

## LA PROGRAMMAZIONE DELLA SPERIMENTAZIONE NELLO SVILUPPO DEI PROCESSI CHIMICI

Francesco Vegliò\*

**SUNTO** - Nel presente lavoro sono mostrati i vantaggi che si possono ottenere, pianificando e realizzando una sperimentazione secondo i principi della sperimentazione fattoriale. In particolare vengono messi in evidenza i criteri generali per la realizzazione di una sperimentazione fattoriale completa e frazionata. Viene inoltre mostrato un esempio applicativo di fattoriale frazionato, riguardante uno studio di ottimizzazione di un terreno colturale, nel biolcaching di un minerale manganifero di interesse industriale.

**ABSTRACT** - In the present paper the main advantages obtained in the planning of experimental tests by using factorial design are shown. In particular the general criteria to perform a full and fractional factorial experiments are highlighted. A biotechnological application, regarding an optimisation study of a cultural media in the bioleaching of a manganiferous mineral of industrial interest, is shown as an example.

---

\* Dipartimento di Chimica, Ing. Chimica e Mat., Università de L'Aquila

## INTRODUZIONE

Le ricerche industriali hanno quasi sempre come oggetto la determinazione dell'effetto di una o più variabili in diverse gradazioni quantitative o qualitative (variabili indipendenti o fattori) su una o più grandezze di interesse, come qualità di un prodotto, rendimento di processo, costo, etc. (variabili dipendenti) [12-24].

L'esecuzione di un piano di prove risulta generalmente finalizzato alla identificazione di condizioni e proprietà ottimali di un determinato processo/prodotto, all'interno degli intervalli prescelti delle variabili indipendenti. Risulta rilevante l'importanza che assume nella ricerca industriale la valutazione della significatività in senso statistico. Infatti il ricorso a metodi statistici, è reso necessario dall'inevitabile dispersione associata alle misure sperimentali.

Una sperimentazione industriale, per la definizione ed ottimizzazione dei processi/prodotti, deve, il più delle volte, essere eseguita in quanto generalmente la conoscenza delle relazioni che intercorrono tra le variabili indipendenti e dipendenti risulta inadeguata.

Le tecniche statistiche che vengono impiegate nella analisi e nella conduzione di processi industriali, sono classificate in un settore culturalmente specifico di "Controllo Statistico di Processo (SPC)" [4].

Tali tecniche comprendono fra le altre:

- disegni fattoriali completi e frazionati [20];
- metodi di definizione ed analisi della superficie di risposta [1,13];
- analisi multivariata [5-7];
- analisi delle serie temporali;
- disegni di Taguchi [11];
- etc.

È importante sottolineare che la SPC non risulta una metodologia efficiente senza un livello minimo di conoscenza del processo.

Tra le tecniche statistiche per il controllo di processo (ad esempio per l'ottenimento della qualità) assumono particolare importanza le tecniche di *design* sperimentale (DOE).

In particolare, verranno analizzate nel seguito le procedure statistico-matematiche legate alla definizione ed il trattamento dei dati, relative all'utilizzo di *factorial designs*. Esistono altre tecniche come ad es. il metodo della superficie di risposta di Box ed i metodi di Taguchi [11,13] che non verranno qui trattate.

Le tecniche dell' *Experimental Design* permettono di minimizzare il numero di prove massimizzando il contenuto di informazioni statisticamente significative da esse ricavabili.

In alternativa alla procedura sopra menzionata, sopravvive, un approccio sperimentale che risulta essere ancora ampiamente usato nella pianificazione di esperimenti, considerati nel senso piu' ampio del termine, e cioe' quella di *One-at time Procedure* [1]: viene definito un piano sperimentale in cui l' effetto di un fattore viene valutato variando i livelli di quest'ultimo, tenendo costanti i livelli di tutti gli altri fattori coinvolti nella ricerca.

Questo metodo, com'e' noto, non garantisce il raggiungimento di condizioni ottimali. Infatti, come e' possibile constatare dalla figura 1, con la procedura di variare un fattore alla volta, generalmente non si arriva alla determinazione dell' ottimo, e comunque, se cio' verra' ottenuto, tale condizione non sara' stata raggiunta in maniera efficiente ma con notevole dispendio di numero di prove [1, 13].

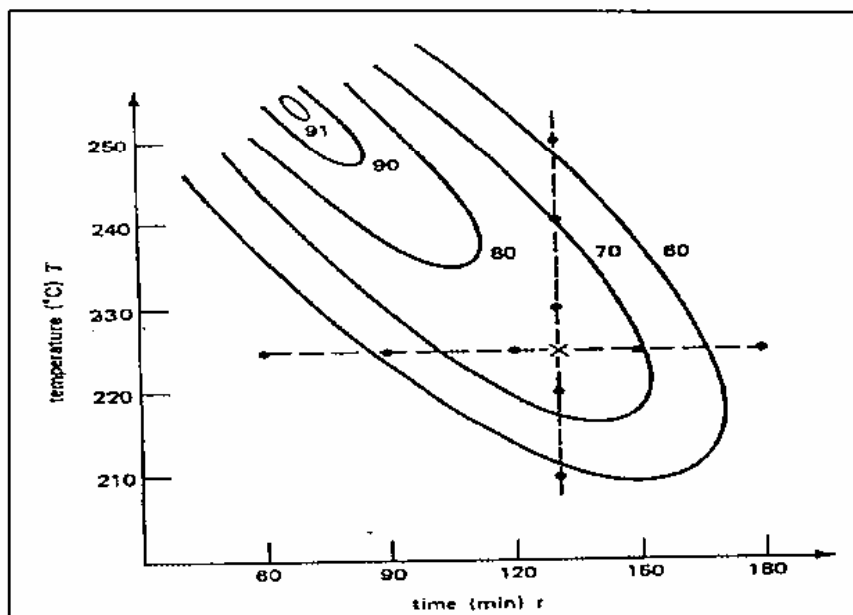


Fig.1 - Resa di reazione in funzione di temperatura e tempo di reazione: effetto di una sperimentazione variando un fattore alla volta sull'ottimizzazione di processo (Box G.E.P., [23]).

Si tenga presente che accanto alle tecniche di DOE nella sperimentazione industriale assumono particolare importanza anche l'analisi multivariata (MVA) che, tra l'altro, può in alcune applicazioni supportare il DOE [5-7].

E' stato menzionato l'utilizzo di questa tecnica in quanto l'analisi ed il trattamento dei dati di un determinato processo, le cui variabili dipendenti (risposte di processo) risultano funzione di numerose variabili indipendenti secondo leggi non completamente note, risulta differente a seconda se i dati sperimentali provengono da una sperimentazione espressamente pianificata, o se sono il risultato di una semplice collezione di dati di processo raccolti nella conduzione di un impianto. Nel primo caso e' possibile definire i dati endogeni, mentre nel secondo esogeni.

Questa apparente distinzione formale, risulta fondamentale in quanto si delineano due diverse procedure di analisi dei dati: per i dati endogeni vengono impiegate le procedure della sperimentazione fattoriale, analisi della varianza e così via, mentre per i dati esogeni risultano efficienti i metodi legati all'analisi multivariata, alla *cluster analysis*, *pattern recognition*, e quindi all'analisi fattoriale (ad esempio usando il metodo delle componenti principali) [5-7].

In questo lavoro e' stata eseguita un'analisi dei vantaggi che si ottengono quando una sperimentazione fattoriale viene realizzata nello studio di processi chimici. In particolare viene riportato un esempio di applicazione del *fractional design* relativo allo studio dell'ottimizzazione di un terreno colturale utilizzato in un processo di riduzione biologica di  $MnO_2$  di interesse industriale, operato da una coltura mista eterotrofa [19-24].

## LA SPERIMENTAZIONE FATTORIALE

La sperimentazione fattoriale viene condotta scegliendo e realizzando un reticolo di prove sperimentali, in cui in ogni nodo sono rappresentate le varie combinazioni dei valori assunti dai fattori (livelli) presi in esame [1,13,20].

Ogni combinazione dei livelli prescelti per i fattori presi in esame viene definita generalmente *trattamento*; in corrispondenza di un trattamento viene eseguito l'esperimento.

Una volta eseguita la sperimentazione i dati vengono analizzati mediante la tecnica dell'analisi della varianza (ANOVA), e successivamente

vengono eseguiti degli F-test per valutare la significativita' statistica degli effetti e delle interazioni dei fattori investigati.

L'effetto di un fattore rappresenta la variazione della risposta del processo al variare dei livelli del fattore stesso; la presenza di una interazione tra fattori viene riscontrata quando l'effetto di un fattore cambia al cambiare del livello di un'altro fattore.

I vantaggi che si ottengono nel programmare una sperimentazione secondo un reticolo fattoriale vengono mostrati nel seguito e sono legati all'ortogonalita' del disegno sperimentale, concetto che e' stato gia' discusso in altri lavori [20].

## VANTAGGI DI UNA SPERIMENTAZIONE FATTORIALE

E' possibile mostrare che se vengono studiati gli effetti dei fattori ai diversi livelli presi in esame in un determinato processo produttivo, il piu' efficiente metodo di programmazione degli esperimenti e' quello della sperimentazione fattoriale.

Da un metodo efficiente si desidera ottenere informazioni con un prefissato grado di precisione e con il minimo sforzo possibile.

Se qualche conoscenza sugli effetti dei fattori e' nota e' possibile ridurre la quantita' di sforzi richiesti usando un design modificato, con l'utilizzo di quadrati latini o esperimenti parziali [1].

I vantaggi di un design fattoriale possono essere illustrati dal seguente semplice esperimento con due fattori e due livelli. Si considerino le prove che sono mostrate nella seguente tabella, finalizzate a verificare l'influenza di due fattori (temperatura e pressione) sulla resa di un generico processo chimico, mediante una sperimentazione effettuata variando un fattore alla volta.

	$T_0$	$T_1$
$P_0$	$y_1$	$y_2$
$P_1$	$y_3$	

I valori della superficie di risposta ai vari livelli siano  $y_1, y_2, y_3$ .

L'effetto del cambiamento della temperatura ad una pressione  $P_0$  e' dato da  $(y_2 - y_1)$ , e del cambiamento di pressione, alla temperatura  $T_0$ , da  $(y_3 - y_1)$ .

Con questa sperimentazione, a causa degli errori sperimentali occorre replicare le prove almeno due volte, per avere una stima dell'errore, realizzando così un totale di 6 prove.

In alternativa si completi successivamente il piano sperimentale con il trattamento  $T_1, P_1$  e si definisca la risposta con  $y_4$ . In tal modo viene realizzato un fattoriale completo di due fattori con due livelli.

L'effetto della temperatura è stimato da  $(y_2 - y_1)$  a  $P_0$  e da  $(y_4 - y_3)$  a  $P_1$ . Se non esistono interazioni tra T e P queste stime differiscono solo dell'errore sperimentale e la media delle due differenze costituisce l'effetto della temperatura. Similmente l'effetto della pressione è stimata da  $(y_3 - y_1)$  e  $(y_4 - y_2)$  e valgono i ragionamenti fatti sopra.

In questa maniera se non esiste interazione tra i due fattori, con il modello fattoriale vengono realizzate 4 prove che hanno la stessa precisione delle 6 prove (3x2) condotte con il metodo di variazione di un fattore alla volta. Inoltre, mentre tutte e 4 le osservazioni sono utilizzate per stimare gli effetti dei due fattori nelle prove condotte con un reticolo fattoriale, nel caso del metodo di variazione di un fattore alla volta, solo i 2/3 vengono utilizzate per lo stesso scopo nella stima di un effetto principale ( $4/6 = 2/3$ ).

Considerando il caso in cui i due fattori interagiscono, allora si comprendono ulteriormente i vantaggi relativi all'utilizzo di una sperimentazione fattoriale.

Due fattori interagiscono quando l'effetto di un fattore cambia al variare dei livelli del secondo fattore: tale interazione viene definita del primo ordine (ad es. AB); questa definizione può essere estesa anche alle interazioni di ordine più alto. In tal modo possono essere definite interazioni del secondo, terzo etc. ordine (es. ABC, CDEF).

Si consideri inoltre che se con il metodo di variazione di un fattore alla volta fosse stato ottenuto:  $y_1 > y_2$  e  $y_1 > y_3$  sarebbe stato possibile erroneamente concludere che  $y_4$  è minore di  $y_1$ . Questa assunzione risulta del tutto arbitraria in quanto non tiene minimamente conto della possibile presenza, nel fenomeno in esame, di una interazione tra due fattori.

Dall'analisi delle considerazioni sopra riportate, si può concludere che:

1) quando non si hanno interazioni il modello fattoriale dà la massima efficienza nella stima degli effetti;

2) quando esiste interazione, essendo la natura di queste incognita, un design fattoriale e' necessario per evitare conclusioni errate;

3) nel modello fattoriale, l'effetto di un fattore e' stimato a prescindere della scelta dei livelli degli altri fattori, essendo il *design* ortogonale [1,20];

A queste conclusioni si perviene solo considerando due fattori e due livelli e si comprende facilmente come questi risultati siano enfatizzati nel caso in cui il numero dei fattori risulta piu' elevato.

#### 4 - FULL-FACTORIAL DESIGN

Generalmente quando si affronta uno studio preliminare di un processo chimico, ai fini di una sua maggiore conoscenza, e' opportuno cominciare lo studio con un fattoriale a due livelli (*screening*) [22,23].

A seconda del tipo di studio e degli obiettivi che si prefigge la sperimentazione si puo' decidere di eseguire un fattoriale completo (*Full-Factorial Design*) o uno frazionato (*Fractional Factorial Design*).

La scelta tra i due tipi di design viene effettuata generalmente considerando il numero di prove che deve essere realizzato e la difficolta' e/o il costo di esecuzione delle prove stesse.

In base ai risultati della sperimentazione preliminare, considerando i soli fattori significativi, si puo' procedere nello studio, massimizzando la risposta del processo, aumentando il numero di livelli (generalmente a tre) per apprezzare possibili "curvature".

Da queste considerazioni si comprende perche' siano maggiormente disponibili applicazioni di fattoriali a due ed a tre livelli, frazionati o no, rispetto al caso di  $n > 3$  livelli.

Un tipico piano sperimentale fattoriale a due livelli viene definito da una matrice di segni come in Tab.1:

In particolare questo design e' relativo ad una sperimentazione di tre fattori (denotati con A, B, C) a due livelli; questo piano sperimentale prevede pertanto l'esecuzione di 8 trattamenti, che sono denotati con le lettere minuscole della prima colonna; questo tipo di notazione per i trattamenti e' quella di Yates [1]: ad es. il trattamento ac, rappresenta la prova con i fattori A e C al livello piu' alto, mentre il fattore B e' al livello piu' basso; esistono anche altre possibilita' di definire un trattamento come ad es. con 0,1 o con 1,2: ad esempio i trattamenti (1,0,1) e (2,1,2) non sono altro che altre possibili maniere per denotare il trattamento ac.

code	A	B	C	AB	BC	AC	ABC
(1)	-	-	-	+	+	+	-
a	+	-	-	-	+	-	+
b	-	+	-	-	-	+	+
ab	+	+	-	+	-	-	-
c	-	-	+	+	-	-	+
ac	+	-	+	-	-	+	-
bc	-	+	+	-	+	-	-
abc	+	+	+	+	+	+	+

Tab.1 -  $2^3$  full-factorial design.

I segni delle prime tre colonne della matrice, indicano in maniera codificata i livelli dei fattori che devono essere considerati per la formulazione del piano sperimentale.

Le successive colonne indicano i segni da associare a vari trattamenti, per determinare le interazioni; questi vengono determinati dal prodotto dei segni contenuti nelle prime tre colonne.

Quindi considerando la Tab.1 nella sua globalita', una volta noti i valori della risposta in corrispondenza dei trattamenti, e' possibile determinare gli effetti e le interazioni associando i segni ai valori numerici delle risposte stesse. Ad es. l'effetto di A e dato da:

$$A = 1/4 [ - (1) + a - b + ab - c + ac - bc + abc ]$$

Il design sperimentale cosı' realizzato, ha la proprieta' della ortogonalita' tra gli effetti e le interazioni [20]; tale proprieta' comporta una importante implicazione fisica: ogni effetto o interazione risulta stimato indipendentemente dalla scelta dei livelli degli altri fattori. Se in una sperimentazione non si adotta un piano ortogonale, l'effetto di un dato fattore risente dell'influenza del valore dei livelli degli altri fattori rendendo i risultati dell'esperimento generalmente meno (o per niente) interpretabili.

Le fasi dell'organizzazione, esecuzione ed interpretazione dei dati ottenuti da un piano sperimentale fattoriale sono di seguito elencate:

- 1) Selezione dei fattori e dei livelli da investigare;
- 2) Definizione della matrice dei segni e dei trattamenti da eseguire;
- 3) Esecuzione delle prove;
- 4) Analisi della varianza e tests di Significativita'.

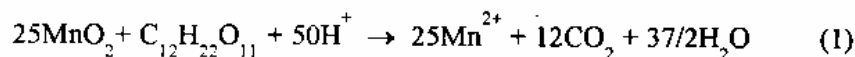


In generale, se il numero di prove previsto per una sperimentazione fattoriale risulta troppo elevato, e' possibile estrarre dal reticolo sperimentale completo soltanto alcune prove che conservano l'importante proprieta' dell'ortogonalita' (*design* frazionati).

La generazione e le implicazioni di tali reticoli sperimentali sono stati gia' descritti in un precedente lavoro [20]. In ogni modo, risulta intuitivo che la riduzione del piano sperimentale comporta una certa confusione tra gli effetti e/o le interazioni. Tale riduzione di contenuto di informazione puo' essere effettuata scegliendo appropriatamente il piano sperimentale in base all'esigenze e le finalita' che sono richieste alla sperimentazione come e' riportato nell'esempio applicativo che segue.

## ESEMPIO DI UNA SPERIMENTAZIONE FATTORIALE FRAZIONATA

L'esempio che segue riguarda lo studio di un processo di riduzione di  $MnO_2$  per via microbiologica mediante una cultura mista eterotrofa [24]. In particolare il processo puo' essere descritto dalla seguente reazione globale:



Una parte del lavoro sperimentale ha riguardato un primo *screening* dei fattori che concorrono alla formazione del terreno colturale (denominato TS) che e' stato formulato inizialmente per l'operazione di selezione ed isolamento dei microorganismi utilizzati nel processo riduttivo.

Dopo tale fase si e' voluto pertanto procedere all'ottimizzazione del terreno stesso; per questo motivo e' stata realizzata una sperimentazione fattoriale frazionata: i fattori ed i livelli investigati sono mostrati in Tab.2. I fattori sono rappresentati dai principali sali utilizzati nella preparazione di TS, ed i livelli sono rappresentati dalle concentrazioni in g/L degli stessi: i livelli del fattore F (Estratto di Lievito) rappresentano invece il volume (mL) di Y.E. al 10% (w/v) usati nella preparazione del TS.

Fattori		Livelli (g/L)	
		-	+
A	$C_{12}H_{22}O_{11}$	25.00	50.00
B	$NH_4NO_3$	1.25	2.50
C	$KH_2PO_4$	0.75	1.50
D	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.51	1.02
E	$CaCl_2$	0.00	0.10
F	Y.E. (*)	2.50	5.00

Tab.2 - Fattori e livelli investigati;

Le condizioni sperimentali che sono state mantenute costanti sono di seguito riportate: contenuto di minerale del 15%, 100 mL di TS, inoculo del 10% (v/v), temperatura 30°C, velocità di agitazione in *sheaker* di 200 rpm. Le prove sono state realizzate in beute da 300 mL [20].

Sono stati pertanto considerati 6 fattori a due livelli: il numero di prove necessario per realizzare un fattoriale completo è di 64 trattamenti ( $2^n$  trattamenti; n= numero dei fattori). Considerando che, data la variabilità del fenomeno, risulta necessario almeno replicare due volte i trattamenti, risulterebbe necessario realizzare 128 prove sperimentali.

Il numero di prove per l'esecuzione dell'esperimento è stato considerato elevato e pertanto si è proceduto ad un frazionamento del piano sperimentale. Il frazionamento è stato eseguito realizzando un piano sperimentale idoneo a stimare correttamente almeno gli effetti principali, confondendo al più le interazioni del primo ordine (*two-factorial interactions*).

È stato deciso pertanto di studiare i 6 fattori con 16 prove replicate effettuando 1/4 del design completo. L'interazione generalizzata (*Defining Contrast*) scelta per generare il piano sperimentale è di seguito riportata: I, ABCE, BCDF, ADEF; i metodi per generare il piano fattoriale frazionati sono stati riportati nel lavoro [20].

Le alias degli effetti principali e delle interazioni sono riportate in Tab.3. È possibile osservare che le alias non rappresentano altro che classi di equivalenza [20]. Considerando le interazioni del secondo e del terzo ordine trascurabili, è possibile evidenziare che il piano sperimentale frazionato permette di valutare gli effetti principali senza confusione con le interazioni del primo ordine; le interazioni del secondo ordine risultano invece, confuse l'una con l'altra come riportato in Tab.4.

---

AB	=	(CE)		
AC	=	(BE)		
AD	=	(EF)		
(AE)	=	(DF)	=	BC
AF	=	(DE)		
BD	=	CF		
BF	=	CD		

---

Tab.4 - Confusione tra le interazioni del primo ordine.

In base a considerazioni di tipo fisico, che si basano sulla conoscenza del processo riduttivo, si e' ritenuto che alcune interazioni del primo ordine possono essere ipotizzate come non significative; tale ipotesi non risulta essere limitativa, in quanto risulterebbe sempre possibile aggiungere prove sperimentali per dividere le alias, secondo un approccio sperimentale tipicamente sequenziale [1]. In ogni modo tale modo di procedere risulta perfettamente in linea con il metodo sperimentale costituito dalle seguenti fasi: ipotesi, esperimento, analisi risultati, formulazione di una successiva ipotesi. Per questo motivo le interazioni tra parentesi, mostrate in Tab.4 sono state ritenute trascurabili.

Con tali considerazioni, il design sperimentale cosi' organizzato, risulta soddisfacente per lo studio del processo in esame.

In Tab.5 sono riportati i 16 trattamenti realizzati nella sperimentazione; per la definizione codificata dei trattamenti (e' stata impiegata la notazione di Yates [1]). La generazione del piano sperimentale e' stata gia' descritta in un precedente lavoro [20].

In particolare questo design e' relativo ad una sperimentazione di tre fattori (denotati con A, B, C) a due livelli; questo piano sperimentale prevede pertanto l'esecuzione di 8 trattamenti, che sono denotati con le lettere minuscole della prima colonna; questo tipo di notazione per i trattamenti e' quella di Yates [1]: ad es. il trattamento ac, rappresenta la prova con i fattori A e C al livello piu' alto, mentre il fattore B e' al livello piu' basso; esistono anche altre possibilita' di definire un trattamento come ad es. con 0,1 o con 1,2: ad esempio i trattamenti (1,0,1) e (2,1,2) non sono altro che altre possibili maniere per denotare il trattamento ac.

run	code	A	B	C	D	E	F
1	(1)	25	1.25	0.75	0.51	0.0	2.5
2	bc	25	2.50	1.50	0.51	0.0	2.5
3	ae	50	1.25	0.75	0.51	0.1	2.5
4	abce	50	2.50	1.50	0.51	0.1	2.5
5	df	25	1.25	0.75	1.02	0.0	5.0
6	bcdf	25	2.50	1.50	1.02	0.0	5.0
7	adef	50	1.25	0.75	1.02	0.1	5.0
8	abcdef	50	2.50	1.50	1.02	0.1	5.0
9	abd	50	2.50	0.75	0.51	0.0	2.5
10	acd	50	1.25	1.50	0.51	0.0	2.5
11	bde	25	2.50	0.75	0.51	0.1	2.5
12	cde	25	1.25	1.50	0.51	0.1	2.5
13	abf	50	2.50	0.75	1.02	0.0	5.0
14	acf	50	1.25	1.50	1.02	0.0	5.0
15	bef	25	2.50	0.75	1.02	0.1	5.0
16	cef	25	1.25	1.50	1.02	0.1	5.0

Tab.5 - Trattamenti della sperimentazione fattoriale frazionata

In Tab.6 e' stata riportata l'analisi della varianza (ANOVA): dall'analisi dei risultati ottenuti e' possibile valutare il valore degli effetti e la significativita' degli effetti principali ed interazioni del primo ordine, relativi al *design* sperimentale impiegato [1,20]

La significativita' degli effetti viene determinata mediante F-test [1]; si tenga presente che l'ipotesi alla base di questo test e' che gli errori sperimentali sono distribuiti normalmente con media nulla e varianza costante al variare dei livelli dei fattori [1]. Assumere pertanto a priori che l'errore sia distribuito normalmente puo' non risultare sempre lecito, per cui in alcuni casi andrebbe verificata la forma della distribuzione dell'errore casuale.

L'errore sperimentale utilizzato nella ANOVA e' stato valutato da 2 replicazioni effettuate per ogni trattamento realizzato nella sperimentazione; il valore di  $S^2$  risulta pari a 3.11 con 16 g.d.l..

Tratt.	Effetto	Resa (%)	Effetto (%)	MS <sup>a</sup>	MS/S <sup>2</sup>
(1)	-	36.5	-	-	-
a	A	43.6	22.4	2007.0	646.4(**)
b	B	45.7	18.4	1357.9	437 (**)
ab	AB	79.6	11.4	517.6	166.7(**)
c	C	33.5	-8.2	270.6	86.9 (**)
ac	AC	43.9	0.4	0.6	0.2
bc	BC	35.1	-2.35	22.1	7.1 (*)
abc	E	68.2	0.45	0.8	0.3
d	D	35.1	-1.3	6.5	2.1
ad	AD	50.2	1.3	6.5	2.1
bd	BD	45.6	0.7	1.7	0.5
abd		77.6	-1.0	4.0	1.3
cd	CD	26.5	-2.1	16.8	5.4 (*)
acd		38.0	-0.3	0.3	0.1
bcd	F	33.4	2.5	24.5	7.9 (*)
abcd		69.5	1.5	8.8	2.8

(\*\*) Altamente significativo ( $\alpha < 0.01$ ); (\*) Significativo ( $0.01 < \alpha < 0.05$ )  
<sup>a</sup> mean square (MS)

Tab.6 - Tabella Analisi della Varianza

In Tab.6 sono stati riassunti i valori degli effetti dei fattori altamente significativi ( $p > 99\%$ ) e di quelli significativi ( $p > 95\%$ ) con i relativi intervalli fiduciosi. Dall'analisi dei risultati dell'ANOVA e' possibile constatare che:

1) il saccarosio (A) ha un effetto positivo sul processo estrattivo; l'effetto di tale fattore era d'altronde prevedibile considerando la reazione (1) ma se si tiene conto della complessita' dei fenomeni che intervengono nel processo microbiologico si comprende che la stima del valore di tale effetto risulta necessaria per la stechiometria del processo globale (reazione (1) + crescita microbica); in ogni modo e' possibile riscontrare che, nel range di condizioni sperimentali investigato, si ottiene un incremento di resa all'aumentare della concentrazione di zucchero;

2) la fonte di azoto B ha un effetto positivo, leggermente minore dell'effetto del fattore A; si tenga presente che esiste anche una considerevole interazio-

ne positiva AB: la presenza di tale interazione indica che oltre all'incremento del processo riduttivo con l'incremento dei livelli dei fattori A e B rispettivamente, si ha un contributo ulteriore al processo estrattivo a causa di un sinergismo dei due fattori;

3) la sorgente di fosforo (C) ha un effetto negativo sulla superficie di risposta; inoltre, anche se di minore importanza, esistono anche due interazioni negative di questo fattore con la sorgente di azoto (B) ed l'MgSO<sub>4</sub> (D);

4) la presenza di Y.E. incrementa significativamente la risposta del sistema, ma tale incremento risulta dello stesso ordine di grandezza delle interazioni BC e CD;

5) i fattori D, E e tutte le altre interazioni del primo ordine sono non significative;

In realta' meriterebbe una certa attenzione l'interazione CD in quanto risulta confusa con una interazione (BF) che e' stata ritenuta a priori come potenzialmente importante; considerando comunque che l'effetto del fattore B risulta scarsamente importante si puo' accettare questo risultato con una certa sicurezza. Si tenga presente comunque che in una sperimentazione fattoriale, in generale, pur non essendo significativi gli effetti principali di alcuni fattori, possono essere significative le interazioni del primo ordine tra questi; nel caso in esame, data la natura del problema, sono state fatte considerazioni anche sull'interazione CD.

A prescindere dalle considerazioni di tipo fisico sul significato degli effetti e delle interazioni, e' possibile constatare da questo esperimento quali sono stati i vantaggi dell'aver eseguito una sperimentazione fattoriale:

a) sono state effettuate 16 x 2 prove invece di 64 x 2, determinando senza confusione gli effetti principali;

b) e' stato possibile valutare la presenza di interazioni tra fattori, cosa che non risulta possibile fare effettuando sperimentazioni variando un fattore alla volta. Pur essendo presente una certa confusione tra tali interazioni, sono state ottenute sicuramente piu' informazioni dai dati sperimentali che possono essere utilizzate nella definizione di un nuovo piano sperimentale finalizzato all'ottimizzazione del terreno culturale.

## CONCLUSIONI

Nel presente lavoro sono stati descritti i vantaggi che si possono ottenere nello studio e nello sviluppo di processi chimici mostrando alcuni esempi applicativi in sperimentazioni condotte dagli A.A.

In particolare si e' voluto evidenziare l'importanza dell'organizzazione delle prove secondo piani sperimentali fattoriali completi o frazionati in termini di capacita' di apprezzare la presenza di interazioni ed in termini di efficienza della sperimentazione stessa.

Dall'analisi delle considerazioni fin qui svolte risulta spontaneo chiedersi, come metodi cosi' efficienti non sono cosi' diffusi ed utilizzati sia nell'ambito della ricerca di base che in quella industriale. Si tengano presente i notevoli risultati che sono stati ottenuti dall'industria giapponese dal dopoguerra in poi, dove questi metodi statistici sono stati ampiamente applicati nella ricerca industriale, soprattutto grazie al notevole sviluppo dato dal DOE con i metodi di Taguchi, che non sono stati trattati in questa sede, ma che hanno come base di riferimento *designs* sperimentali frazionati.

I motivi di questa mancanza dell'applicazione del DOE nella sperimentazione industriale possono essere riassunti nei seguenti punti:

- 1) la maggior parte degli studiosi e' restia a cambiare piu' di una variabile alla volta;
- 2) l'efficienza di un piano fattoriale non e' cosi' ovvia;
- 3) non esiste una sufficiente "cultura" del DOE sia per carenze nella formazione universitaria e sia nella difficolta' da parte dei responsabili industriali di percepire i vantaggi di queste tecniche;
- 4) non esiste un sufficiente interscambio culturale tra settori teorici ed applicativi del DOE; si tenga presente le notevoli difficolta' di comunicazione che esistono, in genere tra matematici, ed in particolare statistici, ed ingegneri.

In questo lavoro sono stati mostrati esempi applicativi del DOE allo studio di processi idrometallurgici; si tenga presente comunque a scanso di equivoci, che in generale, nessun metodo statistico, anche il piu' sofisticato, puo' risultare efficiente se vengono elaborati risultati di prove sperimentali condotte in maniera non corretta.

## BIBLIOGRAFIA

1. O.L. DAVIES, *The Design and Analysis of Industrial Experiments*, ICI, II<sup>a</sup> edizione, 1979.
2. R.C. BOSE, *Combinatorial Problems of Experimental Design II: Factorial Design*, in *Annals of Discrete Mathematics* (1980), 6.
3. M.N. DAS, N.C. GIRI, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 1986
4. J. F. MAC GREGOR, *On-Line Statistical Process Control*, *Chemical Engineering Progress*, p.21, Ottobre 1988.
5. L. TORO, *L'Analisi Fattoriale nello Sviluppo dei Processi Chimici*, *La Chimica e L'Industria*, p.165, n.11-12 Nov./Dic., 1975.
6. VON HUONG NGUYEN, L. TORO, L. TORO, *A Factorial Technique for Selecting Dimension of Hougén-Watson Models*, *Chemical Engineering Science*, (1977), Vol.32, 1345.
7. A. COPPACCHIOLI, A.R. GIONA, L. TORO, *Stima Economica di Impianti di Trattamento Acque con il Metodo delle Componenti Principali*, *ICP*, no III, n.5, Maggio 1975.
8. R. CALCUTT, *Putting Process Changes to the Factorial Test*, *Process Engineering*, (1990), Luglio, 44.
9. R. CALCUTT, *Setting Design on Quality for Stronger Processes*, *Process Engineering*, (1990), Agosto, 45.
10. J. MATA ALVAREZ et al., *Experimental Design: Comparative Study of their Effectiveness*, *Anales de Quimica*, p.100, vol.8, Aprile 1984.
11. G. TAGUCHI, *Linear Graphs for Orthogonal Arrays and Their Applications to Experimental Design with the Aid of Various Techniques*, *Rep. Stat. Res.*, p.1, Vol.6, No.4, 1959.
12. C. GODAWA et al., *Palladium Catalized Hydrogenation of Furan: Optimization of Production Conditions for tetrahydrofuran*, *Resources, Conservation and Recycling*, p.201, V.3, Issue:4, Giugno 1990.
13. G.E.P. BOX, W.G. HUNTER, J.S. HUNTER, *Statistics for Experimenters*, John Wiley & Sons, 1989.
14. G. BELARDI, N. SHEAU, A. MARABINI, F. VEGLIO', *Surface response method in the optimization study of a multy-gravity separator: concentration of chromite fines*. XIX International Mineral Processing Congress, 22-27 Ottobre, S. Francisco (USA) 1995 (in press)
15. A. BONOLI, F. VEGLIO', *Testing and data processing as optimisation and control tool in the mineral processing plants: a preliminary study using statistical methods of experimental design*. in: *Computer Applications and Operations Research in the Mineral Industries*, 1993 (in press).



16. C. CANTALINI, F. VEGLIO', M. PELINO, *The electrical properties of hematite humidity sensor investigated by fractiona factorial design*, Third Euro-Ceramics Symp., P. Duran and J.F. Fernandez eds., Faenza editrice Iberica S.L., Spain, (1993), V.2, pp.443-448
17. C. CANTALINI, F. VEGLIO', H.T. SUN, M. PELINO, *Microstructural features of microporous-hematite ceramics investigated by fractional factorial design*. in ECERS IV 1995, (in press).
18. S. UBALDINI, R. MASSIDDA, C. ABBRUZZESE, F. VEGLIO' , M. CENTOFANTI, dL. TORO, *Factorial experiments in the study of a bioxidative pretreatment for a conventional cyanidation of a Turkey arsenical gold ore*. In: *Progress in Mineral Processing Technology*, (H. Demirel and S. Ersayn Eds), Balkema Publisher, Rotterdam (1994), 403-409.
19. F. VEGLIO', L. TORO, M. TERRERI, C. ERCOLE, A. LEPIDI, *The surface response method in the study of a bioleaching of MnO<sub>2</sub> by heterotrophic mixed cultures*. In: *Progress in Mineral Processing Technology*, (H. Demirel and S. Ersayn Eds), Balkema Publisher, Rotterdam (1994), 379-385.
20. F. VEGLIO' e L. TORO, *Determinazione del piano sperimentale di una sperimentazione fattoriale a 2 e 3 livelli con confusione e frazionata*, *Ratio Mathematica* (1992), 4, 195-210.
21. F. VEGLIO', A. PAGLIARINI, L. TORO, *Factorial experiments for the development of a kaolin bleaching process*, *International Journal of Mineral Processing* (1993), 39, 87-99.
22. F. VEGLIO', M. RECINELLA, P. MASSACCI e L. TORO, *Screening tests in the study of the iron oxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions using statistical methods*, *Hydrometallurgy*, (1994), 35, 293-311.
23. F. VEGLIO' e L. TORO, *Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solution*, *Hydrometallurgy*, (1994), 36, 215-230.
24. F. VEGLIO', M. TERRERI and L. TORO, *Factorial experiments in the development of a pyrolusite bioleaching process using heterotrophic cultures*, *Biohydrometallurgical Technologies*, A.E. Torma, J.E.Wey and V.I. Lakshmanan (Eds.), TMS, Warrendale (Pennsylvania) (1993), 1, 269-276.