, dove i punti di ottimo possono essere facilmente individuati. Tra i principali vantaggi della metodologia DoE va inoltre evidenziata la maggior precisione con cui sono stimati gli effetti singoli (effetto principale) che ogni fattore ha sulla risposta, la minimizzazione del numero degli esperimenti e quindi la diminuzione dei costi, e una riduzione considerevole della varianza di errore, permettendo così di ricavare dati campionati poco influenzati da fattori esterni non controllabili dallo sperimentatore. Infine, mentre con il metodo OVAT la modellazione multivariata è più difficile, con la metodologia DoE è invece più semplice da ottenere.

In passato diversi autori (Lundstedt et al., 1998; Diamond, 2001; Box et al., 2005; Brereton et al., 2007; Leardi, 2009) hanno spiegato l'utilizzo della metodologia DoE, senza però ottenere un grande riscontro. Infatti, il metodo OVAT è stato ed è tuttora spesso utilizzato in casi di studio in cui, invece, l'applicazione della metodologia DoE porterebbe risultati migliori con un minore impiego di risorse. Oggi, anche se limitatamente, la metodologia DoE viene applicata più frequentemente (Pedersen et al., 2013; Rokhina et al., 2013; Gul et al., 2015).

L'obiettivo di questo lavoro è di mettere in evidenza l'utilità di questo metodo, introducendone brevemente i concetti principali, per poi mostrare due casi di studio relativi al trattamento delle acque in cui la metodologia DoE si è dimostrata vantaggiosa.

## 2. FONDAMENTI

Prima di procedere ad illustrare la modalità di applicazione della metodologia DoE, si riporta un breve glossario della terminologia più utilizzata.

- *Fattori (o variabili)*: parametri controllabili dallo sperimentatore in ingresso al processo, le cui variazioni possono comportare cambiamenti più o meno evidenti sulla risposta.
- *Livelli*: variazioni che ogni fattore può assumere. Generalmente ogni fattore può assumere da 2 a 5 livelli a seconda dell'obiettivo della sperimentazione.

- *Risposta (o risposte)*: valore misurato del risultato dell'esperimento.
- *Esperimento*: prova condotta in condizioni controllate, in cui ogni fattore è fissato a un certo livello e la risposta è misurata.
- *Piano sperimentale (o disegno sperimentale)*: serie di esperimenti pianificati in modo da includere tutte, o quasi tutte, le possibili combinazioni dei fattori nei relativi livelli.
- *Effetto*: variazione della risposta dovuta alla modificazione del livello di uno o più fattori. Si definisce effetto principale la variazione dovuta ad un singolo fattore mentre si definisce effetto di interazione la variazione associata a due o più fattori.

### 2.1. Identificazione dell'obiettivo della sperimentazione

Tre sono gli obiettivi principali cui la metodologia DoE può mirare:

1. individuazione dei fattori che più influenzano la risposta (screening);
2. individuazione dei valori dei fattori cui corrisponde una risposta più favorevole (ottimizzazione);
3. individuazione di modelli robusti, ovvero insensibili alle variazioni di fattori non sempre controllabili dallo sperimentatore (progettazione robusta).

Ad ogni obiettivo corrisponde un disegno sperimentale differente da cui è possibile ricavare uno specifico modello matematico per descrivere la risposta in funzione dei fattori considerati. La scelta di un disegno sperimentale non conforme all'obiettivo desiderato può compromettere l'intera sperimentazione.

Quando il numero di fattori coinvolti è particolarmente alto (più di 4 o 5) e l'obiettivo è l'ottimizzazione di un processo, una prima fase di screening può aiutare lo sperimentatore ad escludere quei fattori non rilevanti nell'influenzare la risposta, per poi concentrarsi sullo studio più approfondito dei rimanenti fattori.

### 2.2. Scelta della risposta, dei fattori e dei relativi livelli

La scelta di quale risposta misurare, quali fattori includere nella sperimentazione e in che intervallo di applicabilità studiarli, rappresenta una tra le parti più delicate dell'intera progettazione. Poiché il numero di esperimenti cresce in modo esponenziale con il numero dei fattori, raramente si progettano disegni sperimentali con più di 7-8 fattori – anche

per obiettivi di screening, dove generalmente sono coinvolti molti fattori.

Per questo motivo, qualora ci siano troppi fattori da indagare, sta allo sperimentatore escluderne alcuni a priori, basandosi su studi passati o sulle proprie conoscenze, se l'argomento è di nuovo interesse.

Per quanto riguarda la scelta dei livelli, è necessario distinguere se lo scopo è lo screening oppure la modellazione del processo. Nel primo caso, l'interesse è unicamente quello di valutare l'effetto globale che i fattori hanno sulla risposta, conseguentemente il disegno sperimentale comprende esperimenti in cui tutti i fattori assumono unicamente due livelli. Nel secondo caso, è necessario che ogni fattore comprenda un minimo di 3 livelli al fine di descrivere con maggior dettaglio lo spazio indagato. È poi fondamentale verificare che tutte le possibili combinazioni dei fattori nei loro livelli siano sperimentalmente possibili (ad esempio, condizioni contestuali di bassissima pressione ed elevata velocità di flusso nello studio di un comportamento fluidodinamico). Diversamente, è necessario applicare disegni sperimentali che considerano una dipendenza tra i fattori (Mixture Design, Box et al., 2005; Leardi, 2009; NIST/SEMA TECH, 2012). Nel presente lavoro sono considerati solo disegni sperimentali in cui i fattori possono assumere qualsiasi livello indipendentemente dai valori dei rimanenti fattori. Infine, la risposta deve essere facilmente misurabile e ottenibile dal minore numero di misurazioni possibili.

### 2.3. Scelta del disegno sperimentale

La scelta del disegno sperimentale dipende dall'obiettivo della sperimentazione e dal numero di fattori. In Tabella 1 sono riportati i disegni sperimentali più frequenti per due dei tre obiettivi identificati nel paragrafo 2.1. Per risolvere problemi di progettazione robusta, sono necessari particolari disegni sperimentali basati sul metodo di Taguchi (Taguchi, 1986). In questo articolo tali disegni non vengono riportati in quanto decisamente meno frequenti e di minor interesse applicativo. Per quanto

Tabella 1 – Scelta del disegno sperimentale in funzione dell'obiettivo e del numero di fattori

N° di fattori	Screening	Ottimizzazione
2	Disegno fattoriale completo	Disegno fattoriale centrale
3-5	Disegno fattoriale completo o disegno fattoriale frazionario	Disegno fattoriale centrale
>5	Disegno fattoriale frazionario	Applicazione preliminare di un disegno di screening

Tabella 2 – Disegno fattoriale completo a 2 e 3 fattori: temperatura, pH e concentrazione di reagenti, per ciascuno dei quali sono fissati 2 livelli

Temperatura (X <sub>1</sub> )	pH (X <sub>2</sub> )	Temperatura (X <sub>1</sub> )	pH (X <sub>2</sub> )	Reagente (X <sub>3</sub> )
-	-	-	-	-
-	+	+	-	-
+	-	-	+	-
+	+	+	+	-
-	-	-	-	+
+	-	+	-	+
-	+	-	+	+
+	+	+	+	+

riguarda le modalità di dettaglio per creare i vari disegni fattoriali si rimanda ai seguenti riferimenti: Box et al., 2005; NIST/SEMA TECH, 2012.

#### 2.3.1. Disegno fattoriale completo

Un disegno fattoriale si dice completo quando si utilizzano tutte le possibili combinazioni dei livelli dei fattori. Quindi, individuati con  $k$  il numero di fattori e con  $L$  il numero di livelli che ogni fattore può assumere, il numero di esperimenti necessari per una caratterizzazione completa è pari a  $L^k$ . I disegni fattoriali completi più usati sono a 2 o 3 fattori con 2 livelli ciascuno (in genere livello alto +1 o semplicemente '+', livello basso -1 o '-'). In Tabella 2 è riportato un esempio di disegno fattoriale completo a due e tre fattori, mentre in Figura 1 è riportata una rappresentazione spaziale dei due disegni fattoriali.

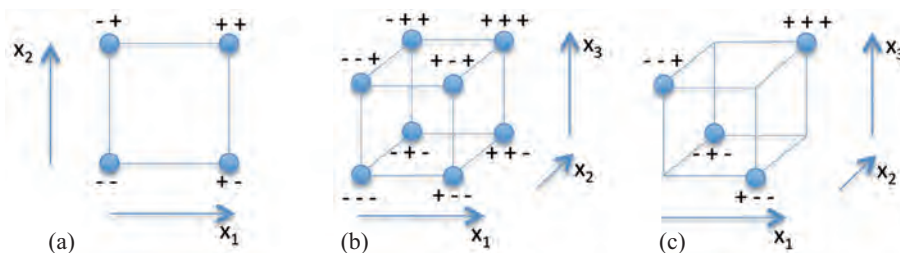


Figura 1 – Rappresentazione grafica di un disegno fattoriale: (a) completo a 2 fattori e 2 livelli per fattore; (b) completo a 3 fattori e 2 livelli per fattore; (c) frazionario a 3 fattori e 2 livelli per fattore

Questo tipo di disegni viene di solito impiegato quando il numero di fattori è inferiore a 6. Infatti, per 5 fattori il numero di prove sperimentali risulta sufficientemente limitato ( $2^5 = 32$  prove), mentre per 6 o 7 fattori il numero di prove aumenta decisamente ( $2^6 = 64$  e  $2^7 = 128$  prove). I modelli ricavabili per questi tipi di disegni sperimentali sono di tipo lineare con interazioni, come esemplificato nelle Equazioni 1 e 2 rispettivamente per disegni con 2 e 3 fattori:

$$y = b_0 + b_1(x_1) + b_2(x_2) + b_3(x_1)(x_2) + \varepsilon \quad (1)$$

$$y = b_0 + b_1(x_1) + b_2(x_2) + b_3(x_3) + b_{12}(x_1)(x_2) + b_{13}(x_1)(x_3) + b_{23}(x_2)(x_3) + b_{123}(x_1)(x_2)(x_3) + \varepsilon \quad (2)$$

dove  $y$  è la risposta,  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  sono i fattori indagati ed  $\varepsilon$  è la variabilità residua.

Le Equazioni 1 e 2 permettono di stimare gli effetti principali di ogni fattore e tutti i possibili effetti di interazione. Tuttavia questi modelli non forniscono nessuna informazione su possibili effetti di grado superiore al primo. Per avere questo tipo di informazioni sono necessari disegni sperimentali di tipo centrale (Tabella 1), dove il numero di livelli di ogni fattore deve essere superiore a 2. Infatti, con due livelli per fattore è possibile solamente interpolare funzioni di risposta lineari nei fattori. Contrariamente, la presenza di 3 o più livelli permette di determinare eventuali curvature e di interpolare funzioni quadratiche (3 livelli) o funzioni cubiche (4 o più livelli).

In conclusione, i disegni sperimentali di tipo fattoriale completo si prestano bene per obiettivi di screening dove il numero di fattori sia minore di 6. Col tempo si sono via via affermati disegni sperimentali di tipo fattoriale frazionario (paragrafo 2.3.2) che, sebbene più difficili da utilizzare, hanno quasi completamente sostituito i disegni fattoriali completi in quanto più efficaci e utilizzabili con un minor impiego di risorse.

### 2.3.2. Disegno fattoriale frazionario

Come detto sopra, studiare l'effetto di molti fattori con un disegno fattoriale completo può portare ad avere un eccessivo numero di esperimenti da effettuare. Se i fattori sono molti e specialmente per una fase di screening, può essere utile condurre pochi esperimenti in grado di fornire una visione, sebbene non dettagliata, abbastanza rappresentativa rispetto a come i fattori interagiscono tra loro, per capire quali esperimenti impostare nelle fasi suc-

cessive. Questo metodo di indagine, che prende il nome di "sequential approach", basato sull'applicazione di disegni fattoriali frazionari, permette di investigare un gran numero di fattori mantenendo limitato il dispendio di risorse e fornendo al tempo stesso un alto livello di informazione.

Un disegno fattoriale frazionario è composto da un sotto-insieme degli esperimenti di un disegno fattoriale completo; il numero di esperimenti si calcola come  $L^{k-p}$ , dove  $p$  indica di quanto il disegno completo è frazionato ( $1/2, 1/4, 1/8, 1/16 \dots 1/2^p$ ). Ad esempio, volendo studiare l'effetto di 3 fattori con 2 livelli ciascuno, anziché condurre  $2^3$  esperimenti per avere un disegno fattoriale completo, si potrebbe dimezzare ( $p=1$ ) il disegno fattoriale completo per un totale di  $2^{3-1}$  esperimenti. Il modello che ne deriva è lo stesso descritto in Equazione 2. Sebbene la stima permetta di ottenere gli 8 parametri del modello, solo 4 di essi differiranno tra loro: in altre parole, ciascun valore stimato si riferisce ad una coppia di parametri, ad esempio  $b_1 = b_{12}$  = valore stimato. In questo caso lo sperimentatore non può sapere se il valore stimato si riferisce all'effetto principale di  $x_1$  o all'effetto di interazione tra  $x_1$  e  $x_2$ . Nella metodologia DoE questo effetto è definito "confounding" e l'abilità di chi utilizza la metodologia DoE sta nel creare disegni frazionari che generino "confusione": i) tra coefficienti di non particolare interesse (ad esempio, si confondono interazioni di terzo grado), o ii) tra gruppi di coefficienti di cui si possa con certezza affermare la non significatività di uno o più coefficienti perché già risultati non significativi da un disegno sperimentale pregresso. In riferimento all'esempio già illustrato, un modo efficace di frazionare il disegno sperimentale è evidenziato in Figura 1c. In Tabella 3 è illustrato l'effetto di confounding nei coefficienti a causa del frazionamento: ogni effetto principale è confuso con un solo effetto di interazione e l'intercetta è confusa con l'interazione tripla. Nel caso in cui nessuno dei coefficienti dovesse risultare significativo, il vantaggio consisterebbe nell'eseguire la metà degli esperimenti rispetto ad un disegno fattoriale completo. Inoltre, se ad esempio il valore stimato riferito a  $b_1$ , e quindi anche a  $b_2b_3$ , dovesse essere significativo, si potrebbero aggiungere degli esperimenti al disegno sperimentale per verificare se la significatività sia riferita al fattore  $x_1$ , all'interazione tra  $x_2$  e  $x_3$  o ad entrambi. In ogni caso il numero di esperimenti rimarrebbe sempre minore o, nel caso peggiore, uguale al numero di esperimenti richiesti da un disegno fattoriale completo. Inoltre, maggiore è l'iniziale numero di fattori da inve-

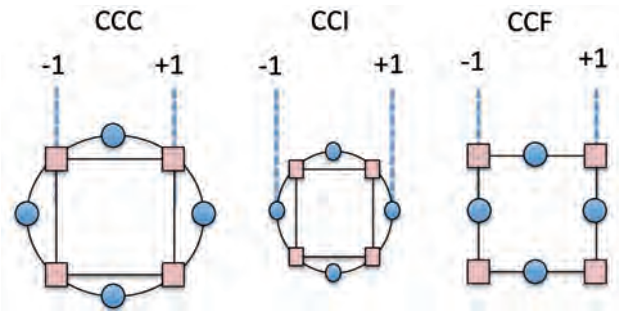
**Tabella 3 – Effetto di confounding tra i coefficienti stimati per un disegno frazionario a 2 fattori e 2 livelli per fattore. La terminologia si riferisce a Equazione 2. Il simbolo ~ indica i possibili errori nell'interpretazione degli effetti**

$b_0 \sim b_{123}$
$b_1 \sim b_{23}$
$b_2 \sim b_{13}$
$b_3 \sim b_{12}$

stigare, più l'utilizzo di un disegno fattoriale frazionario è vantaggioso.

### 2.3.3. Disegno fattoriale centrale

Ci sono tre disegni fattoriali centrali che possono essere utilizzati per obiettivi di ottimizzazione: Central Composite Circumscribed (CCC), Central Composite Inscribed (CCI) e Central Composite Face (CCF). Tutti sono formati dalla combinazione di un disegno fattoriale completo o frazionario e di una serie di punti centrali (pari al doppio del numero dei fattori) più o meno lontani dal centro di una distanza  $a$ : una rappresentazione grafica dei tre disegni a partire da un disegno fattoriale completo a due fattori è riportata in Figura 2. Per loro natura, i disegni CCC e CCI prevedono che ogni fattore abbia 5 livelli, mentre il disegno CCF 3 livelli. Nel disegno CCC, in particolare, i punti centrali escono dallo spazio di indagine del disegno fattoriale, indagando così il maggior spazio possibile, rendendolo il disegno sperimentale che meglio si presta ad una fase di ottimizzazione. Contrariamente, il disegno CCI indaga il minor spazio possibile, situazione tipica in cui i limiti  $+1$  e  $-1$  dei fattori rappresentano dei limiti reali per la fase di sperimentazione, ad esempio qualora i due livelli del fattore temperatura  $100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $20\text{ }^\circ\text{C}$  siano rispettivamente la temperatura massima raggiungibile dal forno e minima a forno spento (temperatura ambiente). I disegni CCC e CCI godono anche della proprietà definita "rotability", garantita dal fatto che tutti i punti del disegno si trovano alla stessa distanza  $a$  dal centro. In questo modo il modello ottenuto può predire nuovi valori della risposta con varianza costante (Myers et al., 2009). Al fine di garantire la proprietà di rotability la scelta del valore di  $a$  deve assumere un valore secondo la formula  $a = (L^{k-p})^{1/4}$ ; per i disegni CCC e CCI riportati in Figura 2 il valore di  $a$  è quindi uguale a  $\sqrt{2}$ . Questi disegni si prestano bene per un obiettivo di ottimizzazione e la presenza dei punti centrali permette la stima dei coefficienti del secondo ordine,



**Figura 2 – Rappresentazione grafica a due dimensioni delle tre tipologie di disegni fattoriali centrali: i quadrati rappresentano gli esperimenti di un disegno fattoriale completo, mentre i cerchi sono i punti centrali**

dove l'equazione di regressione per un disegno a 2 fattori assume la forma riportata in Equazione 3.

$$y = b_0 + b_1(x_1) + b_2(x_2) + b_{12}(x_1)(x_2) + b_{11}(x_{11})^2 + b_{22}(x_{22})^2 + \varepsilon \quad (3)$$

### 2.4. Esecuzione degli esperimenti

Per avere valenza statistica la fase di sperimentazione DoE deve garantire i seguenti principi:

- 1) *Casualizzazione*: tutti gli esperimenti del disegno sperimentale devono essere condotti senza un ordine stabilito (random). Questo permette di minimizzare l'effetto di eventuali errori sistematici sulla risposta.
- 2) *Replicazione*: alcuni esperimenti del disegno sperimentale devono essere replicati, per suddividere la varianza residua in due componenti: "lack of fit" (errore dovuto alla mancanza di uno o più fattori significativi nel modello) e "pure error" (errore dovuto alla naturale variazione del processo, non controllabile dallo sperimentatore) (Box et al., 2005).

### 2.5. Controllo delle assunzioni

Esaminare i residui ( $y_{\text{osservato}} - y$ ) è fondamentale per verificare il rispetto delle ipotesi alla base sia dell'analisi della varianza che dei metodi di regressione classica. I residui descrivono la varianza non spiegata del modello e, poiché sono una sorta di errore, il loro andamento dovrebbe essere normalmente e indipendentemente distribuito con media zero e varianza costante (Box et al., 2005). I metodi grafici sono generalmente il modo migliore per controllare se l'andamento dei residui è corretto. Un esempio concreto di come utilizzare i grafici per il controllo dei residui è fornito nei casi di studio illustrati nel

seguito. Nel momento in cui i residui non rispettano le ipotesi sopra introdotte, una trasformazione della risposta potrebbe risolvere il problema: alcuni software statistici implementano algoritmi di calcolo che automaticamente individuano la trasformazione della risposta più opportuna (vedi la trasformazione di Box-Cox proposta da Box et al., 2005).

### 3. CASO DI STUDIO 1: INFLUENZA DI COMPOSTI INORGANICI SUL DECADIMENTO DELL'ACIDO PERACETICO

L'acido peracetico (PAA) è impiegato come disinfettante in impianti di acque reflue, rappresentando una valida alternativa ai cloro-derivati poiché non sono ad oggi noti sottoprodotti tossici nell'acqua trattata (Antonelli et al., 2013). Mantenere concentrazioni residue di PAA adeguate durante la fase di disinfezione è fondamentale per garantire efficienze di inattivazione batterica idonee per il rispetto dei limiti normativi. La presenza di composti inorganici ossidabili potrebbe portare ad un eccessivo consumo di PAA con conseguente diminuzione della concentrazione residua disponibile ed un effetto limitante sulle efficienze di inattivazione batterica (Kitis, 2004).

Nel caso di studio si è valutato il consumo di PAA dovuto ad alcuni composti inorganici tipicamente presenti negli effluenti secondari di impianti di depurazione. Si è inoltre valutata l'eventuale interazione additiva o sinergica tra i vari composti inorganici nel determinare il consumo di PAA.

L'obiettivo finale è fornire indicazioni di massima ai gestori di impianto al fine di regolare con maggior precisione la dose di PAA da immettere in testa alla fase di disinfezione a seconda del contenuto inorganico del refluo.

Per tale studio è stata utilizzata la metodologia DoE al fine di individuare una dose di PAA ottima, né in eccesso (spreco di PAA) né in difetto (rischio di superamento del limite normativo sulla carica batterica in uscita): si trattava quindi di un problema di ottimizzazione. Un esame dello stato dell'arte ha portato alla selezione di 5 composti organici: gli ioni ammonio, nitrito, nitrato, ortofosfato e ferro Fe(II). Come evidenziato in Tabella 1, per obiettivi di ottimizzazione con 5 fattori coinvolti è opportuno eseguire un disegno sperimentale di screening per escludere i fattori non significativi. Pertanto, si è deciso di utilizzare un disegno fattoriale frazionario composto dalla metà degli esperimenti del disegno completo per un totale di  $2^{5-1} = 16$  esperimenti. Il disegno sperimentale finale con i relativi livelli e gli effetti di confounding è riportato in Tabella 4. Nel disegno proposto tutti gli effetti principali sono confusi con gli effetti di interazione quarta e tutti gli effetti di interazione doppia con effetti di interazione tripla. Nello studio tutti gli effetti di interazione tripla e quadrupla sono stati considerati trascurabili permettendo così di stimare ogni effetto principale e di interazione doppia senza incertezza.

Negli esperimenti è stato dosato PAA in concentrazione pari a  $10 \text{ mg}_{\text{PAA}}/\text{L}$  e la concentrazione re-

Tabella 4 – Disegno sperimentale per una valutazione di screening dell'effetto di composti inorganici sul decadimento del PAA. Il simbolo ~ indica i possibili errori nell'interpretazione degli effetti

Fattori	-	+
A: $\text{NH}_4^+$ (mg/L di N)	0,5	25
B: $\text{NO}_3^-$ (mg/L di N)	0,5	25
C: $\text{NO}_2^-$ (mg/L di N)	0,1	1
D: $\text{Fe}_2^+$ (mg/L)	0,1	5
E: $\text{PO}_4^{3-}$ (mg/L di P)	1	5

Confounding	
A ~ BCDE	AB ~ CDE
B ~ ACDE	AC ~ BDE
C ~ ABDE	AD ~ BCE
D ~ ABCE	AE ~ BCD
E ~ ABCD	BC ~ ADE
	BD ~ ACE
	BE ~ ACD
	CD ~ ABE
	CE ~ ABD
	DE ~ ABC

N° Esperimento	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{Fe}_2^+$	$\text{PO}_4^{3-}$
1	-	-	-	-	+
2	+	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	+	+	-	-	+
5	-	-	+	-	-
6	+	-	+	-	+
7	-	+	+	-	+
8	+	+	+	-	-
9	-	-	-	+	-
10	+	-	-	+	+
11	-	+	-	+	+
12	+	+	-	+	-
13	-	-	+	+	+
14	+	-	+	+	-
15	-	+	+	+	-
16	+	+	+	+	+

sidua è stata misurata ogni 2, 5, 10, 30 e 60 minuti. L'intero disegno sperimentale è stato replicato tre volte per un totale di 48 esperimenti eseguiti in ordine casuale. Ogni esperimento ha fornito 5 dati di concentrazione residua di PAA che sono stati interpolati con due cinetiche di decadimento: la cinetica di primo ordine e la cinetica di Haas e Finch (Haas and Finch, 2001), riportate di seguito:

$$C = C_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$C = (C_0 - D) \cdot e^{-k_2 t} \quad (5)$$

dove  $C_0$  è la concentrazione iniziale di PAA ( $\text{mg}_{\text{PAA}}/\text{L}$ ),  $k_1$  and  $k_2$  sono le costanti cinetiche di decadimento ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $D$  è l'iniziale consumo di PAA ( $\text{mg}_{\text{PAA}}/\text{L}$ ). La cinetica di Haas e Finch si è dimostrata migliore nell'interpretare i dati in tutti gli esperimenti, mostrando coefficienti di determinazione  $R^2$  sempre superiori a quelli della cinetica di primo ordine. Tale miglior comportamento è dovuto principalmente alla presenza di un parametro in più nella cinetica di Haas e Finch, capace di risultare in un migliore adattamento ai dati sperimentali in un contesto caratterizzato dall'incidenza di errori di misurazione rilevanti.

Negli esperimenti il decadimento di PAA ha evidenziato un iniziale consumo trascurabile, variabile tra 1,2% e 11,4% della concentrazione iniziale di PAA, seguito da un marcato decadimento esponenziale con valori di  $k$  fino a 16 volte maggiori del valore di  $k$  ottenuto in esperimenti di riferimento, in assenza di composti inorganici (consumo di PAA in sola acqua deionizzata,  $k_{\text{bianco}} = 0,0068 \text{ min}^{-1}$  e  $D_{\text{bianco}} < 0,03 \text{ mg}_{\text{PAA}}/\text{L}$ ). Conseguentemente, solo i valori di  $k$  (normalizzati rispetto alla  $k_{\text{bianco}}$ ) sono stati utilizzati come risposta per l'analisi DoE. In Figura 3 sono riportati i valori  $k/k_{\text{bianco}}$  con i relativi intervalli di confidenza al 95%.

Una regressione step-wise è stata utilizzata per l'interpretazione dei risultati ottenuti. È stato così possibile individuare quali sono i fattori che influiscono sul decadimento del PAA e gli eventuali effetti di interazione. Il modello include tutti i termini che il disegno sperimentale permette di stimare, ovvero 5 termini per gli effetti principali e 10 termini per gli effetti di interazione doppia. Il processo automaticamente aggiunge e rimuove termini, in modo da selezionare quelli che hanno un impatto significativo sulla risposta (criterio: 0,05 di significatività). La regressione termina con il modello di equazione 6 dove solamente il coefficiente rappresentativo del ferro (effetto principale) e d'interazione tra ferro e ortofosfato (effetto d'interazione) risultano significativi.

$$k = k_{\text{bianco}} [3,42 + 2,92 (Fe^{2+}) - 0,48 (Fe^{2+})(PO_4^{3-})] \quad (6)$$

dove  $e$  e rappresentano le concentrazioni degli ioni in  $\text{mg}/\text{L}$ , mentre  $k$  e  $k_{\text{bianco}}$  sono espressi in  $\text{min}^{-1}$ . Si deduce che gli ioni ferro e ortofosfato sono gli unici elementi ad influenzare il decadimento del PAA. In particolare, il ferro agisce direttamente sul consumo di PAA, probabilmente a causa della sua capacità di catalizzare la reazione di decomposizione (Yuan et al., 1997; Rothbart et al., 2012). L'ortofosfato, di per sé, non ha alcun effetto sul decadimento del PAA, ma interagisce con il ferro riducendone l'effetto catalizzante. Il modello spiega in modo esaustivo le variazioni del valore di  $k$  all'interno dello spazio indagato ( $R^2 = 0,9253$ ,  $R^2_{\text{adjusted}} = 0,9131$ ) e si dimostra affidabile anche nel predire nuovi valori della risposta ( $R^2_{\text{predicted}} = 0,8808$ ). In Figura 4 è riportato il grafico del modello, mentre in Figura 5 sono riportati i grafici dei residui per verificare la validità dell'ipotesi di normalità e omoschedasticità (varianza costante). L'ipotesi di normalità è verificata se i residui si allineano lun-

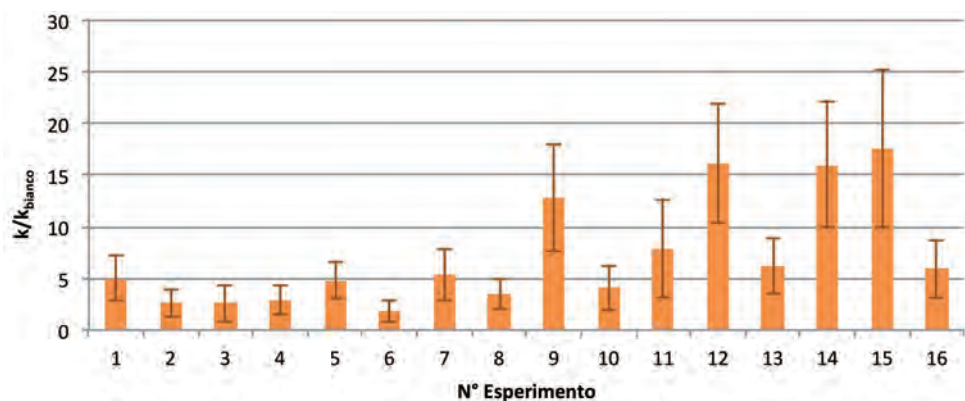


Figura 3 – Costanti cinetiche di decadimento normalizzate della cinetica di Haas e Finch, per gli esperimenti del disegno fattoriale riportato in Tabella 4. Gli intervalli di confidenza sono al 95% di significatività

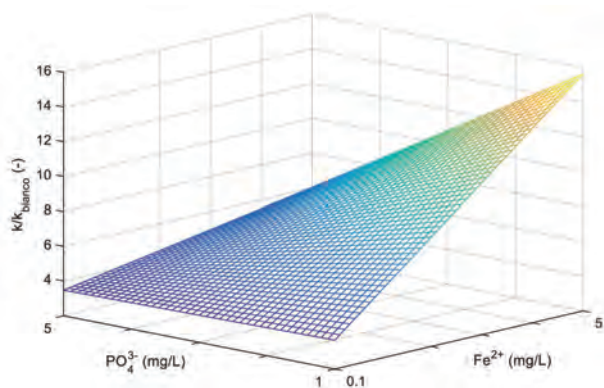


Figura 4 – Rappresentazione grafica del modello  $k/k_{bianco}$  per il decadimento del PAA in funzione della concentrazione di  $Fe^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$

go la linea rossa, come in Figura 5a. L'ipotesi di omoschedasticità, invece, è verificata se i residui sono distribuiti casualmente intorno allo zero, indipendentemente dal valore predetto dal modello, come in Figura 5b.

In conclusione, quindi, la metodologia DoE è risultata più vantaggiosa rispetto al classico metodo OVAT poiché ha permesso di valutare, con un numero limitato di esperimenti, come ogni sostanza influenzi il decadimento di PAA, ma soprattutto di evidenziare l'effetto di interazione tra gli ioni ferro e ortofosfato, che con il metodo OVAT non sarebbe sta-

to possibile individuare. Da un punto di vista operativo, per garantire un'adeguata disinfezione, senza spreco di reattivo, la dose di PAA va incrementata in presenza di un alto contenuto di ferro ( $> 4$  o  $5$  mg/L) e basso contenuto di ortofosfato ( $< 2$  o  $3$  mg/L). Qualora i valori di concentrazione di ortofosfato e ferro fossero paragonabili, la dose di PAA può rimanere nei normali valori adottati per situazioni in cui la presenza di ferro è bassa ( $< 1$  mg/L).

#### 4. CASO DI STUDIO 2: OTTIMIZZAZIONE DI UN PROCESSO DI OSSIDAZIONE AVANZATA $H_2O_2/UV$ PER LA DECOLORAZIONE DI UN EFFLUENTE SECONDARIO

I reflui provenienti da impianti tessili hanno un elevato contenuto di sostanze organiche refrattarie che difficilmente i tradizionali impianti di trattamento delle acque reflue riescono a degradare. Inoltre, i più diffusi sistemi terziari (chiariflocculazione terziaria, adsorbimento su carbone attivo, separazione su membrana) non risolvono completamente il problema poiché trasferiscono l'inquinante dalla fase liquida ad una fase solida (fango, carbone attivo), laddove lo smaltimento dei residui è un processo oneroso e di difficile gestione. I processi di ossidazione avanzata, sebbene costosi da implementare su larga scala, riescono a degradare gli inquinanti senza produrre rifiuti, quindi riducendo i costi di gestione (Schrank et al., 2007; Vilar et al., 2011). Tra questi la combinazione di acqua ossigenata e radiazione ultravioletta ( $H_2O_2/UV$ ) è ormai un trattamento consolidato.

Nel seguito si fa riferimento ad una sperimentazione a scala pilota per lo studio di applicabilità di un processo di ossidazione  $H_2O_2/UV$  alla decolorazione di un effluente secondario a forte componente tessile. Nella fattispecie, lo studio è stato svolto in un reattore a pressione cilindrico di lunghezza 55 cm, diametro 6 cm e volume 1,2 L con tempi di contatto tra 21 e 835 s, irradiato per mezzo di una lampada a vapori di mercurio a bassa pressione con spettro di emissione monocromatico a 254 nm e potenza elettrica di 35 W immersa assialmente. Nello studio sono state testate dosi di  $H_2O_2$  tra 0.1 e 2 g/L e di radiazione UV tra 0 e 1600  $mJ/cm^2$ . Ulteriori dettagli della sperimentazione sono riportati in Turolla e Antonelli (2012).

La reazione che esemplifica il processo  $H_2O_2/UV$  è la seguente:

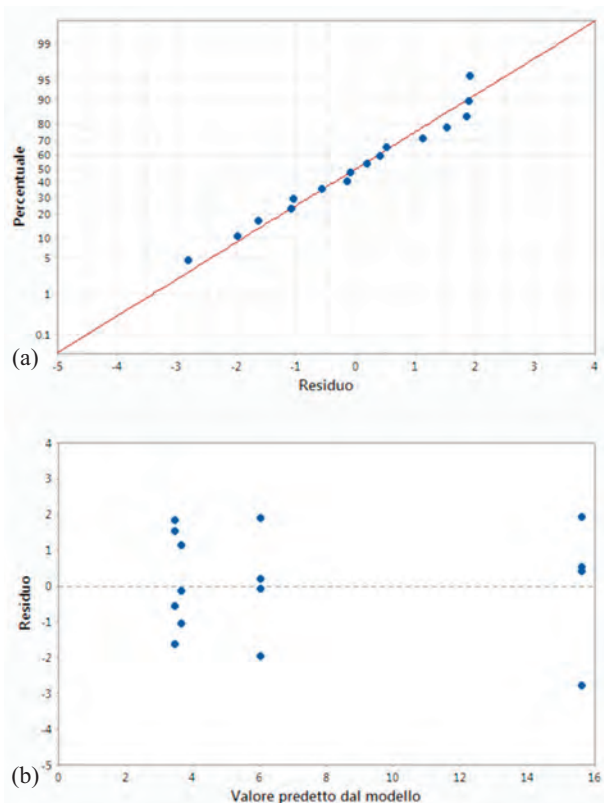


Figura 5 – Grafici dei residui per il controllo delle assunzioni di normalità (a) e omoschedasticità (b)



Il processo si basa sulla rottura fotolitica per mezzo della radiazione UV delle molecole di  $H_2O_2$  per generare radicali  $\cdot OH$ . I radicali  $\cdot OH$  degradano le molecole organiche responsabili della colorazione dei reflui, la cui presenza è stata valutata tramite misurazione dell'assorbanza alla lunghezza d'onda di 436 nm (cammino ottico: 1 cm). La sperimentazione è stata eseguita nell'arco di diversi mesi al fine di valutare l'efficienza di decolorazione al variare delle caratteristiche del refluo in ingresso e delle dosi di  $H_2O_2$  e radiazione UV, entrambe controllabili. Sono state condotte oltre 500 prove, senza seguire un disegno sperimentale predefinito per le dosi di  $H_2O_2$  e radiazione UV, con un notevole impegno di risorse (materiali ed economiche). L'obiettivo di verifica dell'applicabilità del processo è stato raggiunto e le condizioni di ottimo (efficienze di decolorazione del 30-35%) sono state ottenute per valori pari a 0,7 g/L di  $H_2O_2$  e 700 mJ/cm<sup>2</sup> per la radiazione UV.

Nel seguito si vuole mostrare come l'utilizzo di un disegno fattoriale centrale CCF avrebbe portato a risultati comparabili ma con un decisivo risparmio di risorse. In Tabella 5 è riportato il disegno sperimentale CCF, per la cui implementazione sono sufficienti 9 esperimenti. Considerando l'ampia base di dati disponibile, non si sono condotti ulteriori esperimenti, ma sono stati selezionati gli esperimenti in cui le combinazioni di dosi di  $H_2O_2$  e radiazione UV sono più prossime a quelle indicate dal disegno sperimentale. Nella fattispecie, questo ha comportato un restringimento dell'intervallo di variazione dell'intensità della radiazione UV a valori massimi di 600 mJ/cm<sup>2</sup>. Sono stati scelti 18 esperimenti, in modo tale da poter duplicare il disegno sperimentale; in particolare, le due repliche differivano solo per i valori di alcalinità iniziale, rispettivamente di 230 mgCaCO<sub>3</sub>/L e di 174 mgCaCO<sub>3</sub>/L. I valori di efficienza per ogni esperimento del disegno sperimentale sono riportati in Figura 6. Inoltre, confrontando i risultati provenienti dalle due repliche del disegno sperimentale, si è potuto valutare l'effetto che l'alcalinità iniziale ha sull'efficienza di decolorazione. Il disegno sperimentale CCF a due fattori permette la stima di un'intercetta, di 2 termini lineari, di 2 termini di interazione e di 2 termini quadratici, come mostrato nell'Equazione 8. I valori dei coefficienti stimati per le due repliche del disegno sperimentale sono riportati in Tabella 6, mentre in Figura 7 ne è fornita una rappresentazione grafica.

$$y = b_0 + b_1 (H_2O_2) + b_2 (UV) + b_{12} (H_2O_2)(UV) + b_{11} (H_2O_2)^2 + b_{22} (UV)^2 + \varepsilon \quad (8)$$

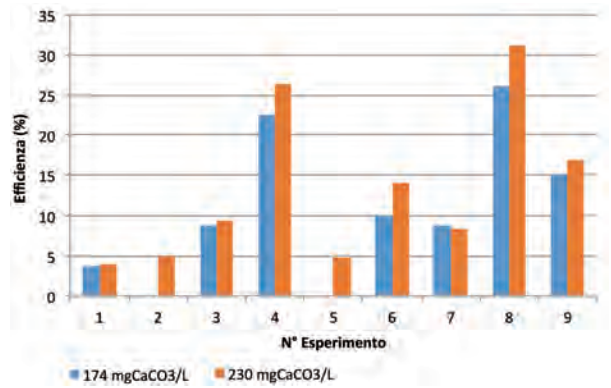


Figura 6 – Valori di efficienza di decolorazione ottenuta con il processo  $H_2O_2/UV$  per gli esperimenti del disegno fattoriale riportato in Tab. 5

Tabella 5 – Disegno sperimentale per l'ottimizzazione dell'efficienza di decolorazione di un refluo a forte componente tessile al variare delle dosi di  $H_2O_2$  e radiazione UV

Fattori	-	0	+
$H_2O_2$ (g/L)	0	1	2
UV (mJ/cm <sup>2</sup> )	0	300	600

N° Esperimento	$H_2O_2$	UV
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	-	0
6	+	0
7	0	-
8	0	+
9	0	0

Entrambe le repliche del disegno sperimentale ben descrivono la variabilità dei dati ( $R^2 > 0,96$  e  $R^2_{adjusted} > 0,90$  per entrambi i casi). Come si può notare in Figura 7, l'efficienza di decolorazione decresce una volta superata una certa dose di  $H_2O_2$  a causa dell'effetto di scavenging dell' $H_2O_2$  sui radicali  $\cdot OH$ . L'effetto complessivo consiste in una diminuzione dei radicali liberi disponibili in soluzione per reazioni di ossidazione dei composti responsabili del colore, quindi in una riduzione dell'efficienza di processo. Al contrario, l'aumento della radiazione UV porta sempre al raggiungimento di valori di efficienza maggiori, probabilmente per la maggior possibilità che la radiazione UV ha di attivare molecole di  $H_2O_2$  per produrre radicali liberi. Infine, la curvatura dei piani indica un effetto di interazione tra  $H_2O_2$  e radiazione UV mentre la distanza tra le due curve, costante su tutto il dominio,

Tabella 6 – Valori dei coefficienti stimati per i due disegni sperimentali

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_{12}$	$b_{11}$	$b_{22}$
2,11	17,28	-0,01	0,01	-9,15	0,00
2,50	16,97	-0,00	0,01	-8,20	0,00

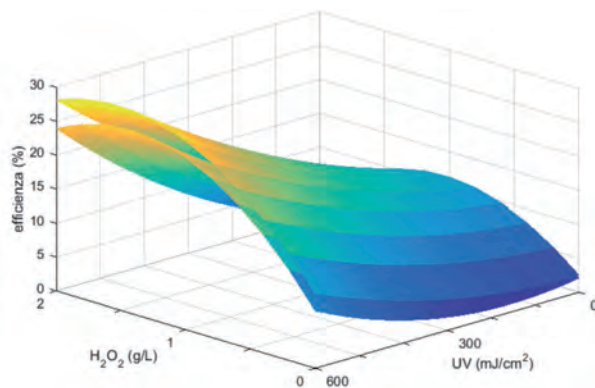


Figura 7 – Rappresentazione grafica dell'efficienza di decolorazione ottenuta con il processo  $H_2O_2/UV$  in funzione di dose di  $H_2O_2$ , radiazione UV e alcalinità del refluo

indica l'assenza di fenomeni di interazione tra alcalinità e  $H_2O_2$  o tra alcalinità e radiazione UV. Per quanto riguarda l'effetto principale associato all'alcalinità, invece, una sua maggiore presenza tende a consumare più radicali  $\cdot OH$ , con conseguente riduzione dell'efficienza complessiva di processo. Infine, il punto di ottimo (efficienze di decolorazione intorno al 30%) è stato individuato per valori pari a 1,5 g/L per  $H_2O_2$  e 600 mJ/cm<sup>2</sup> per la radiazione UV, indipendentemente dai valori di alcalinità. Come si può notare, il nuovo punto di ottimo si discosta da quello ottenuto dal metodo OVAT, in particolare per quanto riguarda la dose di  $H_2O_2$ , e la causa potrebbe essere attribuibile al fatto che il metodo OVAT non ha permesso l'individuazione del termine di interazione tra dose  $H_2O_2$  e radiazione UV.

## 5. CONCLUSIONI

La metodologia DoE è sia sul piano teorico che pratico più efficace del metodo classico OVAT nell'individuare l'influenza di una serie di parametri sulla variabile di interesse. Come illustrato attraverso i casi di studio, la metodologia DoE permette di individuare gli effetti di interazione tra i parametri indagati, consentendo un'analisi più completa del processo studiato. Inoltre, rispetto al metodo OVAT, l'utilizzo di disegni fattoriali riduce notevolmente il numero di esperimenti necessari, risultando in un uso più efficiente delle risorse disponibili.

## 6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Antonelli M., Turolla A., Mezzanotte V., Nurizzo C. (2013). Peracetic acid for secondary effluent disinfection: a comprehensive performance assessment. *Water Science and Technology* 68, 2638-2644.
- Box G.E.P., Hunter J.S., Hunter W.G. (2005). *Statistics for experimenters: design, discovery and innovation*. John Wiley & Sons.
- Brereton R.G. (2007). *Applied chemometrics for scientists*. John Wiley & Sons.
- Diamond W.J. (2001). *Practical experiment design for engineers and scientists*. John Wiley & Sons.
- Gul T., Bischoff R., Permentier H.P. (2015) Optimization of reaction parameters for the electrochemical oxidation of lidocaine with a Design of Experiments approach. *Electrochimica Acta* 171, 23-28.
- Haas C.N., Finch G.R. (2001). Methodologies for the determination of disinfection effectiveness. American Water Works Association Research Foundation.
- Kitis M. (2004). Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. *Environment International* 30, 47-55.
- Leari R. (2009). Experimental design in chemistry: a tutorial. *Analytica Chimica Acta* 652, 161-172.
- Lundstedt T., Seifert E., Abramo L., Thelin B., Nyström Å., Pettersen J., Bergman R. (1998). Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 42, 3-40.
- Myers R.H., Montgomery D.C., Anderson-Cook C.M. (2009). *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, John Wiley & Sons.
- NIST/SEMA TECH (2012). e-handbook of statistical methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>.
- Pedersen L.F., Meinelt T., Straus D.L. (2013). Peracetic acid degradation in freshwater aquaculture systems and possible practical implications. *Aquacultural Engineering* 53, 65-71.
- Rokhina E.V., Makarova K., Lahtinen M., Golovina E.A., Van As H., Vitkutyte J. (2013). Ultrasound-assisted  $MnO_2$  catalyzed homolysis of peracetic acid for phenol degradation: the assessment of process chemistry and kinetics. *Chemical Engineering Journal* 221, 476-486.
- Rothbart S., Ember E.E., Van Eldik R. (2012). Mechanistic studies on the oxidative degradation of Orange II by peracetic acid catalyzed by simple manganese(II) salts. Tuning the lifetime of the catalyst. *New Journal of Chemistry* 36, 732-748.
- Schrank S.G., Ribeiro dos Santos J.N., Souza D.S. and Souza E.E.S. (2007). Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using  $H_2O_2/UV$  process. *J. Photchem. Photobiol. A: Chem.*, 186(2-3), 125-129.
- Taguchi G. (1986). *Introduction to Quality Engineering: Designing Quality Into Products and Processes*. Asian Productivity Organization.
- Turolla A., Antonelli M. (2012). Polishing of textile wastewater by  $H_2O_2/UV$ : a comparative pilot scale study on tertiary treatment. 6<sup>th</sup> IWA Specialist Conference "Oxidation technologies for water and wastewater treatment" (AOP6). Goslar, Germany.
- Vilar V.J.P., Pinho L.X., Pintor A.M.A. and Boaventura R.A.R. (2011). Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, 85, 1927-1934.
- Yuan Z., Ni Y., Van Heiningen A.R.P. (1997). Kinetics of the peracetic acid decomposition part II: pH effect and alkaline hydrolysis. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 75, 42-47.



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2016 è sostenuta da:

