UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali

IDENTIFICAZIONE PARAMETRICA DI MODELLI PER L'INDUSTRIA ALIMENTARE: PROCESSI DI ELETTRODIALISI ED INATTIVAZIONE MICROBICA.

Relatore: Prof. Fabrizio Bezzo
Correlatore: Dr. Federico Galvanin

Laureando: RAFFAELE MARCHESINI

Anno Accademico 2012-2013

Ai miei genitori,
che mi hanno sostenuto in tutte le scelte della mia vita.

Ad Agnese,
per il supporto e l'affetto che mi ha dato in questo lungo periodo.

Riassunto

L'industria alimentare è un settore che negli ultimi anni sta divenendo sempre più ingegnerizzato, questo al fine di ottenere prodotti che presentino una costanza nelle caratteristiche chimico-fisiche nonché organolettiche. La disponibilità di modelli affidabili potrebbe consentire un ulteriore sviluppo in termini di simulazione, ottimizzazione e controllo del processo, come già accaduto nell'industria chimica e petrolchimica. La maggior parte dei processi del settore richiede modelli dinamici e la stima dei parametri di questi risulta complessa. La possibilità di realizzare campagne sperimentali progettate ad hoc, tenendo conto della struttura del modello proposta, potrebbe migliorare l'affidabilità nella stima parametrica e ridurre lo sforzo sperimentale in termini di tempo e denaro dedicati.

In questa Tesi vengono analizzati due processi dell'industria alimentare: il processo di elettrodialisi ed un processo di inattivazione microbica utilizzando un trattamento combinato di CO_2 e ultrasuoni.

La campagna sperimentale sul processo di elettrodialisi è stata condotta in collaborazione con il prof. Marcello Fidaleo del DIBAF (Dipartimento per l'Innovazione nei sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali) dell'Università della Tuscia (Viterbo). Gli esperimenti relativi al processo di inattivazione microbica sono stati invece condotti in collaborazione con il gruppo di ricerca della dott.ssa Sara Spilimbergo del Dipartimento di Ingegneria Industriale (Laboratorio Supercritico) dell'Università degli Studi di Trento.

L'applicazione delle tecniche di stima dei parametri e progettazione degli esperimenti ha permesso di ottenere dei buoni risultati sulla stima dei parametri, anche dal punto di vista statistico, sul processo di elettrodialisi, riuscendo anche ad ottenere una minimizzazione del tempo di prova e della quantità di sale utilizzato per l'esperimento. Sul modello di inattivazione la stima dei parametri è risultata poco efficace a causa di una scarsa riproducibilità dei dati sperimentali.

Indice

NOMENCLATURA **1**

INTRODUZIONE **5**

CAPITOLO 1 - Identificazione di modelli per l'industria alimentare **7**

1.1. Obiettivi della Tesi 7

1.2. Tecniche utilizzate 8

1.2.1 Analisi di sensitività ed informazione 8

1.2.2 Progettazione di esperimenti 9

1.2.3 Stima dei parametri 12

1.3. Casi Studio 14

CAPITOLO 2 - L'Elettrodialisi: processo e modellazione. **17**

2.1. Descrizione del processo di elettrodialisi. 17

2.1.1 L'apparecchiatura 18

2.1.2 Le membrane 19

2.1.3 Il sistema di ricircolo. 21

2.2. Il modello di elettrodialisi 21

2.2.1 Modellazione delle variazioni di concentrazione e volume. 23

2.2.2 Miglioramento della rappresentazione delle variazioni di volume. 25

2.2.3 Modellazione del potenziale elettrico. 26

2.2.4 Miglioramento del modello del potenziale. 27

CAPITOLO 3 - Stima dei parametri e progettazione degli esperimenti di elettrodialisi **31**

3.1. Logica di progettazione degli esperimenti. 31

3.2. Analisi di sensitività, informazione e correlazione. 34

3.3. Stima preliminare dei parametri 35

3.4. Progettazione degli esperimenti. 36

3.5. Stima dei parametri da esperimenti simulati. 40

3.6. Stima dei parametri dai dati sperimentali reali. 42

3.6.1 Stima dei parametri dall'esperimento di durata oraria 44

3.6.2 Stima dei parametri dall'esperimento di 45 minuti 46
3.6.3 Stima dei parametri utilizzando i dati di entrambi gli esperimenti 49
3.6.4 Stima dei parametri dall'esperimento con quantità di sale minima . . . 49
3.7. Analisi di sensitività sull'area di membrana effettiva 52
3.8. Confronto tra conducibilità calcolata dal modello e sperimentale 54
3.9. Lavori ulteriori. 55

CAPITOLO 4 - L'inattivazione microbica: processo, modello e identificazione . . . 57
4.1. L'acqua di cocco 58
4.2. Il processo di inattivazione: materiali e metodi 58
4.2.1 CO_2 in alta pressione 59
4.2.2 Il sistema multibatch 60
4.2.3 Il reattore per il trattamento combinato 61
4.2.4 Valutazione dell'abbattimento microbico. 63
4.3. Analisi dei dati sperimentali 63
4.4. Il modello di inattivazione microbica 65
4.5. Stima dei parametri 66
4.5.1 Trattamento con sola CO_2 66
4.5.2 Trattamento combinato 67
4.6. Progettazione di esperimenti 68
4.7. Riepilogo dei risultati e possibili lavori futuri 69

CONCLUSIONI 71

APPENDICE A - Equazioni dei modelli utilizzati 73
A.1. Modello1 73
A.2. Modello2 74

APPENDICE B - Progettazione di un esperimento per la riduzione dell'intervallo di confidenza su t_w 75

APPENDICE C - Progettazione di esperimenti con altri sali 77
C.1. Modifica del modello 77
C.2. Progettazione esperimenti con altri sali 78

APPENDICE D - Dati di inattivazione microbica. 81
D.1. Risultati Inattivazione sistema multibatch 81
D.2. Risultati Inattivazione sistema combinato 82

APPENDICE E - Descrizione dei codici utilizzati 87
E.1. Progetti completi 87
E.2. Risultati di simulazioni 88
E.3. Progettazione di Esperimenti (DoE) 88
E.4. Risultati di stime dei parametri 89

BIBLIOGRAFIA 96

RINGRAZIAMENTI 97

NOMENCLATURA

Capitolo 1

Simbolo	Descrizione
s_{y_n,θ_m}	sensitività della generica proprietà y rispetto al parametro θ
y	proprietà generica (variabile)
θ	parametro generico
x	incremento percentuale del valore del parametro
$\left(H_{y_n}\right)_\theta$	informazione sul parametro θ data dalla variabile y
$\sigma^2_{y_n}$	varianza relativa alla variabile y
ψ	misura della matrice da minimizzare (criterio)
φ	vettore di design dell'esperimento
W_s	variabile binaria per la decisione degli istanti di campionamento
ξ	variabili che compongono l'esperimento
V_θ	matrice di varianza-covarianza
$H^\star_\theta$	matrice di informazione quadrata $n_\theta \times n_\theta$
n_θ	numero di parametri da stimare
μ, ν	indici del parametro da stimare
l	indice dell'esperimento
i	indice della variabile misurata
m	indice del punto di campionamento della variabile
$\Lambda\nu_l$	set di variabili misurate nell'esperimento
$M_{i,l}$	insieme dei punti di campionamento della variabile i nell'esperimento l.
$z_{i,l}(\rho_{i,m,l})$	valore modellato della variabile i all'istante ρ nell'esperimento l
$\rho_{i,m,l}$	valore temporale del punto di capionamento m della varabile i nell'esperimento l
$\beta_{i,l}$	parametro del modello di varianza adottato per la varabile i nell'esperimento l
Φ	funzione obiettivo per la stima dei parametri
N	numero totale dei punti di campionamento
$\sigma^2_{l,i,m}$	varianza della variabile i al punto di campionamento m nell'esperimento l
$\tilde{z}_{l,i,m}$	valore sperimentale della variabile i al punto di campionamento m nell'esperimento l
$z_{l,i,m}$	valore modellato della variabile i al punto di campionamento m nell'esperimento l
$X_i\,(95\%)$	Intervallo di confidenza del parametro di indice i al 95%
$N - N_\theta$	Numero di gradi di libertà
V_{ii}	Varianza determinata dalla stima sul parametro di indice i
t_i	t-value

continua nella prossima pagina

continua dalla pagina precedente

Simbolo	Descrizione
$\hat{\theta}_i$	Valore del parametro di indice i
$\sum r$	Valore della somma dei residui pesati
χ^2	Valore tabulato utilizzato nel test χ^2

si conclude dalla pagina precedente.

Capitolo 2

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
C_{BC}	concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto concentrato	[kmol m^{-3}]
C_{BD}	concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto diluito	[kmol m^{-3}]
V_C	volume del comparto concentrato	[m^3]
V_D	volume del comparto diluito	[m^3]
t_s	numero di trasporto del soluto	[-]
t_W	numero di trasporto dell'acqua	[-]
F	costante di Faraday (96 485 336.5)	[C $kmol^{-1}$]
j	densità di corrente (pari a I_C/a_{me})	[A m^{-2}]
a_{me}	area di membrana effettiva	[m^2]
N_{cell}	numero di paia di celle	[-]
L_B	costante di membrana per il trasporto del soluto per diffusione	[m s^{-1}]
L_W	costante di membrana per il trasporto dell'acqua per diffusione	[kmol bar^{-1} m^{-2} s^{-1}]
v_W	volume molare dell'acqua	[m^3 $kmol^{-1}$]
Δc_B	differenza di concentrazione tra comparto diluito e concentrato	[kmol m^{-3}]
a_{mg}	area di membrana geometrica	[m^2]
$\Delta\pi$	differenza di pressione osmotica tra comparto diluito e concentrato	[bar]
α	variazione della densità con la concentrazione di sale (38.8)	[kg $kmol^{-1}$]
E_{el}	potenziale termodinamico e sovra-potenziale degli elettrodi	[V]
a_E	area degli elettrodi (98.99×10^{-4})	[m^2]
R_a	resistenza al passaggio della corrente per la membrana anionica	[Ω]
R_c	resistenza al passaggio della corrente per la membrana cationica	[Ω]
N_a	numero di membrane anioniche presenti nell'apparato	[-]
N_c	numero di membrane cationiche presenti nell'apparato	[-]
K_C	conducibilità delle soluzioni del comparto concentrato	[S m^{-1}]
K_D	conducibilità delle soluzioni del comparto diluito	[S m^{-1}]
K_{ers}	conducibilità delle soluzioni del comparto elettrodi	[S m^{-1}]
h_m	spessore di soluzione tra 2 membrane	[mm]
h_{ers}	spessore di soluzione nel comparto elettrodi	[mm]
T	Temperatura del sistema (293)	[K]
R	Costante universale dei gas (8314)	[J $kmol^{-1}$ K^{-1}]

Capitolo 4

Simbolo	Descrizione	Unità di misura
C_s	concentrazione di salmonella	[UFC ml^{-1}]
$C_{s,0}$	concentrazione iniziale di salmonella (inoculata)	[UFC ml^{-1}]
t	tempo di trattamento	[min]
δ	tempo necessario all'abbattimento di 1 Unità Logaritmica	[min]
p	esponente della funzione di mortalità del microorganismo	[-]
T_r	temperatura ridotta pari a T/T_c	[-]
T	temperatura assoluta alla quale viene eseguito il trattamento	[K]
T_c	temperatura critica della CO_2 = 304	[K]
W_u	potenza degli ultrasuoni applicata	[W]
A	abbattimento ottenuto con il trattamento	[Log]
ν	varianza sull'abbattimento ottenuto	[Log^2]
ω	deviazione standard sulle prove di abbattimento	[Log]

Introduzione

L'industria alimentare è un settore che negli ultimi anni sta divenendo sempre più ingegnerizzato, questo al fine di ottenere prodotti che presentino una costanza nelle caratteristiche chimico-fisiche nonché organolettiche.

Il mercato infatti richiede sempre più dei prodotti di ottima qualità con caratteristiche che rimangano pressoché invariate da lotto a lotto e che si mantengano nel tempo, questo indipendentemente dalle caratteristiche delle materie prime utilizzate.

Alcune operazioni unitarie, effettuate su alimenti o su materie prime dell'industria alimentare atte all'estrazione di sostanze utili a diversi processi industriali o al miglioramento del prodotto alimentare stesso, al giorno d'oggi vengono eseguite utilizzando le scelte tecnologiche più recenti in campo industriale. Queste tecniche permettono di ottenere miglioramenti dal punto di vista qualitativo o di prolungare la *shelf life* del prodotto, altro argomento di notevole interesse commerciale.

Si ritiene per questo motivo importante un attento controllo delle variabili operative nel corso delle diverse operazioni di trasformazione, permettendo così di raggiungere le caratteristiche finali del prodotto volute. Questo controllo viene solitamente eseguito mantenendo sotto stretta osservazione, da parte di sensori e controlli automatici, le variabili di processo, che possono essere quelle di interesse, ma spesso sono delle variabili ad alta correlazione con le caratteristiche del prodotto finito o a fine operazione.

Il controllo automatico delle operazioni viene notevolmente agevolato se si dispone di modelli: meglio se a principi primi e cioè basati su leggi fisiche e con parametri che assumono valori correlati a grandezze reali. L'utilizzo di modelli in ambito industriale, in particolare nell'industria chimica e di processo, risulta pertanto essere di notevole interesse in quanto mediante questi si riescono a controllare le varie operazioni di trasformazione.

In ambito di ricerca e sviluppo i modelli vengono invece utilizzati per comprendere meglio le evoluzioni dei diversi processi, in particolare al fine di poterli ottimizzare.

Si deduce quindi che l'utilizzo di modelli matematici in ambito ingegneristico, sia industriale che di ricerca, sia di elevata importanza. Questi modelli necessitano però di diversi parametri che devono essere identificati e stimati nella maniera più precisa possibile.

Lo scopo della presente Tesi è quindi quello di applicare dei modelli, peraltro basati su modelli già presenti in letteratura (Fidaleo e Moresi (2005) e Galvanin et al. (2014)), a due

processi dell'industria alimentare ed identificarne i parametri con la maggiore precisione statistica possibile. A questo fine, saranno utilizzate delle tecniche avanzate basate su modello di progettazione degli esperimenti.

La stesura della Tesi ha comportato la necessità di svolgere diversi esperimenti per convalidare i dati determinati con le simulazioni. È quindi opportuno ricordare che la campagna sperimentale relativa processo di elettrodialisi è stata condotta in collaborazione con il prof. Marcello Fidaleo del DIBAF (Dipartimento per l'Innovazione nei sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali) dell'Università della Tuscia (Viterbo), mentre quella relativa al processo di inattivazione microbica è stata svolta in collaborazione con il gruppo di ricerca della dott.ssa Sara Spilimbergo del Dipartimento di Ingegneria Industriale (Laboratorio Supercritico) dell'Università degli Studi di Trento.

Nel Capitolo 1, dopo aver brevemente esposto gli obiettivi della Tesi, si presentano le tecniche analitiche utilizzate per l'esecuzione delle progettazioni degli esperimenti e per la stima dei parametri. In conclusione del capitolo si introducono i 2 casi studiati nella Tesi.

Nel Capitolo 2 si presenta nel dettaglio il processo di elettrodialisi seguito e la sua modellazione a partire da articoli presenti in letteratura.

Nel Capitolo 3 viene esposta la logica di progettazione applicata al processo di elettrodialisi, vengono eseguite le analisi di sensitività delle variabili rispetto ai parametri del modello, si presentano le stime preliminari dei parametri utilizzando i dati presenti in letteratura. In seguito si espone come è stata eseguita la progettazione degli esperimenti ed i risultati ottenuti, la stima dei parametri su esperimenti simulati e quella eseguita sugli esperimenti effettuati realmente con l'impianto di elettrodialisi. A fine capitolo si riportano due brevi lavori relativi alla sensitività delle variabili rispetto all'area di membrana effettiva e un confronto tra le conducibilità previste dal modello secondo una relazione empirica e quelle lette dallo strumento nel corso dell'esperimento reale.

Nel Capitolo 4 si introduce il processo di inattivazione microbica e si presentano il substrato utilizzato (acqua di cocco) e l'organismo patogeno con il quale si eseguono le prove (*Salmonella enterica*). Vengono inoltre presentate la procedura sperimentale e gli impianti utilizzati ed il modello empirico applicato (Weibull modificato). In seguito vengono riportati i risultati della stima dei parametri e la procedura di progettazione degli esperimenti eseguita sul processo di inattivazione microbica.

In Appendice A si riportano le equazioni utilizzate nella modellazione del processo di elettrodialisi.

In Appendice B si riportano i risultati ottenuti con la progettazione di un esperimento atto a ridurre l'intervallo di confidenza sul parametro t_w.

In Appendice C si riportano le progettazioni effettuate per sali diversi dal cloruro di sodio.

In Appendice D sono riportati i dati sperimentali dei processi di inattivazione microbica.

In Appendice E vi sono le descrizioni dei codici di calcolo utilizzati nel corso della Tesi.

Capitolo 1

Identificazione di modelli per l'industria alimentare

In questa Tesi vengono considerate due tra le più recenti tecniche utilizzate nell'ambito di interesse: l'elettrodialisi e l'inattivazione microbica mediante CO_2 ad alta pressione ed ultrasuoni. In particolare sono applicate tecniche per modellare in modo affidabile i fenomeni di interesse. Nel Capitolo 1 dopo una breve introduzione che esplicita gli obiettivi della Tesi vengono richiamati i concetti alla base delle tecniche di analisi dei modelli utilizzate: analisi di sensitività ed informazione, tecniche di progettazione degli esperimenti (*Design of experiment* o DoE) e tecniche di stima dei parametri (*Parameter Estimation*). In ultimo vengono presentati i due casi studio: i processi di elettrodialisi ed i processi di inattivazione microbica con CO_2 ad alta pressione ed ultrasuoni.

1.1 Obiettivi della Tesi

L'industria alimentare è un settore in cui è particolarmente difficile applicare delle tecniche di modellazione.

Queste difficoltà risiedono in molteplici caratteristiche tipiche dell'industri alimentare che la differenziano da altri tipi di industrie come quella meccanica e quella chimica. Le materie prime lavorate sono per la maggior parte di origine agricola oppure prodotti del settore dell'allevamento. Questi materiali, principalmente quelli di origine agricola, sono soggetti a stagionalità e pertanto vi è una disponibilità variabile nel corso dell'anno della materia prima. Inoltre nel corso dell'annata produttiva le industrie alimentari si ritrovano spesso a lavorare prodotti diversi, reperibili in funzione della stagione, e questi vengono trasformati utilizzando gli stessi impianti per motivi di ottimizzazione economica e riduzione dei costi fissi. Questa caratteristica preclude a molti settori dell'industria alimentare la possibilità di operare con impianti continui che necessiterebbero di una produzione costante sia per quantità che per qualità durante tutto il corso dell'anno. L'utilizzo di impianti discontinui (*Batch mode*) è inoltre dovuto all'origine,

per lo più da laboratori di ricerca, delle tecniche utilizzate, e quindi molto spesso le tecnologie innovative vengono sottoposte solo ad uno scale-up non venendo integrate da un'apposita ingegnerizzazione per la trasformazione dell'impianto da discontinuo a continuo.

Molte operazioni che coinvolgono organismi viventi, come fermentazioni oppure sterilizzazioni/pastorizzazioni, sono processi non perfettamente conosciuti e spesso non vi è la possibilità di costruire modelli a principi primi ovvero basati su leggi fisico-chimiche ben conosciute. Sempre per quanto riguarda le applicazioni che comprendono organismi viventi anche la variabilità sui risultati ottenibili implica una difficoltà particolare nella stima dei parametri. Anche il numero di misure disponibili per la stima dei parametri dei modelli è spesso limitato in quanto la maggior parte delle misurazioni dell'industria alimentare sono dati da laboratorio (quindi con tempi lunghi di misura) o misurazioni non in linea. Anche per motivi di dinamicità degli esperimenti e quindi per durate necessariamente ridotte il numero delle misure disponibli è spesso esiguo.

L'applicazione di modelli matematici ai processi dell'industria alimentare quindi richiede particolari tecniche di calcolo, che siano in grado di simulare processi dinamici (non in stato stazionario) e che possano interpretare anche dati prodotti con una notevole variabilità permettendo l'inserimento di modelli di varianza.

L'utilizzo di appositi software di programmazione e simulazione di processi in modo dinamico dipendente dal tempo, permette l'implementazione di modelli utilizzabili anche industrialmente che riescono a prevedere il decorso delle operazioni osservandone il cambiamento nelle variabili di interesse. Inoltre applicando particolari tecniche di progettazione degli esperimenti e di stima dei parametri è possibile identificare in modo certo il valore di quest'ultimi.

L'obiettivo della Tesi è l'applicazione di tecniche di progettazione degli esperimenti e stima dei parametri per ottenere modelli sufficientemente precisi utilizzabili sia in ambito industriale che in ambiente di ricerca, per simulare processi tipici dell'industria alimentare e studiarne le possibilità di ottimizzazione.

1.2 Tecniche utilizzate

Nel presente lavoro si fa riferimento ad alcune tecniche di progettazione di esperimenti ricavate da Box e Lucas (1959) e Asprey e Macchietto (2000).

In particolare si sono utilizzate tecniche di analisi di sensitività e di informazione.

1.2.1 Analisi di sensitività ed informazione

L'analisi di sensitività si basa sull'osservazione della variazione di una variabile monitorata a causa di piccole variazioni nel valore dei parametri. In termini discreti (e quindi implementabili nel calcolatore) la sensitività della generica proprietà y (s_y) rispetto al parametro θ (e quindi la

formulazione di un singolo elemento della matrice di sensitività) può essere così rappresentata:

$$s_{y_n,\theta_m}(t) = \frac{\partial y_n(t,\theta)}{\partial \theta_m} = \frac{y_{n,\theta_m(1+x),t} - y_{n,\theta_m,t}}{\theta x} \tag{1.1}$$

dove x è l'incremento del valore del parametro in termini percentuali.

L'analisi di informazione viene eseguita sulla base delle sensitività ottenute. Una rappresentazione matematica della costruzione della matrice di informazione relativa ad una sola proprietà è la seguente:

$$\left(H_{y_n}\right)_\theta = \frac{s_{y_n,\theta_m} \cdot s_{y_n,\theta_{m+1}}}{\sigma^2_{y_n}} \quad \theta = 1...N_\theta \tag{1.2}$$

Dove σ^2 è la varianza della proprietà analizzata relativa al processo di interesse.

Sia l'analisi di sensitività che l'analisi di informazione vengono eseguite per ogni intervallo temporale, in modo da potene seguire l'andamento e determinare in questo modo gli istanti in cui l'esperimento genera più informazione o la misura è più sensibile ad una variazione del parametro.

1.2.2 Progettazione di esperimenti

Le tecniche di analisi di sensitività e di informazione, se utilizzate in un algoritmo, permettono di effettuare una progettazione degli esperimenti (*Design of Experiment* o DoE) e cioè di progettare a priori, prima di effettuare prove pratiche, gli esperimenti. La progettazione può essere realizzata attraverso tecniche basate su modello che permettono di definire quale sia la migliore strategia sperimentale (numero di esperimenti da eseguire, variazioni nelle variabili di controllo, tempi di prova e tempi di campionamento) da seguire in modo da ottenere il maggior numero di informazioni sensibili dagli esperimenti effettuati.

Le tecniche si basano sulla massimizzazione del determinante o della traccia (diversi criteri differenziati in base alla tipologia di sistema che si vuole analizzare, in particolare scelti in funzione della correlazione tra i parametri) della matrice di informazione costruita con le matrici di sensibilità delle variabili osservate. La matrice di sensibilità viene costruita a sua volta analizzando il comportamento delle variabili di interesse a variazioni dei valori dei parametri. Per maggiori informazioni si faccia riferimento a Galvanin (2010).

La progettazione degli esperimenti viene spesso preceduta da analisi di informazione e sensitività delle variabili del modello rispetto ai parametri dello stesso. Queste analisi servono per individuare, prima della progettazione vera e propria, quali sono i parametri che più influiscono sull'andamento delle variabili del modello. Le analisi di sensitività ed informazioni vengono eseguite in funzione del tempo in modo da poter osservare gli istanti in cui il processo genera più informazioni relativamente ad un preciso parametro. Per informazioni si intendono le situazioni

di maggior variabilità del processo che permettono una stima statisticamente soddisfacente del parametro di interesse.

Per lo sviluppo del presente lavoro di Tesi si è fatto riferimento alle funzioni implementate in gPROMS® che permettono di definire il DoE con relativa facilità.

In generale gli esperimenti vengono utilizzati per migliorare la conoscenza del processo e creare modelli accurati. Gli esperimenti generano informazioni ma la qualità di queste non è costante bensì varia fortemente con le condizioni sperimentali. Inoltre le informazioni generate dagli esperimenti dipendono anche da come e quando vengono misurate le variabili.

L'obiettivo del DoE è massimizzare il contenuto di informazioni degli esperimenti che si andranno ad eseguire in modo da riuscire a stimare in modo ottimale i parametri del modello, quindi si deve ottimizzare il vettore di design (condizioni iniziali e profili delle variabili controllate) ed determinare il numero ed il tempo di campionamento delle variabili dipendenti nell'esperimento. Questo equivale a dire che gli esperimenti devono essere eseguiti in modo da poter stimare da essi i parametri del modello con la minor varianza possibile.

La varianza è una misura dell'incertezza con cui viene stimato il parametro, spesso essa viene rappresentata come un intervallo di confidenza nel quale risiede il valore effettivo del parametro stimato. Il funzionamento del DoE è effettivamente impostato cercando di minimizzare la varianza dei parametri. In termini matematici ciò si può descrivere come la minimizzazione di una misura (ψ) della matrice di varianza-covarianza del parametro da stimare (Asprey e Macchietto, 2000):

$$min_{\varphi,W}\ \psi\left(V_{\theta,\varphi,W_s}\right) \tag{1.3}$$

Dove φ è il vettore di design che comprende le condizioni iniziali dell'esperimento e il profilo delle variabili manipolabili, mentre W_s è la variabile di decisione binaria che indica gli intervalli a cui campionare l'esperimento.

Il vettore di design è composto da un insieme di variabili ξ le quali devono essere soggette a delle condizioni (Process Systems Enterprise, 2010):

$$c(\xi) \geq 0 \tag{1.4}$$

$$\xi^{min} \leq \xi \leq \xi^{max} \tag{1.5}$$

La matrice di varianza-covarianza viene scritta nella forma:

$$V_\theta = \left(H_\theta^\star\right)^{-1} \tag{1.6}$$

Dove $H_\theta^\star$ è la matrice di informazione quadrata di dimensioni $n_\theta \times n_\theta$, dove n_θ è il numero di parametri (θ) da stimare. La matrice di informazione viene costruita come di seguito (Process

Systems Enterprise, 2010).

$$\left(H_\theta^\star\right)_{\mu,\nu} = \sum_{l=1}^{N_{exp}} \sum_{i \in \Lambda\nu_l} \sum_{m=1}^{M_{i,l}} \left(\frac{\left(\frac{\partial}{\partial\theta_\mu} z_{i,l}(\rho_{i,m,l})\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta_\nu} z_{i,l}(\rho_{i,m,l})\right)}{\sigma_{i,l}^2(z_{i,l}(\rho_{i,m,l}), \beta_{i,l})} \right), \ \mu, \nu = 1, ..., N_\theta \tag{1.7}$$

dove μ e ν sono gli indici dei parametri da stimare, l l'indice dell'esperimento, i l'indice della variabile misurata appartenente al set di variabili misurate nell'esperimento ($\Lambda\nu_l$) campionati secondo il numero di punti di campionamento $M_{i,l}$ di indice m.

$z_{i,l}(\rho_{i,m,l})$ è il valore della variabile i assunto nel modello al tempo di campionamento $\rho_{i,m,l}$ nell'esperimento l.

$\beta_{i,l}$ è il parametro del modello di varianza utilizzato nel modello.

L'utilizzo di apparecchiature progettate e la disponibilità di risorse può rendere necessario imporre alcuni limiti operativi e di sicurezza con cui ridurre il campo di variabilità delle grandezze manipolate.

Il DoE fornisce le risposte alle seguenti domande:

- Quali devono essere le condizioni iniziali dell'esperimento?
- Quanto deve durare l'esperimento?
- Come e quando dobbiamo manipolare le variabili (in pratica, che profilo devono assumere le variabili manipolate)?
- Quando dobbiamo prendere le misure delle variabili dipendenti?

Il DoE come già detto va a ricercare le condizioni in cui si possono massimizzare le informazioni sui parametri estrapolabili da un esperimento. Questo viene fatto minimizzando una proprietà della matrice di varianza-covarianza. A seconda della proprietà interessata vi sono diversi criteri di ottimizzazione, come riportato da Asprey e Macchietto (2002).

- Il criterio **A ottimale** minimizza la traccia della matrice, cioè cerca di minimizzare il contributo della sommatoria dei termini posti sulla diagonale della matrice di varianza-covarianza. Solitamente è un criterio utilizzabile efficacemente in situazioni di bassa correlazione fra i parametri.
- Il criterio **D ottimale** minimizza invece il determinante della matrice stessa. Esso è più impegnativo da punto di vista di calcolo, ma permette di ottenere buoni risultati anche nei casi in cui i parametri hanno una elevata correlazione.
- Il criterio **E ottimale** minimizza invece il maggior valore presente nella matrice di varianza-covarianza.

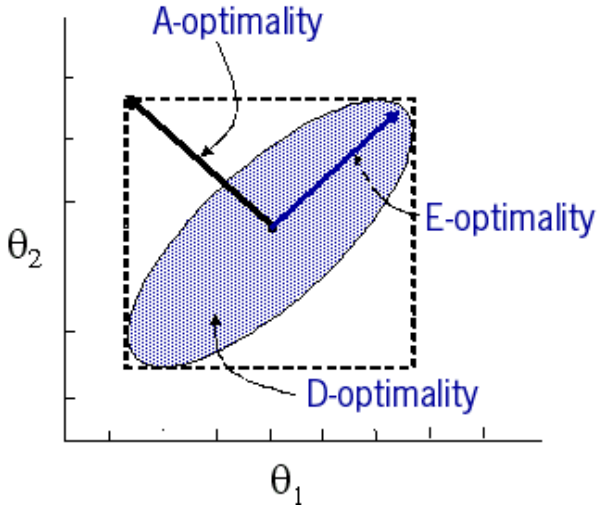


Figura 1.1: *Interpretazione grafica dei criteri per la progettazione degli esperimenti, rappresentazione della matrice varianza-covarianza dei parametri θ come un ellisse. Criterio A-ottimale: minimizza l'area di tutta la matrice andando a ridurne la diagonale. Criterio D-ottimale: minimizza l'area della matrice riducendone il determinante. Criterio E-ottimale: riduce l'area della matrice minimizzando l'asse maggiore.*

È possibile anche una interpretazione grafica dei criteri sopra citati e questa viene riportata in Figura 1.1.

Per rendere eseguibile il DoE è necessario predisporre uno o più esperimenti da progettare. Questi altro non sono che un insieme di criteri imposti all'esperimento in modo da rientrare nei vincoli necessari a garantire l'esecuzione in sicurezza della prova stessa. Tra questi vincoli vi sono il tempo di prova, al quale è necessario assegnare un minimo ed un massimo (e questo può essere utilizzato in fase di progettazione per cercare di minimizzare il tempo di prova) nonché le variabili manipolate (controlli) sia come intervalli di tempo durante i quali vengono applicate che come valore assunto dalla variabile stessa. Altri vincoli possono essere imposti per minimizzare il valore di alcune variabili che nella realtà dell'esperimento non possono superare alcuni valori (ad esempio, nel processo di elettrodialisi non è possibile superare con il valore di corrente applicata la corrente limite nel corso dell'esperimento). Negli esperimenti progettati inoltre è necessario inserire un modello di varianza delle variabili misurate nonché dei dati relativi al campionamento delle stesse. Queste informazioni sono necessarie in quanto i tempi di misurazione delle variabili e la quantità di misure effettuate influiscono molto sulle informazioni acquisibili dai diversi esperimenti.

1.2.3 Stima dei parametri

La stima dei parametri viene effettuata anch'essa utilizzando una funzione inclusa in gPROMS®: la *Parameter Estimation* o stima dei valori dei parametri. Questa tecnica sfrutta la minimizzazione di una funzione obiettivo calcolata utilizzando le differenze fra i valori sperimentali elaborati secondo la varianza della variabile misurata e quelli calcolati dal modello (Residui pesati).

In questo modo il software cerca di massimizzare la probabilità che il modello predica i valori misurati ottenuti degli esperimenti. La funzione obiettivo è la seguente:

$$\Phi = \frac{N}{2}\ln(2\pi) + \frac{1}{2} min_{\theta} \left\{ \sum_{l=1}^{N_{exp}} \sum_{i \in \Lambda\nu_l} \sum_{m=1}^{M_{i,l}} \left[\ln\left(\sigma^2_{l,i,m}\right) + \frac{\left(\tilde{z}_{l,i,m} - z_{l,i,m}\right)^2}{\sigma^2_{l,i,m}} \right] \right\} \tag{1.8}$$

dove l l'indice dell'esperimento, i l'indice della variabile misurata appartenente al set di variabili misurate nell'esperimento ($\Lambda\nu_l$) campionati secondo il numero di punti di campionamento $M_{i,l}$ di indice m. $\sigma^2_{l,i,m}$ è la varianza della variabile i al punto di campionamento m nell'esperimento l, che nel caso del modello di varianza utilizzato nella Tesi assumerà un valore costante per ogni variabile (diventa funzione solo di i). $\tilde{z}_{l,i,m}$ è il valore sperimentale della variabile i misurato al punto di campionamento m nell'esperimento l, mentre $z_{l,i,m}$ è il valore della variabile i assunto nel modello al punto di campionamento m nell'esperimento l.

Il coefficiente N che compare al primo membro dell'equazione è il numero totale di campionamenti della stima.

Il software cerca i valori di θ che minimizzano il secondo membro dell'equazione e quindi tutta la funzione obiettivo.

I valori dei parametri determinati con la stima vengono poi sottoposti a dei test per verificare se questi possono essere accettati in un intervallo di probabilità definito. I test che vengono eseguiti, e ai quali si fa riferimento in questo lavoro di Tesi, sono il t-test e il test del χ^2. Per effettuare il t-test ci si basa sul calcolo di un intervallo di confidenza (che diverrà anche un obiettivo in una progettazione descritta nell'appendice B) calcolato automaticamente dal software gPROMS®. Nella seguente formula viene descritto il calcolo dell'intervallo di confidenza al 95% (il più usato):

$$X_i(95\%) = t(0.975, N - N_{\theta}) \cdot \sqrt{V_{ii}} \tag{1.9}$$

dove i è l'indice del parametro relativo, t è la funzione t di student calcolata per il valore numerico 0.975 (ottenuto da $(1 + 0.95)/2$) e per il numero di gradi di libertà pari al numero di misurazioni N sottratto del numero di parametri N_{θ}. $V_i i$ è la varianza del parametro calcolata automaticamente sul numero di punti sperimentali della stima che si sta effettuando. Questo intervallo di confidenza viene quindi utilizzato per il calcolo del t_i chiamato in seguito t-value.

$$t_i = \frac{\hat{\theta}_i}{X_i(95\%)} \tag{1.10}$$

dove $\hat{\theta}_i$ è il valore stimato per il parametro per il quale si va a calcolare il t-value. Il t-test va a verificare se il t-value del parametro è superiore ad un valore di riferimento (t-value di riferimento) ottenuto dalla funzione di t con numero di calcolo pari a 0.95 e gradi di libertà calcolati come sopra:

$$t_{rif} = t(0.95, N - N_{\theta}) \tag{1.11}$$

Se il t-value del parametro è maggiore del t di riferimento allora il valore del parametro può essere accettato in quanto vi è una elevata probabilità che permetta al modello di approssimare bene i dati sperimentali.

Un altro test che viene eseguito sulla stima è il test del χ^2. In questo test si calcola la somma dei residui pesati ovvero la somma delle differenze fra il valore modellato e quello sperimentale elevata al quadrato rapportata al valore sperimentale per ogni punto sperimentale a disposizione. La seguente equazione è quella utilizzata dal software per il calcolo dei residui pesati:

$$\sum r = \sum_{l=1}^{N_{exp}} \sum_{i \in \Lambda \nu_l} \sum_{m=1}^{M_{i,l}} \left[\frac{(z_{l,i,m} - \tilde{z}_{l,i,m})^2}{\tilde{z}_{l,i,m}} \right] \tag{1.12}$$

Questo valore viene poi confrontato con un valore di χ^2 tabulato e se inferiore si può concludere che il modello interpreta bene il processo.

1.3 Casi Studio

Il primo caso di studio è dato dai processi di elettrodialisi che sono delle operazioni svolte in industria su vari prodotti atti a modificare la composizione in specie ioniche disciolte in soluzione (maggiori dettagli saranno forniti nel Capitolo 2). Questo processo può essere usato per desalinizzare acqua di processo oppure per rimuovere eccessi di sali in determinati prodotti. La sua applicazione nell'industria alimentare inizia ad avere un peso notevole ai nostri giorni, sia negli impianti di desalinizzazione dell'acqua (ad esempio per la potabilizzazione di acque salmastre, assieme a processi di osmosi inversa e nanofiltrazione) oppure per il trattamento di succhi di frutta al fine di ridurne l'acidità. Altre applicazioni comprendono il trattamento del siero di latte per ottenere una soluzione ricca di composti utilizzabili dall'industria e povera di sali che potrebbero dare problemi sia dal punto di vista processistico che meccanico. Nel settore enologico la tecnologia permette invece di effettuare la stabilizzazione tartarica (rimozione dell'eccesso di acido tartarico e potassio) sui vini bianchi al fine di evitarne l'intorbidamento da precipitazione post-imbottigliamento.

In questo lavoro di Tesi si prenderà in considerazione un modello proposto in letteratura (Fidaleo e Moresi, 2005) e l'obiettivo sarà quello di applicare tecniche DoE per rendere più efficiente ed affidabile l'identificazione del modello. Per la realizzazione degli esperimenti con l'impianto di elettrodialisi si è collaborato con il prof. Marcello Fidaleo del DIBAF (Dipartimento per l'Innovazione nei sistemi Biologici, Agroalimentari e Forestali) dell'Università della Tuscia (Viterbo).

La seconda applicazione riguarda un processo per l'inattivazione microbica di acqua di cocco. In particolare vengono analizzate 2 diverse procedure per l'inattivazione microbica di *Salmonella enterica* inoculata in acqua di cocco.

L'acqua di cocco viene ricavata direttamente per estrazione fisica da cocchi acerbi. Il processo di sterilizzazione del prodotto viene eseguito i 2 modi: utilizzando anidride carbonica ad alta pressione a temperature diverse e utilizzando assieme anche un apparecchio produttore di ultrasuoni. Il microorganismo scelto per l'inoculo del prodotto è *Salmonella enterica*. Questo microorganismo è uno dei patogeni per l'uomo che può dare problemi di sicurezza nel prodotto, inoltre è anche uno dei contaminanti più ostici da eliminare. Alcune prove precedenti (Calliari, 2013) su substrati diversi dall'acqua di cocco hanno evidenziato una particolare resistenza di questo organismo al trattamento con CO_2 ad alta pressione ed una delle verifiche da effettuare è infatti la sensibilità di questo patogeno al trattamento combinato con anidride carbonica ed ultrasuoni.

In questo caso, l'obiettivo del lavoro è verificare se semplici modelli correlativi utilizzati per descrivere fenomeni di disattivazione microbica (Galvanin et al., 2014) possono essere applicati con successo anche nel processo in esame e se i parametri possono essere stimati in modo affidabile. Gli esperimenti relativi al processo di inattivazione microbica sono stati condotti in collaborazione con il gruppo di ricerca della dott.ssa Sara Spilimbergo del Dipartimento di Ingegneria Industriale (Laboratorio Supercritico) dell'Università degli Studi di Trento.

Capitolo 2

L'Elettrodialisi: processo e modellazione.

L'elettrodialisi è un'operazione di separazione ben conosciuta nel mondo industriale. Essa viene utilizzata per la separazione selettiva di ioni per elettro-migrazione attraverso membrane semi-permeabili. Le membrane utilizzate per questa operazione unitaria sono a scambio anionico e cationico. L'elettro migrazione avviene grazie alla creazione di un campo elettrico generato da un potenziale elettrico direttamente applicato agli elettrodi (Lacey e Loeb, 1972), (Ho e Sirkar, 1992).

Applicazioni industriali frequenti di questa tecnica sono la potabilizzazione di acqua salmastra mediante rimozione selettiva degli ioni presenti in soluzione, nonché la desalinizzazione del siero di latte per produrre materiale grezzo utilizzabile nella produzione di alimenti per bambini. Altre applicazioni della tecnica di elettrodialisi (*ED*) nell'industria alimentare che stanno prendendo piede negli ultimi anni sono la stabilizzazione tartarica dei vini mediante *ED*, la disacidificazione dei succhi di frutta e la desalinizzazione delle melasse (Audinos, 1992), (Batchelder, 1987), (Fidaleo e Moresi, 2006).

Altri utilizzi dell'elettrodialisi in processi industriali comprendono la separazione di proteine da brodi colturali e l'estrazione di prodotti naturali da carne, pesce o vegetali utilizzando soluzioni saline, per poi separarli ed ottenere un prodotto commercializzabile in polvere o in forma granulare. Inoltre anche il trattamento di acque reflue di processi dell'industria alimentare (lavorazione del pesce in particolare) è un settore in cui l'elettrodialisi ha acquistato negli ultimi anni un interesse notevole.

2.1 Descrizione del processo di elettrodialisi.

Il processo di elettrodialisi è un processo di separazione a membrane che prevede l'applicazione di un campo elettrico esterno perpendicolarmente alle membrane. L'utilizzo del campo elettrico permette di separare specie ioniche con carica diversa, le quali vengono attirate dal polo con carica opposta.

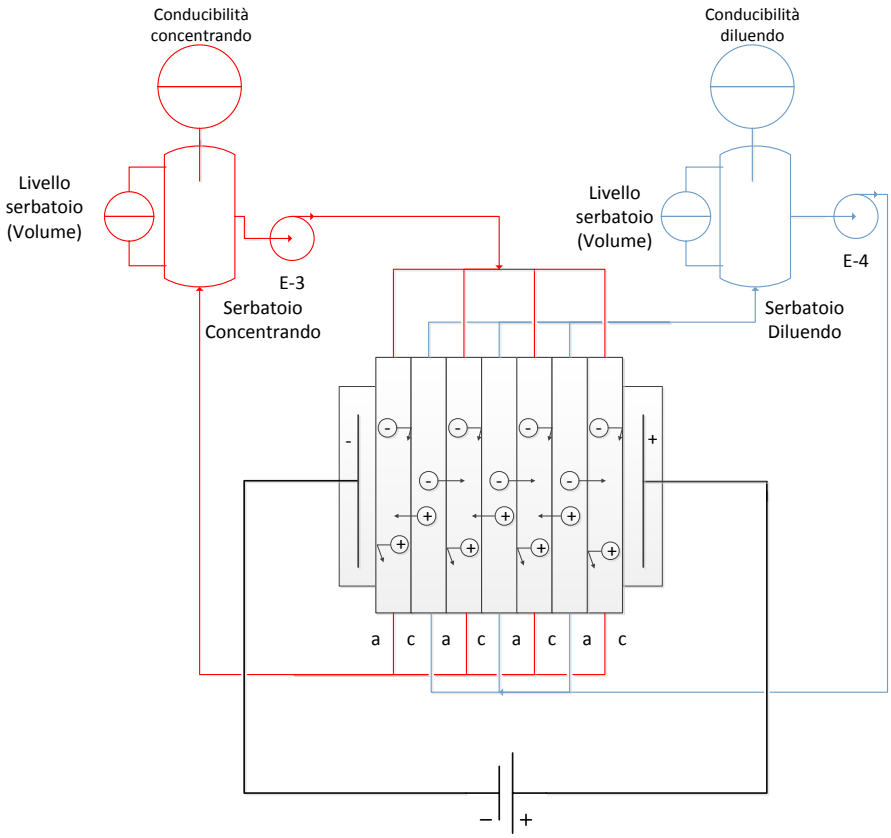


Figura 2.1: *Schema del processo di elettrodialisi utilizzato nell'artiolo Fidaleo e Moresi (2011) e per le fasi sperimentali della Tesi. Le lettere in minuscolo identificano il tipo di membrana (a per anionica e c per cationica)*

In Figura 2.1 è possibile osservare uno schema del processo di elettrodialisi con il quale vengono svolti gli esperimenti.

Mediante la costruzione di pacchi di membrane e cioè di raggruppamenti di membrane a coppie, in ciascuna coppia una membrana anionica ed una ti tipo cationico, è possibile separare dei soluti ionici sfruttando la diversa permeabilità delle stesse riguardo a particele di carica opposta.

In particolare le membrane di tipo anionico permettono il passaggio dei soli anioni mentre quelle di tipo cationico dei soli cationi. Si vengono così a creare due compartimenti diversi identificati come concentrando e diluendo in funzione dell'andamento della concentrazione di sale durante il processo.

2.1.1 L'apparecchiatura

Il sistema utilizzato per le prove di elettrodialisi è costituito da un apparecchio composto da una serie di membrane anioniche e cationiche ai cui estremi sono posti due elettrodi che permettono

Tabella 2.1: *Caratteristiche delle membrane utilizzate nel processo di elettrodialisi. Riportate da Fidaleo e Moresi (2011)*

Caratteristica	Membrana cationica	Membrana anionica	Unità di misura
Modello	Neosepta CMX-Sb	Neosepta AMX-Sb	
Spessore	0.14-0.20	0.12-0.18	mm
Carico di rottura	≥ 0.40	≥ 0.25	MPa
Resistenza elettrica a 0.5M NaCl / 25 °C	2.0-3.5	2.0-3.5	Ωcm^2
Perselettività 1.0/0.5 M KCl	92	95	%
Dimensioni nominali elettrodo	117×177.2		mm × mm
Dimensioni totali membrana	148×280		mm × mm
Superficie geometrica membrana (a_{mg})	200		cm^2
Numero paia di celle (N_{cell})	8		-
Area totale membrane (A_{mg})	0.16		m^2
Spessore canale intermembrana (h_m)	0.7		mm
Spessore compartimento elettrodo h_{ers}	9.7		mm

la creazione di un campo elettrico interno.

L'apparecchiatura consta poi in un sistema di ricircolo delle soluzioni presenti: soluzione da concentrare e soluzione da diluire. Questo sistema di ricircolo è costituito da pompe elettriche e flussimetri con i quali si possono osservare le portate dei singoli compartimenti;, le tubazioni sono collegate a due serbatoi sui quali è possibile effettuare una misura di volume in modo da determinare i flussi di solvente (acqua) attraverso le membrane.

Nei compartimenti sono poi presenti delle sonde conduttimetriche mediante le quali è possibile determinare la concentrazione di sale in ciascuna soluzione.

La corrente passante nella cella di elettrodialisi può essere regolata dal computer collegato all'apparecchiatura.

In Figura 2.2 si può osservare una fotografia dell'impianto in questione, utilizzato per gli esperimenti condotti in questo lavoro (Fidaleo e Moresi, 2011).

2.1.2 Le membrane

Per il processo è stato utilizzato un elettrodializzatore modello EUR2 (Eurodia Industrie SA, Wissous, France). Il pacco di membrane è formato da 8 membrane anioniche (Neosepta AMX-Sb) e 9 membrane cationiche (Neosepta CMX-Sb) che compongono un totale di 8 celle: 4 compartimenti diluendo e 4 compartimenti concentrando. Le caratteristiche delle membrane utilizzate sono riportate in Tabella 2.1.

Il pacco di membrane è chiuso alle estremità da 2 basi plastiche forate che separano le membrane dagli elettrodi, l'area esposta di ciascun elettrico risulta pari a circa 99 cm^2. Gli elettrodi sono in platino (anodo) e in titanio (catodo). L'area geometrica di ciascuna membrana è invece pari a 200 cm^2.

Il generatore di corrente (corrente continua) è il Mod. N5767A della Agilent Tecnologies Inc. (Santa Clara, CA, USA) e può erogare una corrente massima di 25 A a massimo 60 V.

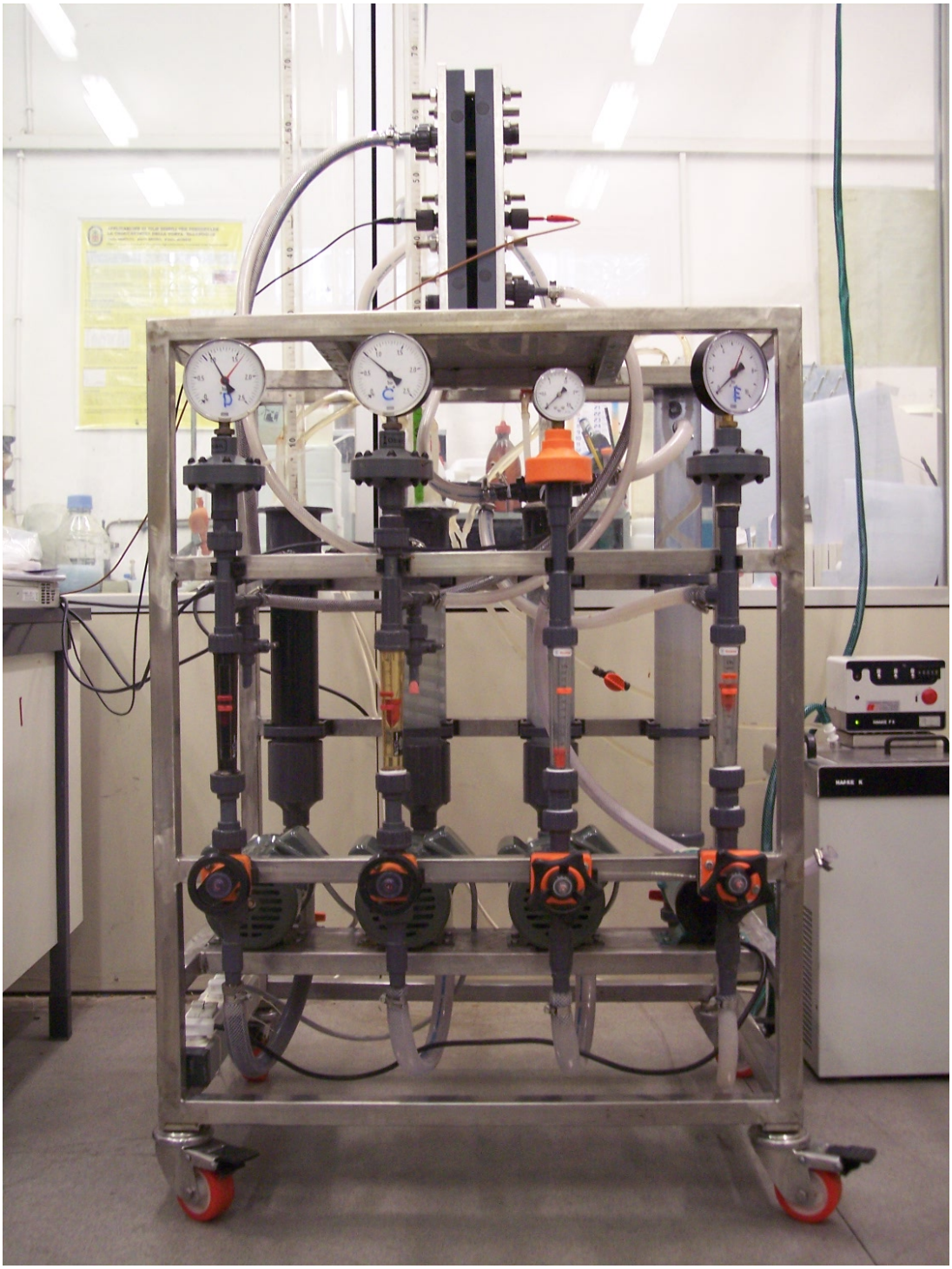


Figura 2.2: *Fotografia dell'impianto di elettrodialisi descritto nell'articolo Fidaleo e Moresi (2011) ed utilizzato per le fasi sperimentali della Tesi.*

Nella Figura 2.3 si nota il particolare del pacco di membrane.

2.1.3 Il sistema di ricircolo.

Nei compartimenti degli elettrodi è presente una soluzione apposita a concentrazione nota che viene ricircolata attraverso delle pompe centrifughe. Anche la soluzione concentranda e la soluzione diluenda vengono mantenute in movimento attraverso il ricircolo. La portata del fluido attraverso le membrane influisce sullo scambio di ioni attraverso le stesse e pertanto viene misurata attraverso gli appositi flussimetri (precisione 5% della scala) per poter determinare poi i numeri di scambio.

Ogni soluzione viene stoccata durante il processo in un apposito contenitore provvisto di una tubazione in plexiglas che permette la lettura del volume dello stesso. In questo modo è possibile quantificare la variazione volumetrica in ciascun compartimento, la quale è dovuta principalmente al flusso di solvente (acqua) attraverso le membrane.

I flussi di ciascuna soluzione vengono mantenuti costanti attraverso l'utilizzo di valvole di regolazione a sfera.

Le soluzioni di processo vengono costantemente monitorate per quanto riguarda la conducibilità e questa permette anche la quantificazione del contenuto di sale mediante una reazione empirica. Per la misurazione della conducibilità della soluzione vengono utilizzate due celle di flusso (modello Tetracon DU/T, WTW, Germany) collegate a due WTW conduttimetri (modello Inolab Cond Level 1). La conducibilità della soluzione degli elettrodi (ERS) viene invece misurata utilizzando un misuratore multiparametro discontinuo (Inolab pH/Cond 740) collegato ad una cella di misura discontinua (WTW cell modello Tetracon 325).

La temperatura del processo viene monitorata e controllata attraverso la variazione della temperatura dell'acqua di raffreddamento che scorre attraverso le serpentine posizionate nei serbatoi delle soluzioni. Il termostato utilizzato per l'operazione è il modello Haake F3 (ENCO Srl, Spinea, Italia).

2.2 Il modello di elettrodialisi

Al fine di migliorare i processi di elettrodialisi ed il loro controllo automatico nonché per la previsione dei risultati ottenibili dal processo è essenziale riuscire a modellare lo stesso secondo leggi matematiche ben definite. Nei lavori Fidaleo e Moresi (2005) e Fidaleo e Moresi (2011) vengono illustrati dei modelli che riescono a rappresentare correttamente il processo di elettrodialisi su soluzioni di cloruro di sodio.

Il modello del sistema di elettrodialisi è stato realizzato mediante l'utilizzo del software di simulazione gPROMS® di Process Sistem Enterprises. Il processo di elettrodialisi ha un andamento tipicamente dinamico, in quanto parte da volumi e concentrazioni iniziali, che in ambito industriale corrispondono a quelle del fluido da processare, per raggiungere le condizioni ci

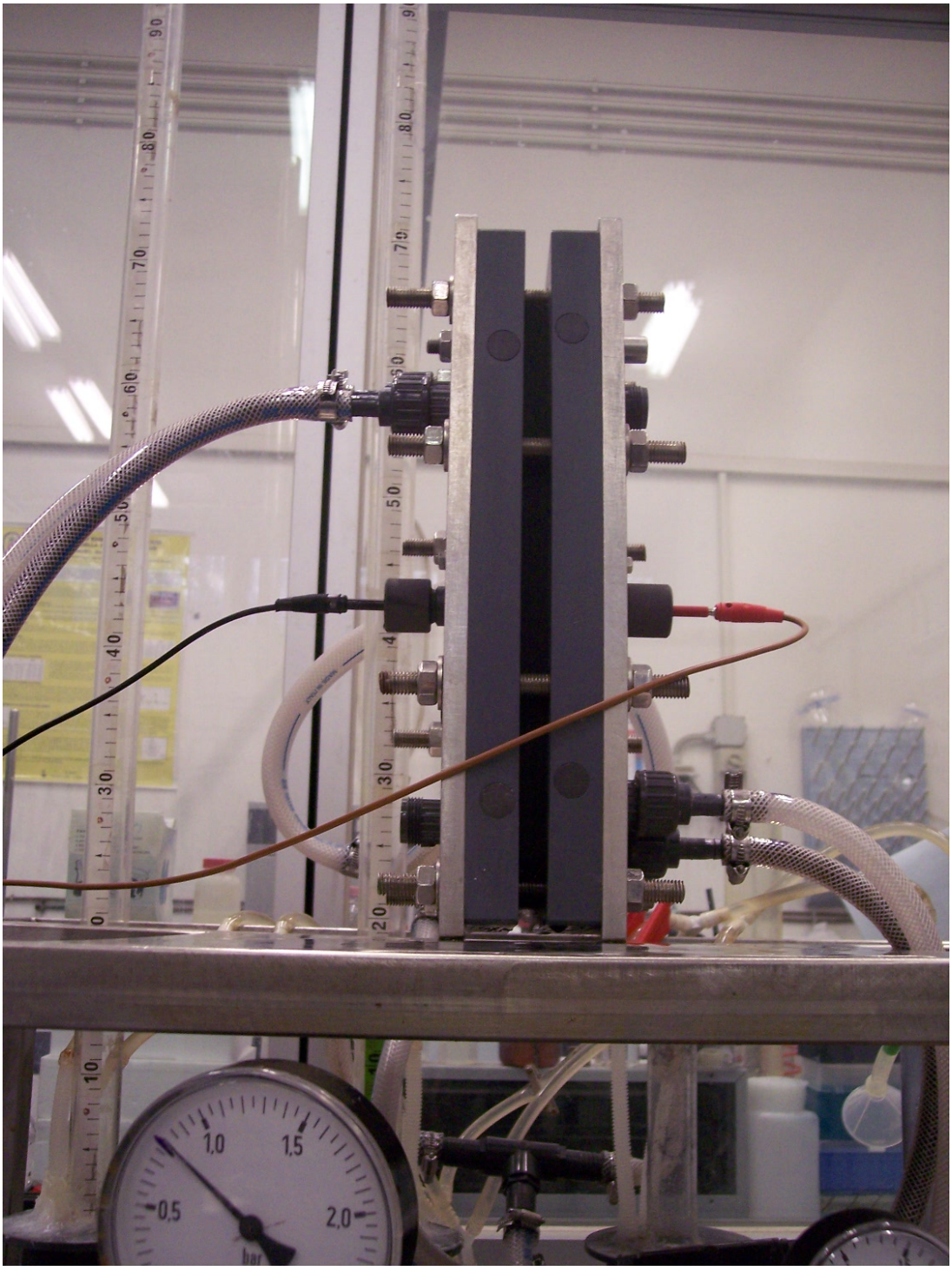


Figura 2.3: *Particolare della cella di elettrodialisi.*

concentrazione e volume finali, corrispondenti agli obiettivi del processo quando visto nell'ottica produttiva. Per la costruzione del modello sono stati utilizzati i riferimenti e le equazioni presenti in Fidaleo e Moresi (2011).

2.2.1 Modellazione delle variazioni di concentrazione e volume.

Il modello ripreso dall'articolo Fidaleo e Moresi (2005) è stato riscritto in una diversa forma in modo da poterlo utilizzare con il software di simulazione gPROMS®. Questo modello d'ora in poi verrà identificato come Modello1.

La stesura del modello è iniziata dall'utilizzo dei bilanci differenziali espressi per le variazioni di concentrazione e di volume rispettivamente dei due scomparti: concentrato e diluito.

$$\frac{dC_{BC}}{dt} = \frac{\left(\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} + L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BC} \frac{dV_C}{dt}\right)}{V_C} \tag{2.1}$$

$$\frac{dC_{BD}}{dt} = \frac{\left(-\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} - L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BD} \frac{dV_D}{dt}\right)}{V_D} \tag{2.2}$$

$$\frac{dV_C}{dt} = \frac{t_W}{F} v_W j a_{me} N_{cell} - L_W v_W \Delta\pi a_{mg} N_{cell} \tag{2.3}$$

$$\frac{dV_D}{dt} = -\frac{t_W}{F} v_W j a_{me} N_{cell} + L_W v_W \Delta\pi a_{mg} N_{cell} \tag{2.4}$$

dove:

- C_{BC}: concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto concentrato [kmol m^{-3}]
- C_{BD}: concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto diluito [kmol m^{-3}]
- V_C: volume del comparto concentrato [m^3]
- V_D: volume del comparto diluito [m^3]
- t_s: numero di trasporto del soluto [-]
- t_W: numero di trasporto dell'acqua [-]
- F: costante di Faraday (96 485 336.5 [C $kmol^{-1}$])
- j: densità di corrente (pari a I_C/a_{me}) [A m^{-2}]
- a_{me}: area di membrana effettiva [m^2]
- N_{cell}: numero di paia di celle [-]
- L_B: costante di membrana per il trasporto del soluto per diffusione [m s^{-1}]

Tabella 2.2: *Valori dei parametri del modello ripresi da Fidaleo e Moresi (2011)*

Parametro	Valore	Unità
t_s	0.969	[-]
t_w	10.08	[-]
L_B	1.38×10^{-8}	$\mathrm{m\,s^{-1}}$
L_W	1.43×10^{-7}	$\mathrm{kmol\ bar^{-1}\ m^{-2}\ s^{-1}}$

- L_W: costante di membrana per il trasporto dell'acqua per diffusione [$\mathrm{kmol\ bar^{-1}\ m^{-2}\ s^{-1}}$]
- v_W: volume molare dell'acqua (0.018 02 [$\mathrm{m^3\ kmol^{-1}}$])
- Δc_B: differenza di concentrazione tra comparto diluito e concentrato [$\mathrm{kmol\ m^{-3}}$]
- a_{mg}: area di membrana geometrica ($200 \times 10^{-4}\ \mathrm{m^2}$)
- $\Delta\pi$: differenza di pressione osmotica tra comparto diluito e concentrato [bar]

I valori dei parametri t_s, t_W, L_B, e L_W sono quelli da stimare nel corso degli esperimenti. Come valori iniziali sono stati inseriti quelli riportati in tabella 2.2, ripresi dall'articolo Fidaleo e Moresi (2011).

Anche l'area di membrana effettiva è un parametro da determinare nel corso degli esperimenti ed è estrapolabile da quelli in cui si osserva la variazione del potenziale applicato. Anche per questo parametro come primo valore per la simulazione si è utilizzato quello riportato dall'articolo: $a_{me} = 106.7 \times 10^{-4}\ \mathrm{m^2}$.

La differenza di pressione osmotica ($\Delta\pi$) è una variabile che necessita di essere modellata sulla funzione di altre variabili, pertanto si è deciso di utilizzare delle correlazioni empiriche estraendole dall'articolo Fidaleo e Moresi (2011). Ognuna delle seguenti equazioni viene scritta sia per il comparto concentrato che per il comparto diluito, e quindi la concentrazione del relativo comparto viene per semplicità scritta come C_B, così come la molalità m_B.

Pressione osmotica:

$$\pi = 46.6 \cdot m_B \cdot 1000 \tag{2.5}$$

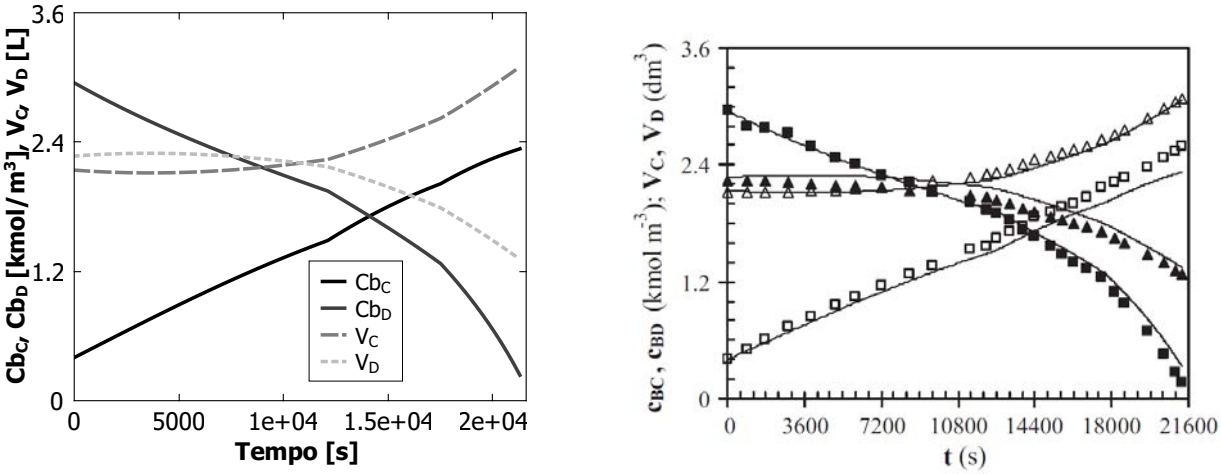
espressa in bar, il coefficiente 46.6 bar kg $\mathrm{mol^{-1}}$ è un parametro che correla la pressione osmotica alla molalità (m_B) di NaCl, mentre il coefficiente 1000 mol $\mathrm{kmol^{-1}}$ viene utilizzato per convertire la misura in moli.

Molalità:

$$m_B = \frac{C_B}{C_{pw}} \tag{2.6}$$

espressa in kmol $\mathrm{kg^{-1}}$, funzione della variabile C_{pw}: concentrazione ponderale dell'acqua definita come segue

$$C_{pw} = (\rho - M_{NaCl} \cdot C_B) \tag{2.7}$$



(a) **(b)**

Figura 2.4: *a) Andamento di C_B e V nei diversi compartimenti simulati con il modello Relativi alla prova V1 presente nell'articolo Fidaleo e Moresi (2011) b) Grafico riportato nell' articolo Fidaleo e Moresi (2011) riguardante la prova V1.*

espressa in kg m^{-3}, dove C_B è la concentrazione di sale nel comparto di calcolo (in kmol m^{-3}), mentre M_{NaCl} è la massa molare del sale utilizzato.

Densità:

$$\rho = 1000 \cdot (1 + 0.03888 \cdot C_B) \tag{2.8}$$

espressa in kg m^{-3}, dove il coefficiente 0.03888 m^3 $kmol^{-1}$ esprime l'aumento di densità in funzione della concentrazione di sale, mentre il coefficiente 1000 sta ad indicare la densità dell'acqua in kg m^{-3}.

I coefficienti che appaiono nelle correlazioni empiriche sopra descritte sono tutti riferiti al cloruro di sodio NaCl. Utilizzando le equazioni sopra riportate si sono effettuate delle simulazioni del processo con intensità di corrente costante o variabile. In particolare si è cercato di simulare una delle prove riportate in Fidaleo e Moresi (2011). Il grafico riportato in Figura 2.4a riporta la concentrazione nei due scomparti nonché il volume degli stessi nel tempo nel caso in cui i valori iniziali inseriti nel modello corrispondano a quelli della prova V1 descritta in Fidaleo e Moresi (2011); si riporta anche il grafico presente nell'articolo stesso (Figura 2.4b).

2.2.2 Miglioramento della rappresentazione delle variazioni di volume.

Utilizzando il modello Modello1 si sono riscontrate delle diversità sulla modellazione dei volumi, specialmente negli ultimi istanti delle simulazioni. Secondo indicazioni ricevute dall'autore del modello (Fidaleo, 2013d) si è quindi provveduto a migliorare il modello e costruire quindi un nuovo set di equazioni per la modellazione del volume chiamato Modello2. Il miglioramento del modello consta nell'introduzione delle dipendenze del volume dalla concentrazione di sale. Il modello viene quindi modificato come in equazioni 2.9 e 2.10 per la parte relativa

alle variazioni di volume mentre rimangono invariate le equazioni che regolano le variazioni di concentrazione.

$$\frac{dV_C}{dt} = \frac{M_W N_{cell}\left(\frac{t_W}{F} j\, a_{me} - L_W \Delta\pi a_{mg}\right) + \left(\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} + L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BC}\frac{dV_C}{dt}\right)\cdot(-\alpha + M_S)}{\rho_C - (M_S C_{BC})} \tag{2.9}$$

$$\frac{dV_D}{dt} = \frac{M_W N_{cell}\left(-\frac{t_W}{F} j\, a_{me} + L_W \Delta\pi a_{mg}\right) + \left(-\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} - L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BD}\frac{dV_D}{dt}\right)\cdot(-\alpha + M_S)}{\rho_D - (M_S C_{BD})} \tag{2.10}$$

α è una costante del valore di 38.8 kg kmol^{-1}. La modifica del modello permette una migliore rappresentazione del sistema utilizzato, in particolare i volumi vengono modellati in maniera migliore anche nella parte finale della prova.

2.2.3 Modellazione del potenziale elettrico.

Un'altra parte modellata con il software di simulazione è stata quella riguardante l'andamento del potenziale elettrico nel corso della prova. Per la modellazione del potenziale sono state attinte informazioni dagli articoli Fidaleo e Moresi (2005) e Fidaleo e Moresi (2011).

La modellazione del potenziale è risultata più complicata rispetto alla modellazione dei volumi in quanto alcune variabili chiave presenti negli articoli Fidaleo e Moresi (2005) e Fidaleo e Moresi (2011) non erano ben definite, oppure utilizzavano delle variabili per le quali non vi erano definizioni univoche. Si è quindi deciso di costruire un'equazione ad hoc 2.11 utilizzando entrambi gli articoli che non richiedesse un numero di parametri eccessivo.

$$E_V = E_{el} + \left((R_a \cdot N_a + R_c \cdot N_c) + \frac{\left(\frac{h_m}{1000}\right)\cdot(N_a + N_c - 1)}{2 \cdot a_{me}} \cdot \left(\frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D}\right) + \frac{2 \cdot h_{ers}}{1000 \cdot a_E \cdot K_{ers}}\right) \cdot I_C \tag{2.11}$$

E_{el} [V] è il potenziale termodinamico e sovra-potenziale degli elettrodi ed è una costante per ciascun esperimento. Le variabili R_a e R_c [Ω]sono le resistenze al passaggio della corrente per la membrana anionica e per quella cationica e sono dei parametri da stimare nel corso dell'esperimento (come per i parametri precedenti si sono utilizzati i risultati presenti nell'articolo come valori di prova), N_a e N_c sono invece il numero di membrane presenti. I parametri h_m e h_{ers} [mm] sono gli spessori di membrana e di strato degli elettrodi, a_E [m^2] è l'area degli elettrodi mentre K_C e K_D [S m^{-1}] sono le conducibilità delle soluzioni del comparto concentrato e del comparto diluito e vengono calcolate secondo la formula riportata in 2.12.

$$K = C_B \cdot \left(10.28 - 2.54 \cdot \sqrt{C_B}\right) \tag{2.12}$$

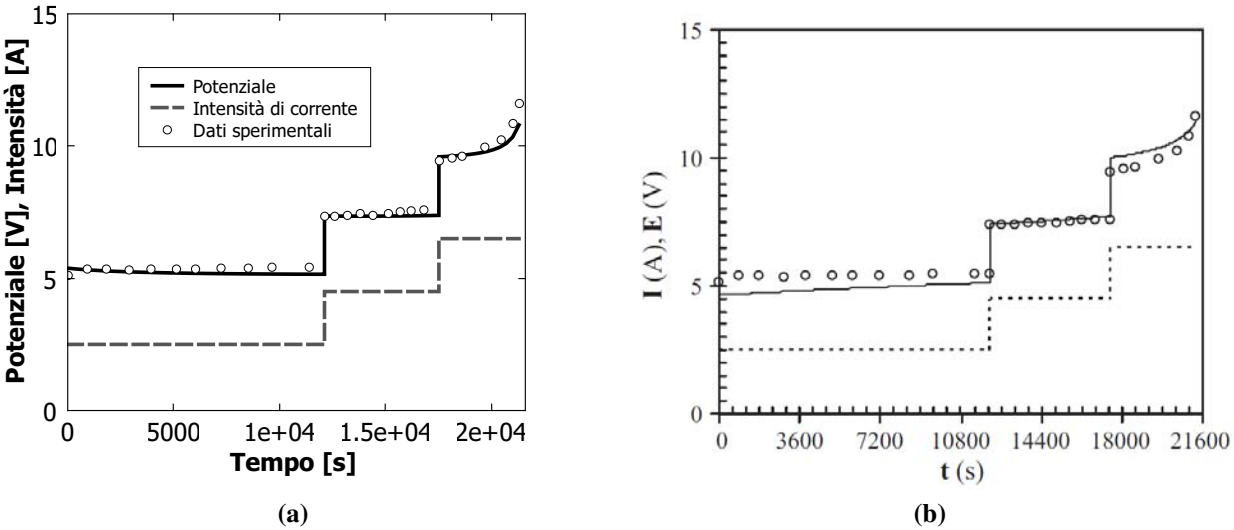


Figura 2.5: ***a)*** *Andamento del potenziale nei diversi compartimenti simulati con il modello Relativi alla prova V1 presente nell'articolo Fidaleo e Moresi (2011)*
b) *Grafico riportato nell'articolo riguardante la stessa prova.*

espressa in S m^{-1} dove i coefficienti, che dipendono dal sale utilizzato (NaCl) sono 10.28 S m^2 $kmol^{-1}$ e 2.54 S $m^{7/2}$ $kmol^{-3/2}$.

Il modello così realizzato ha permesso di ottenere un andamento (vedi Figura 2.5a) che segue bene i dati del modello sviluppato nell'articolo (Figura 2.5b) nell'ultima parte delle prove, ma non negli istanti iniziali. L'equazione entra nel set del Modello1.

2.2.4 Miglioramento del modello del potenziale.

Ulteriore passo è stato osservare quanto i dati del modello riescono a rappresentare quelli sperimentali. A questo fine sono state eseguite delle sperimentazioni virtuali con il modello utilizzando le condizioni iniziali ed i profili di corrente riportati Fidaleo e Moresi (2011) riguardanti alcune prove di validazione. In particolare sono state usate le condizioni relative alla prova V1, la stessa di cui si sono riportati i grafici precedenti. Da informazioni avute dall'autore degli articoli (Fidaleo, 2013a) si è giunti alla conclusione che la parte di modellazione del potenziale era carente perché in Modello1, nella parte relativa al potenziale, mancava l'espressione del potenziale di Donnan.

Nella formulazione del potenziale completa erano infatti presenti sia il potenziale di giunzione(o termodinamico) che quello di Donnan. Mentre il primo può essere trascurato in quanto il sistema lavora a correnti inferiori ad un terzo della corrente limite, il potenziale di Donnan ha un effetto considerevole nel caso in cui la differenza di concentrazione fra i 2 compartimenti sia elevata.

La formulazione matematica del potenziale di Donnan [V] è la seguente:

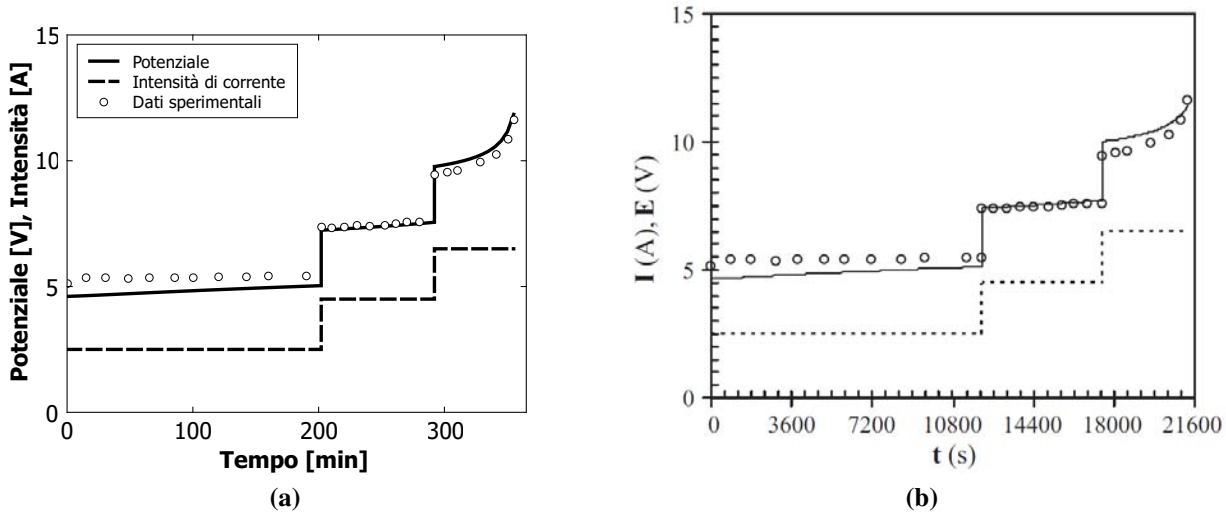
$$E_d = \left(\frac{2 \cdot t_s \cdot R \cdot T}{F}\right) \cdot \log\left(\frac{C_{BD}}{C_{BC}}\right) \tag{2.13}$$

La formula del potenziale viene quindi modificata come segue:

$$E_V = -E_d \cdot N_{cell} + E_{el} + \left((R_a \cdot N_a + R_c \cdot N_c) + \frac{\left(\frac{h_m}{1000}\right) \cdot (N_a + N_c - 1)}{2 \cdot a_{me}} \cdot \left(\frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D}\right) + \frac{2 \cdot h_{ers}}{1000 \cdot a_E \cdot K_{ers}}\right) \cdot I_C \tag{2.14}$$

dove:

- C_{BC}: concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto concentrato [kmol m^{-3}]
- C_{BD}: concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto diluito [kmol m^{-3}]
- T: Temperatura (293 K)
- t_s: numero di trasporto del soluto [-]
- R: costante universale dei gas (8314 [J $kmol^{-1\ K^{-1}}$])
- F: costante di Faraday (96 485 336.5 [C $kmol^{-1}$])
- I_C: intensità di corrente [A]
- a_{me}: area di membrana effettiva [m^2]
- N_{cell}: numero di paia di celle [-]
- a_E: area degli elettrodi (98.99×10^{-4} [m^2])
- R_a resistenza al passaggio della corrente per la membrana anionica [Ω]
- R_c resistenza al passaggio della corrente per la membrana cationica [Ω]
- N_a numero di membrane anioniche presenti nell'apparato [-]
- N_c numero di membrane cationiche presenti nell'apparato [-]
- K_C conducibilità delle soluzioni del comparto concentrato [S m^{-1}]
- K_D conducibilità delle soluzioni del comparto diluito [S m^{-1}]
- K_{ers} conducibilità delle soluzioni del comparto elettrodi [S m^{-1}]
- h_m spessore di soluzione tra 2 membrane [mm]



(a) **(b)**

Figura 2.6: ***a)*** *Andamento del potenziale (linea continua) e della corrente (puntini) nel tempo simulato su gPROMS*
b) *Grafico riportato sull'articolo del 2011: potenziale simulato (linea continua), intensità di corrente(trattini), potenziale da dati sperimentali(cerchi)*

- h_{ers} spessore di soluzione nel comparto elettrodi [mm]

Si riporta in Figura 2.6a il grafico del potenziale relativo alla prova V1 con i nuovi parametri e con inserito il potenziale di Donnan.

Tabella 2.3: *Variabili e parametri utilizzati nel modello Modello2.*

Variabile	Descrizione	Unità di misura	Progettazione	Stima dei parametri
C_{BC}	concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto concentrato	[kmol m^{-3}]	Variabile	Variabile
C_{BD}	concentrazione del soluto (NaCl) nel comparto diluito	[kmol m^{-3}]	Variabile	Variabile
V_C	volume del comparto concentrato	[m^3]	Variabile	Variabile
V_D	volume del comparto diluito	[m^3]	Variabile	Variabile
t_s	numero di trasporto del soluto	[-]	Parametro da stimare	Parametro da stimare
t_W	numero di trasporto dell'acqua	[-]	Parametro da stimare	Parametro da stimare
F	costante di Faraday (96 485 336.5	[C $kmol^{-1}$])	Costante	Costante
j	densità di corrente (pari a I_C/a_{me})	[A m^{-2}]	Variabile	Variabile
a_{me}	area di membrana effettiva	[m^2]	Parametro fissato	Parametro da stimare
N_{cell}	numero di paia di celle	[-]	Costante	Costante
L_B	costante di membrana per il trasporto del soluto per diffusione	[m s^{-1}]	Parametro da stimare	Parametro da stimare
L_W	costante di membrana per il trasporto dell'acqua per diffusione	[kmol bar^{-1} m^{-2} s^{-1}]	Parametro da stimare	Parametro da stimare
v_W	volume molare dell'acqua	[m^3 $kmol^{-1}$]	Costante	Costante
Δc_B	differenza di concentrazione tra comparto diluito e concentrato	[kmol m^{-3}]	Variabile	Variabile
a_{mg}	area di membrana geometrica	[m^2]	Costante	Costante
$\Delta\pi$	differenza di pressione osmotica tra comparto diluito e concentrato	[bar]	Variabile	Variabile
E_{el}	potenziale termodinamico e sovra-potenziale degli elettrodi	[V]	Parametro fissato	Parametro da stimare
a_E	area degli elettrodi (98.99×10^{-4}	[m^2])	Costante	Costante
R_a	resistenza al passaggio della corrente per la membrana anionica	[Ω]	Parametro fissato	Parametro da stimare
R_c	resistenza al passaggio della corrente per la membrana cationica	[Ω]	Parametro fissato	Parametro da stimare
N_a	numero di membrane anioniche presenti nell'apparato	[-]	Costante	Costante
N_c	numero di membrane cationiche presenti nell'apparato	[-]	Costante	Costante
K_C	conducibilità delle soluzioni del comparto concentrato	[S m^{-1}]	Variabile	Variabile
K_D	conducibilità delle soluzioni del comparto diluito	[S m^{-1}]	Variabile	Variabile
K_{ers}	conducibilità delle soluzioni del comparto elettrodi	[S m^{-1}]	Costante	Costante
h_m	spessore di soluzione tra 2 membrane	[mm]	Costante	Costante
h_{ers}	spessore di soluzione nel comparto elettrodi	[mm]	Costante	Costante

Capitolo 3

Stima dei parametri e progettazione degli esperimenti di elettrodialisi

Alla modellazione del sistema segue l'identificazione del modello sui dati sperimentali quindi è necessario stimare i parametri del modello con sufficiente precisione. In particolare l'obiettivo è riuscire a trovare i valori dei parametri che siano statisticamente affidabili e cioè che permettano una rappresentazione del sistema in diverse situazioni. Vengono quindi introdotti degli indici della "bontà" della stima dei parametri che sono l'intervallo di fiducia al 95% , ovvero il range di valori maggiore o minore del valore stimato nei quali il valore del parametro rimane nel 95 % dei casi, e il t-value: un indice da confrontare con un t-value di riferimento che dipende dalla quantità di dati sperimentali a disposizione. In funzione degli indici risultanti si procederà quindi ad una progettazione di uno o più esperimenti che permettano una stima dei parametri statisticamente buona.

Per l'analisi di sensitività ed il calcolo delle matrici di informazione di fa riferimento a quanto esposto negli articoli Box e Lucas (1959) e Asprey e Macchietto (2000). I criteri di progettazione ottimale sui quali si basa il software gPROMS® sono spiegati nel dettaglio dall'articolo Box e Lucas (1959).

3.1 Logica di progettazione degli esperimenti.

Prime di effettuare delle progettazioni di esperimenti si è provveduto a stimare dei valori iniziali dei parametri a partire da dati presenti in letteratura, in particolare si sono utilizzati i dati sperimentali ricavati dall'articolo Fidaleo e Moresi (2011) relativi a delle prove di elettrodialisi a corrente costante e a corrente variabile.

La stima dei parametri è stata effettuata utilizzando la funzione *Parameter Estimation* di gPROMS®. Per stimare i parametri preliminarmente sono stati utilizzati tutti gli esperimenti a disposizione e come valori iniziali, necessari per l'utilizzo della funzione implementata nel software, quelli suggeriti dall'articolo Fidaleo e Moresi (2011).

Tabella 3.1: *Valori di deviazione standard (σ) inseriti nel modello di varianza delle misure.*

Misura	Valore	Unità
C_{BC}, C_{BD}	0.07	kmol m^{-3}
V_C , V_D	5×10^{-5}	m^3
E_V	0.2	V

Tabella 3.2: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation sui dati di tutti gli esperimenti a disposizione. Il t-value in grassetto è risultato inferiore al t-value di riferimento 95% (**1.6**).*

Parametro	Valore Finale	Intervallo 95% Confidenza.	t-value 95%
L_b	$1.6100\cdot10^{-8}$	1.6000×10^{-8}	**1**
L_w	$1.1408\cdot10^{-7}$	0.0690×10^{-7}	17
t_s	0.9607	0.0048	200
t_w	9.5585	0.140	66

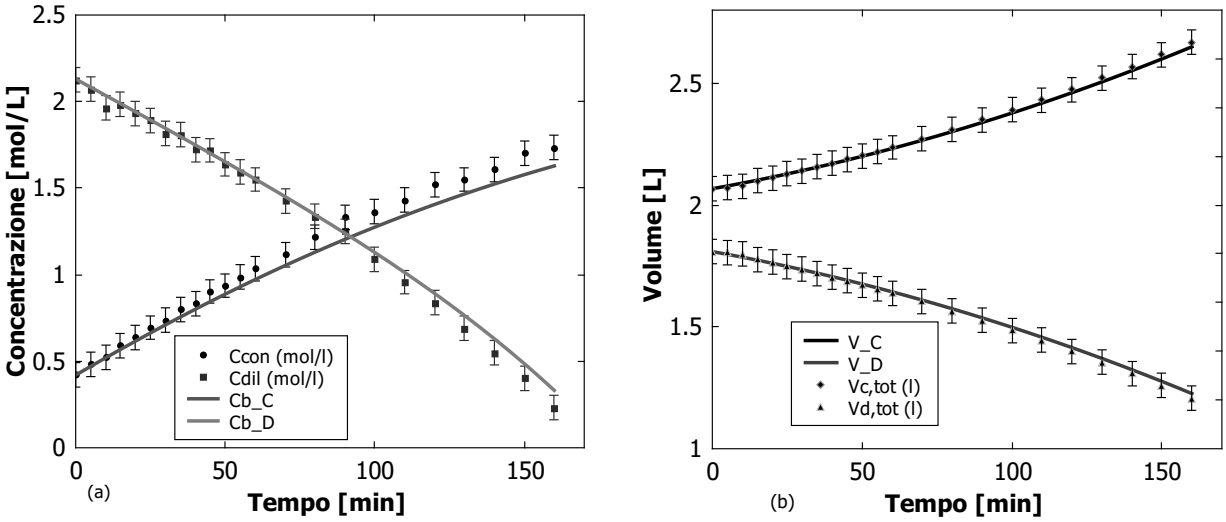
Le prime stime sono state eseguite utilizzando il Modello1 in quanto sufficientemente preciso per una stima iniziale dei parametri. I dati utilizzati sono quelli relativi a tutte le prove citate nell'articolo (D1a, D1b, D1c, D2, D3, D4, D5, V1, V2, V3) relativi alle concentrazioni e ai volumi dei 2 diversi compartimenti.

Nella stima dei parametri è necessario inserire un modello di varianza delle misure, è stato scelto di utilizzare un modello a varianza costante sia per le misure di volume che per quelle di concentrazione. Si riportano in Tabella 3.1 i valori del parametro σ che assume le dimensioni della deviazione standard sulle misure. Le varianze relative alle diverse variabili sono state determinate utilizzando i dati delle prove D1a D1b e D1c: prove ripetute con le stesse condizioni iniziali e gli stessi valori di corrente applicata.

In questo caso di stima preliminare sono stati stimati solo i 4 parametri principali del modello (L_b, L_w, t_s e t_w). Altri parametri da stimare, che verranno determinati in seguito sugli esperimenti progettati, ma che nelle stime preliminari vengono fissati a valori da letteratura sono l'area di membrana effettiva a_{me}, il potenziale agli elettrodi E_{el} e le resistenze al passaggio della corrente elettrica delle membrane R_a ed R_c. I risultati della *Parameter Estimation* sono riportati in Tabella 3.2 , in particolare si noti che il valore del t-value 95% del parametro L_b è inferiore al t-value 95% di riferimento: ciò significa che per la determinazione accurata del parametro sono necessari ulteriori esperimenti, oppure gli esperimenti devono essere condotti in maniera diversa.

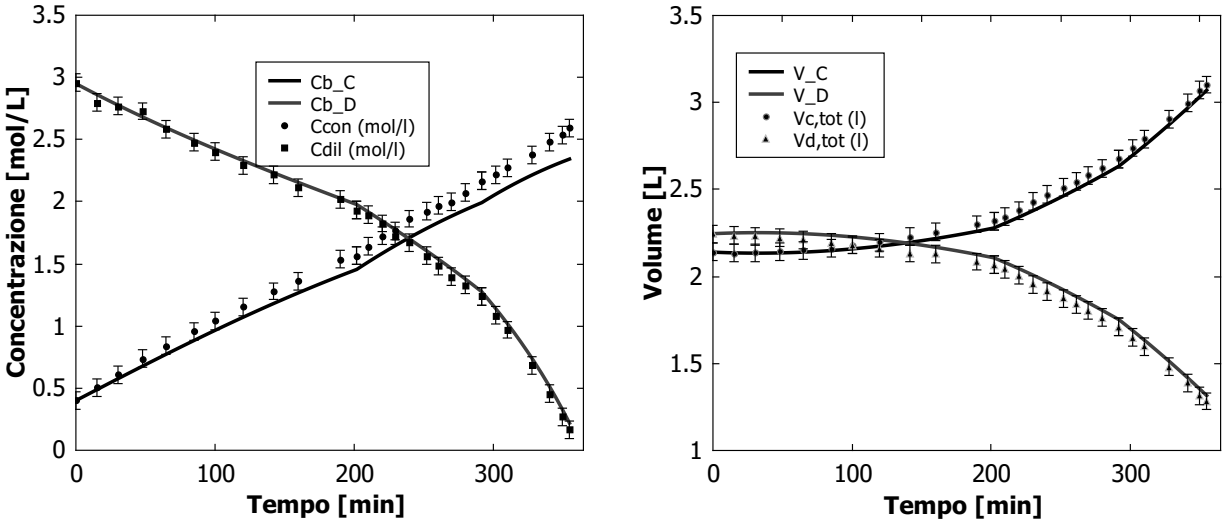
In Figura 3.1 e 3.2 si riportano l'andamento di C_{BC}, C_{BD},V_C e V_D nel tempo ottenuti con il modello ed i nuovi parametri e le rilevazioni sperimentali relative alle prove D1 (a corrente costante $I_C = 4.5A$) e V1 (a corrente variabile I_C compresa tra 2.5 e 6.5A) presenti nell'articolo Fidaleo e Moresi (2011).

È stata anche effettuata una stima utilizzando i dati relativi ad un solo esperimento: la prova V1, a corrente variabile. Da questa stima è stato ottenuto un valore di t-value superiore a quello



(a) **(b)**

Figura 3.1: *a)Andamento di C_B nei diversi compartimenti simulati con il modello (linee continue) e sperimentali (punti con barre di errore)Relativi alla prova D1.b)Andamento di V nei diversi compartimenti simulati con il modello (linee continue) e sperimentali (punti con barre di errore)Relativi alla prova D1.*



(a) **(b)**

Figura 3.2: *a)Andamento di C_B nei diversi compartimenti simulati con il modello (linee continue) e sperimentali (punti con barre di errore)Relativi alla prova V1.b)Andamento di V nei diversi compartimenti simulati con il modello (linee continue) e sperimentali (punti con barre di errore)Relativi alla prova V1.*

Tabella 3.3: *Matrice di correlazione tra i parametri effettuata utilizzando tutte le condizioni sperimentali descritte nell'articolo (Fidaleo e Moresi, 2011)*

	L_b	L_w	t_s	t_w
L_b	1			
L_w	−0.249	1		
t_s	−0.623	0.184	1	
t_w	−0.265	0.676	0.325	1

di riferimento per tutti i parametri. Questo può indicare che per la stima affidabile dei parametri è sufficiente un solo esperimento condotto in opportune condizioni (da determinare).

3.2 Analisi di sensitività, informazione e correlazione.

Dalla stima dei parametri è risultato che utilizzando tutti gli esperimenti a disposizione i t-value del parametro L_b era inferiore al t-value di riferimento. È stata eseguita un'analisi di sensitività della risposta rispetto a piccoli incrementi nei valori dei parametri (si è scelto un incremento percentuale del 2%) sulla prova V1 (prova a corrente variabile) per capire se la difficoltà nella stima di L_b sia legata al fatto che il valore di tale parametro ha uno scarso impatto sulle misure a disposizione. Il modello utilizzato per l'analisi di sensitività è il Modello1.

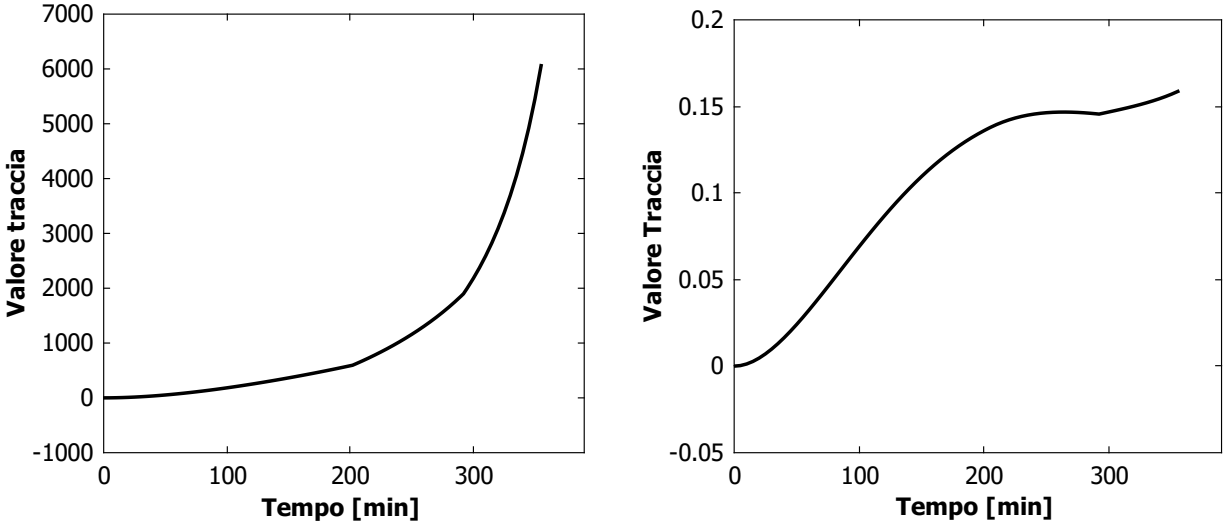
Da questa analisi si sono ottenuti dei vettori di sensitività nel tempo e con questi è stata costruita una matrice di informazione.

Dalla matrice di informazione è stata estratta la traccia (sommatoria degli elementi sulla diagonale). In particolare è stato osservato l'andamento della traccia globale (riferita cioé alla matrice di informazione globale). Dall'andamento si possono osservare i tempi ai quali si ha la maggiore informazione sui parametri. In Figura 3.3 si riportano gli andamenti della traccia globale e della traccia degli elementi globali relativi al parametro L_b (somma dei contributi delle 4 matrici di informazione relativi al parametro L_b).

Si è visto infatti che la sensitività delle risposte verso il parametro L_b è molto bassa rispetto a quella verso gli altri parametri. Da notare che il parametro L_b è quello che nella *Parameter Estimation* ha il t-value minore e quindi quello che necessita di nuovi esperimenti per ottenere una stima migliore.

Con l'analisi dell'andamento della traccia dell'informazione sul parametro si possono identificare i tempi di campionamento in cui è possibile estrarre più informazioni riguardo al parametro stesso.

Un'altra informazione che risulta dalla *Parameter Estimation* è la matrice di correlazione tra i parametri che indica quanto influisce un parametro sul valore stimato dell'altro. Valori vicini a 1 indicano che i parametri sono strettamenti correlati tra loro. Come si può vedere in Tabella 3.3 i parametri hanno bassi coefficienti di correlazione e ciò sta a significare che è possibile una buona distinzione tra i parametri stessi nel corso delle stime.



(a) **(b)**

Figura 3.3: *a) Andamento della traccia della matrice di informazione globale nel tempo. b) Andamento della traccia della matrice di informazione del parametro L_b nel tempo.*

3.3 Stima preliminare dei parametri

A seguito della discussione dei risultati ottenuti dalla stima dei parametri (Fidaleo, 2013c), si è giunti alla conclusione che probabilmente tra gli esperimenti effettuati ve ne erano alcuni problematici, nei quali i dati sperimentali differivano molto da quelli simulati con il modello. Pertanto si è provveduto ad analizzare quali campagne sperimentali potevano risultare problematiche per l'ottenimento di risultati statisticamente affidabili sui parametri. Tutti i riferimenti alle prove sono riportati dall'articolo di Fidaleo e Moresi (2011), nel quale sono riportate le diverse condizioni di esecuzione degli stessi.

Partendo dalla stima dei parametri ottenuta utilizzando tutti gli esperimenti a disposizione si sono cercati gli esperimenti che modificano sensibilmente l'affidabilità statistica dei risultati ottenuti sui valori dei parametri utilizzando una logica stepwise.

Come prima cosa sono state effettuate delle stime dei parametri utilizzando i singoli esperimenti e si sono osservati i risultati statistici sulla stima dei parametri.

La stima effettuata utilizzando solo la prova D5 è fallita pertanto questa è stato il primo esperimento ad essere eliminato dalla stima totale. Anche in questo modo la stima con tutti gli altri esperimenti risultava però statisticamente debole sul parametro L_b.

È stato quindi individuato un altro esperimento che poteva dare problemi in quanto incompleto dei dati (mancano alcuni dati relativi ai volumi): l'esperimento V3. Anche eliminando questo esperimento dalla stima questa non risulta statisticamente significativa seppure i valori di t-value sono aumentati.

L'esperimento D1c e cioè la terza prova ripetuta dell'esperimento 1 presenta dei dati ad intervalli di campionamento non costanti e molto diversi dalle altre prove ripetute, per questo

Tabella 3.4: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation sui dati di tutti gli esperimenti a disposizione eccetto le prove D5, V3, D1c e D2. I t-value sono risultati tutti maggiori del t-value di riferimento 95%(**1.6**).*

Parametro	Valore Finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	3.7×10^{-8}	1.38×10^{-8}	1.7×10^{-8}	2.1
L_w	1.08×10^{-7}	1.43×10^{-7}	0.08×10^{-7}	14.0
t_s	0.943	0.969	0.006	152.7
t_w	9.3	10.08	0.2	49.8

motivo è stata rimossa dalla stima. Anche così però la stima presenta dei valori di t-value inferiori a quello di riferimento per il parametro L_b.

Si è quindi proceduto ad eliminare una prova alla volta finchè la stima non risultasse statisticamente soddisfacente. Il risultato migliore lo si è ottenuto eliminando dalla stima le prove: D5, V3, D1c e D2. Per controprova si sono provate ad aggiungere le prove eliminate una ad una in modo da verificare che fosse effettivamente necessario eliminarle tutte 4 dalla stima.

Con la stima così effettuata si sono ottenuti i valori dei parametri riportati in Tabella 3.4 che verranno successivamente utilizzati come punto di partenza per le stime dei parametri sugli esperimenti progettati.

3.4 Progettazione degli esperimenti.

A seguito dei risultati ottenuti dalle stime dei parametri preliminari sugli esperimenti a disposizione estratti dall'articolo Fidaleo e Moresi (2011) si è reso necessario procedere alla progettazione di alcune tipologie di esperimenti che permettano la stima dei parametri in modo statisticamente affidabile, quindi riuscendo ad ottenere t-value superiori a quello di riferimento. Un altro criterio su cui basare la progettazione è la durata degli esperimenti ed il numero di letture di volume (chiamati in seguito campionamenti di volume), ovvero cercare di ridurli in modo da agevolare e velocizzare la sperimentazione. Inoltre si è intuita la possibilità di stimare anche gli altri parametri citati nel sottocapitolo 3.1 quindi nelle stime sugli esperimenti progettati si è provato a determinare anche il valore di a_{me}, E_{el}, R_a e R_c.

Come già detto nella prima parte del capitolo per la progettazione degli esperimenti in maniera ottimale ci si è basati sui criteri citati nell'articolo Box e Lucas (1959). Viste le matrici di correlazione, che sia con l'uso di un modello base che con l'uso di quello modificato non presentano alta correlazione tra i parametri, è considerato più efficiente operare con un criterio di progettazione A ottimale. Il criterio *A-optimal* si basa sulla massimizzazione della traccia della matrice varianza-covarianza e va praticamente ad eseguire ciò che è stato visto nel sottocapitolo 3.2 con l'osservazione dell'andamento della traccia globale.

Nella progettazione degli esperimenti sono stati inseriti come parametri da determinare soli i 4 parametri principali e quindi L_b, L_w, t_w e t_s. Questo perché la progettazione con un numero di parametri maggiore comporta delle difficoltà di calcolo numerico che spesso implicano il

Tabella 3.5: *Valori dei parametri per diversi sali riportati da letteratura . NaCl: cloruro di sodio; Na-A: acetato di sodio; Na-P: propionato di sodio; Na-L: lattato di sodio.*

Sale	M_B [Da]	t_s [-]	t_w [-]	r_c [Ω cm^2]	r_a [Ω cm^2]	ε [kWh kg^{-1}]	$C_{BC,max}$ [kg m^{-3}]
NaCl	58.4	0.969 ± 0.002	9.3 ± 0.1	6 ± 1	6 ± 1	0.19	338
Na-A	82.0	0.931 ± 0.003	14.8 ± 0.1	6 ± 2	12 ± 2	0.21	286
Na-P	96.1	0.982 ± 0.002	15.23 ± 0.04	2 ± 1	25 ± 3	0.20	344
Na-L	112.1	0.876 ± 0.002	15.60 ± 0.05	5.5	16.4	0.22	350

fallimento dell'operazione. La stima degli altri parametri di interesse è comunque spesso più semplice e quindi solitamente realizzabile con le progettazioni ottenute.

Per la progettazione degli esperimenti si è scelto di utilizzare il Modello2 in quanto più preciso nella stima dei volumi.

Gli esperimenti sono stati progettati utilizzando dei valori iniziali dei parametri reperibili in bibliografia, è infatti necessario inizializzare la progettazione con dei valori che siano possibilmente dello stesso ordine di grandezza dei parametri reali in modo da facilitare l'esecuzione del DoE e si è scelto di non utilizzare dei dati di partenza di origine sperimentale (come invece è stato fatto per le stime dei parametri) in quanto si voleva ottenere una progettazione il più possibile svincolata da esperimenti già eseguiti. I valori dei parametri t_s e t_w sono stati presi dalla Tabella 3.5 nella riga dei valori del cloruro di sodio.

Per i valori di L_b e L_w invece si sono utilizzati dei valori corrispondenti agli ordini di grandezza e quindi rispettivamente 5×10^{-8} m s^{-1} e 1×10^{-7} kmol bar^{-1} m^{-2} s^{-1} .

Inizialmente è stata eseguita una prova cercando di massimizzare il significato statistico dei valori dei parametri trovati. Quindi i limiti sul tempo di prova sono stati lasciati molto elevati (18 000 s). Nella progettazione si è tenuto conto dei vincoli sul potenziale (sempre minore di 60 V) nonché dei vincoli sulla corrente limite: è stata inserita infatti una funzione di derivazione empirica (Fidaleo, 2013b) nel modello che calcola la corrente limite come riportato in 3.1.

$$I_{lim} \simeq I_{max} = \frac{k_1 \cdot C_{BD}}{k_2 + C_{BD}} \tag{3.1}$$

I valori delle costanti k_1 e k_2 sono rispettivamente 11.69 A e 0.090 kmol m^{-3}. Come vincolo è stato imposto che l'integrale nel tempo della differenza tra corrente e corrente limite sia mantenuto a zero, in questo modo la corrente rimane sempre inferiore a quella massima. Il primo DoE eseguito ha mostrato che per avere il maggior significato statistico e quindi aumentare i t-value si deve massimizzare il tempo di prova dell'esperimento, nonché utilizzare inizialmente intensità basse e verso la fine le intensità di corrente maggiori.

Il fine della progettazione è però quello di trovare le condizioni sperimentali che permettono di stimare i parametri minimizzando il tempo di prova. A tale proposito sono stati imposti dei limiti sul tempo e sono state realizzate delle progettazioni a 30, 45 e 60 minuti.

Come vincoli sulle misure di grandezze del processo sono stati posti dei limiti sulle misu-

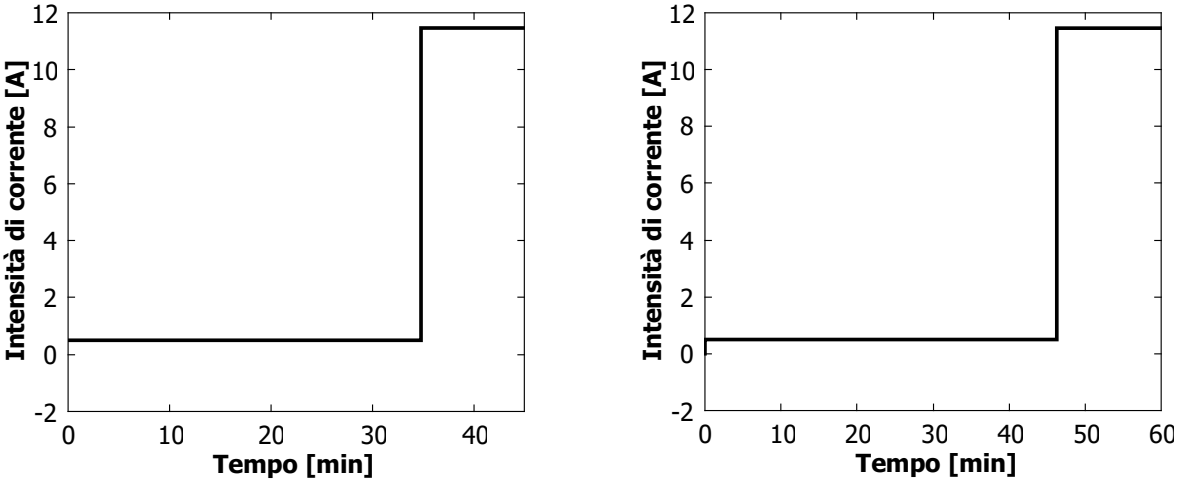


Figura 3.4: *a) Profilo di corrente determinato dal DoE a 45 minuti. b) Profilo di corrente determinato dal DoE ad un'ora.*

razioni in quanto si presuppone di misurare agli stessi istanti sia la concentrazione di ciascun compartimento che i volumi degli stessi e per agevolare lo svolgimento dell'esperimento questo limite è stato imposto come numero massimo di misure (60) per le concentrazioni e come intervallo minimo tra le misurazioni (100 secondi) per i volumi.

Nella progettazione di questi esperimenti non si è considerato il contributo delle misure di potenziale mentre lo si è usato in fase di stima dei parametri, rendendo quest'ultima operazione più agevole nell'ottenimento di risultati positivi.

Le progettazioni con cui si sono ottenuti dei risultati accettabili sono quella con tempo pari ad 1 ora e quella con tempo pari a 45 minuti. Con tempi inferiori, utilizzando i limiti sulle misurazioni sopra imposti (60 misurazioni di concentrazione), non è possibile ottenere risultati statisticamente significativi sulla stima dei parametri effettuando quest'ultima su esperimenti simulati (già il risultato di stima preliminare incluso nel DoE individua dei t-value inferiori a quello di riferimento per le prove a tempi minori di 45 minuti).

Le condizioni iniziali ed i profili di corrente da utilizzare negli esperimenti sono riportati in Tabella 3.6 per l'esperimento di durata pari a 45 minuti e in Tabella 3.7 per quello di durata pari ad un'ora.

Nella Figura 3.4 si possono osservare i profili di corrente determinati dal DoE a 45 minuti e a 60 minuti.

Come ultimo obiettivo è stato progettato un esperimento atto a minimizzare la quantità di sale utilizzato. Questo al fine di poter effettuare sperimentazioni anche con sali relativamente costosi.

In questo caso è stata inserita come variabile misurabile anche il potenziale con un numero di campionamenti pari a 180, infatti questa grandezza è acquisibile in linea.

Tabella 3.6: *Proposta di esperimento n. 1: risultati del Design of Experiment con tempo di prova pari a 45 minuti.*

Durata totale	**45 minuti**	
Tempo	Durata [min]	Valore Corrente [A]
0	34'48"	0.5
34'48"	10'12"	11.47
Condizioni Iniziali	Valore	Unità di Misura
C_{BC}	0.01	kmol m^{-3}
C_{BD}	5	kmol m^{-3}
V_C	1	L
V_D	2.5	L

Tabella 3.7: *Proposta di esperimento n. 2: risultati del Design of Experiment con tempo di prova pari a 60 minuti.*

Durata totale	**60 minuti**	
Tempo	Durata [min]	Valore Corrente [A]
0	46'16"	0.5
46'16"	13'44"	11.46
Condizioni Iniziali	Valore	Unità di Misura
C_{BC}	0.01	kmol m^{-3}
C_{BD}	5	kmol m^{-3}
V_C	1	L
V_D	2.456	L

Per monitorare la quantità di sale utilizzata nell'esperimento è stata inserita una variabile nel modello che calcola la quantità di sale, in moli, presente nel sistema. Essa viene determinata secondo la relazione:

$$n_{NaCl} = C_{BC} \cdot V_C + C_{BD} \cdot V_D \tag{3.2}$$

Il vincolo sul volume del comparto diluendo è stato imposto a 2.1 L per permettere una lettura del volume durante tutta la prova. Questo infatti inizialmente aumenta a causa del flusso di acqua per osmosi (contributo del trasporto dato dalla corrente elettrica molto basso), mentre poi diminuisce a causa dell'incremento in intensità della corrente applicata alla cella. Per minimizzare le quantità di sale utilizzato è sono stati eseguiti diversi *DoE* a partire da 4.5 moli di sale. Effettuando prove a quantità di sale sempre maggiore si sono ottenuti dei risultati positivi solo a 8 moli di NaCl.

In Tabella 3.8 si possono osservare i risultati della progettazione. Per ottenere dei risultati buoni in termini di t-value quindi sono necessari 2 intervalli con il valore della corrente imposto al minimo (0.5 A) e al massimo permesso dalla corrente limite (11.40 A). Come si può vedere dalla tabella il design permette di ottenere dei risultati significativi con solo 30 minuti di prova e 8 moli di sale in totale. Da notare che nelle altre prove, che avevano anche meno campionamenti (60 invece di 180), per ottenere valori di t-value maggiori di quello di riferimento si erano

previste durate di 45 minuti minimo e una quantità di sale di partenza pari a 12.3 moli (nella prova di durata oraria, 12.5 moli per quella di durata pari a 45 minuti).

Per avere valori di t-value sufficientemente buoni è necessario però misurare le concentrazioni dei vari comparti ogni 10 secondi, così come il potenziale. Per i volumi dei 2 compartimenti (che non possono essere determinati in modo automatico) sono invece sufficienti 12 letture in tutta la prova eseguite nei primi 12 minuti di sperimentazione (una misurazione ogni 60 secondi).

Tabella 3.8: *Risultati del DoE atto a minimizzare la quantità di sale usato, con tempo di prova pari a 30 minuti.*

Durata totale	**30 minuti**	
Tempo	Durata [min]	Valore Corrente [A]
0	10'13"	0.50
10'13"	19'48"	11.40
Condizioni Iniziali	Valore	Unità di Misura
C_{BC}	0.01	kmol m^{-3}
C_{BD}	3.80	kmol m^{-3}
V_C	1.50	L
V_D	2.10	L
Quantità di sale	8.00	mol

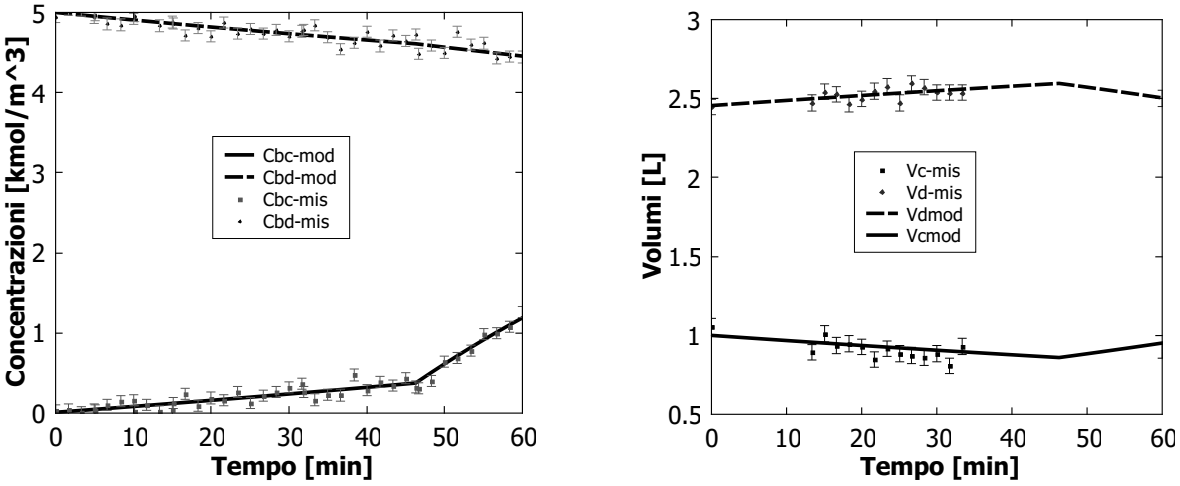
3.5 Stima dei parametri da esperimenti simulati.

Con i DoE ottenuti dalla progettazione (vedi Tabelle 3.7, 3.6 e 3.8) si sono eseguite delle simulazioni utilizzando il modello Modello2 ed i valori dei parametri determinati dalle stime sulle prime prove sperimentali (Tabella 3.4). In questo modo si sono quindi simulate le condizioni sperimentali.

Ai risultati ottenuti dalla simulazione è stato aggiunto un rumore calcolato come una distribuzione normale a media nulla e varianza pari al quadrato della deviazione standard (σ) delle misure sperimentali, la quale era stata determinata mediante prove ripetute sul sistema reale. I dati così elaborati sono poi stati utilizzati per effettuare una stima dei parametri.

Al fine di osservare la possibilità di stimare, con gli esperimenti reali, tutti i parametri di interesse compresi quindi a_{me}, E_{el}, R_a e R_c, nelle stime effettuate sugli esperimenti simulati vengono inclusi anche questi parametri, che non erano stati considerati nella stesura dei DoE.

In Tabella 3.9 si riportano i valori di tutti i parametri stimati con la progettazione dell'esperimento a tempo pari ad un'ora, mentre in Tabella 3.10 si riportano i valori per la prova effettuata a 45min. In questa stima l'area di membrana effettiva (a_{me}), un parametro da stimare che dovrebbe essere compresa fra un minimo (area degli elettrodi) ed un massimo (area della membrana geometrica), risulta essere minore del limite inferiore e pertanto la stima di questo parametro potrebbe essere problematica sugli esperimenti reali.



(a) **(b)**

Figura 3.5: *a) Andamento della concentrazione simulato con il modello mediante i dati di Parameter Estimation e dati sperimentali ottenuti da simulazione con aggiunta di rumore sperimentale sulla prova a 60 minuti. b) Andamento dei volumi simulato con il modello mediante i dati di Parameter Estimation e dati sperimentali ottenuti da simulazione con aggiunta di rumore sperimentale sulla prova a 60 minuti.*

Si osservino i valori dei t-value di entrambe le prove, dai quali si può evincere che le progettazioni degli esperimenti sono state eseguite in modo opportuno all'ottenimento di dati statisticamente significativi utilizzabili per la stima dei parametri.

I parametri riguardanti le resistenze elettriche di membrana e cioè R_a ed R_c sono stati stimati come un unico parametro R_{mem} e considerati di pari contributo (stimarli infatti come 2 parametri diversi crea problemi di calcolo numerico). Questo può essere considerato corretto se il sale utilizzato è il cloruro di sodio e le membrane utilizzate quelle riportate in Fidaleo e Moresi (2011). Per l'utilizzo di altri sali è necessario inserire nel modello una dipendenza di R_a o R_c ulteriore. Nella Figura 3.5 si possono osservare i profili di concentrazione e di volume modellati ed i valori derivanti dalla simulazione ed aggiunti del rumore sperimentale.

Tabella 3.9: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti con il DoE di lunghezza 1h. R_a ed R_c sono imposti come uguali tra loro ed espresse in* Ω *, a_{me} è espressa in cm^2. I t-value sono risultati tutti superiori a quello di riferimento (**1.66**).*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	9.81×10^{-8}	3.70×10^{-8}	2.26×10^{-8}	4.3
L_w	8.59×10^{-8}	1.00×10^{-7}	1.29×10^{-8}	6.6
t_s	0.971	0.954	1.45×10^{-1}	6.7
t_w	8.200	10.00	3.84	2.1
E_{el}	2.562	2.340	1.27×10^{-1}	20.1
R_a,R_c	0.025	0.026	1.13×10^{-3}	22.0
a_{me}	108	114	1.61×10^{-1}	6.7

Anche con la progettazione atta a minimizzare il consumo di sale è stato simulato un esperimento utilizzando il modello (con i parametri trovati dalle stime precedenti) ed in seguito è stato

Tabella 3.10: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti con il DoE di lunghezza 45 min. R_a ed R_c sono imposti come uguali tra loro ed espresse in Ω , a_{me} è espressa in cm^2. Il valore dell'area di membrana effettiva è risultato inferiore all'area degli elettrodi e questo può indicare una stima scorretta del parametro a_{me}. I t-value sono risultati tutti superiori a quello di riferimento (**1.66**).*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	1.18×10^{-7}	3.70×10^{-8}	2.96×10^{-8}	4.0
L_w	6.77×10^{-8}	1.00×10^{-7}	1.56×10^{-8}	4.3
t_s	0.949	0.954	1.86×10^{-1}	5.1
t_w	7.962	10.00	4.45	1.8
E_{el}	2.312	2.340	1.64×10^{-1}	14.1
R_a, R_c	0.025	0.026	1.34×10^{-3}	18.7
a_{me}	87	114	1.05×10^{1}	8.3

aggiunto un errore sperimentale simulato alle misure di concentrazione, volume e potenziale. I dati di questo esperimento così modificati sono stati poi inseriti in gPROMS® per effettuare la stima dei parametri.

Sono stati mantenuti tutti i dati per le concentrazioni ed il potenziale (quindi una determinazione ogni 10 s), mentre per i volumi si sono mantenute solo 12 determinazioni. In particolare i volumi mantenuti sono riferiti al minuto: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12.

La stima dei parametri ha prodotto i risultati riportati in Tabella 3.11 .

Tabella 3.11: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento simulato progettato con la minima quantità di sale (8 moli). Durata 30 minuti e stima di tutti i parametri positiva. Il t value di riferimento é **1.6** .*

Parametro	Valore finale	U.d.m.	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	3.88×10^{-8}	$m\ s^{-1}$	3.70×10^{-8}	8.42×10^{-9}	4.6
L_w	1.05×10^{-7}	$kmol\ bar^{-1}\ s^{-1}$	1.00×10^{-7}	3.27×10^{-8}	3.2
t_s	0.985	[-]	0.954	3.35×10^{-2}	29.4
t_w	10.555	[-]	10.000	1.87	5.6
E_{el}	2.228	V	2.340	5.87×10^{-2}	38.0
R_a, R_c	0.022	Ω	0.026	4.76×10^{-4}	46.3
a_{me}	103.530	cm^2	100.000	4.78	21.7

Come si può osservare dai t-value il design dell'esperimento così progettato, con le determinazioni delle variabili agli intervalli proposti, ha permesso di stimare efficacemente tutti i parametri del modello compresa l'area di membrana specifica, la quale risultava non stimabile correttamente dai precedenti DoE.

3.6 Stima dei parametri dai dati sperimentali reali.

Sulla base dei risultati predetti dalla progettazione e confermati dalle stime effettuate sugli esperimenti simulati si è proceduto ad eseguire realmente le prove utilizzando le condizioni iniziali ed i profili stabiliti con i tre diversi DoE.

A causa di caratteristiche del sistema utilizzato, che necessita di un tempo di ricircolo di un minuto circa al caricamento delle soluzioni per omogeneizzare l'hold up che rimane nelle pompe e tubazioni, le concentrazioni di partenza non sono esattamente quelle decise con il design. Questa piccola variazione delle condizioni iniziali comporta una diversa esecuzione dell'esperimento.

Con l'analisi dei dati sperimentali e la stima dei parametri su di essi si andrà ad osservare se queste piccole variazioni comportano elevate diversità sui valori e le affidabilità statistiche dei parametri rispetto alle risposte avute con i DoE e le stime sugli esperimenti simulati.

Inoltre, rispetto agli esperimenti riportati nell'articolo di Fidaleo e Moresi (2011), è stato eseguito un rimescolamento del liquido contenuto nella tubazione di misura nel serbatoio del diluendo per cercare di avvicinarsi alle condizioni di mescolamento perfetto, questo però ha comportato delle lievi oscillazioni nella misura della concentrazione del compartimento (che viene determinata da misure di conducibilità della soluzione poi convertite in concentrazione mediante l'utilizzo di una curva polinomiale). Questa oscillazione nelle misure potrebbe comportare delle difficoltà nelle stime dei parametri, alzando il valore della somma dei residui pesati.

Nelle stime effettuate sui dati sperimentali ottenuti dagli esperimenti effettuati come da progettazione si è utilizzato il modello Modello2 e si è cercato di stimare tutti e 7 i parametri del modello, come peraltro si era fatto in fase di stima sugli esperimenti simulati.

In Tabella 3.12 si riportano le unità di misura per ciascun parametro stimato.

Tabella 3.12: *Unità di misura dei parametri.*

Parametro	Unità
L_B	m s^{-1}
L_W	kmol bar^{-1} m^{-2} s^{-1}
t_s	[-]
t_w	[-]
E_{el}	V
R_a e R_c	Ω
a_{me}	cm^2

In Tabella 3.13 si riportano i profili di corrente utilizzati nelle prove sperimentali fino ai tempi di design e le condizioni iniziali alle quali sono stati eseguiti gli esperimenti.

Tabella 3.13: *Profili di corrente e condizioni iniziali per le 2 prove.*

Prova	Durata totale [min]	I intervallo [min] (Corrente [A])	II intervallo [min] (Corrente [A])	C_{BC_0} [kmol m^{-3}]	C_{BD_0} [kmol m^{-3}]	V_{C_0} [L]	V_{D_0} [L]
A60	60	46'16"(0.5)	13'44"(11.46)	0.028	4.403	1.16	2.64
A45	45	38'48"(0.5)	10'12"(11.47)	0.020	4.457	1.17	2.65

3.6.1 Stima dei parametri dall'esperimento di durata oraria

Nell'esecuzione dell'esperimento progettato a 60 minuti la durata dell'esperimento è stata prolungata e sono stati inseriti dei profili di corrente diversi dopo il 60° minuto a causa delle differenze nelle condizioni iniziali tra esperimento reale e progettato.

Le stime dei parametri sono state eseguite in diversi modi.

La prima stima effettuata è la stima di tutti i parametri (L_b, L_w, t_w, t_s, E_{El}, R_a e R_c, a_{me}) utilizzando solo i dati dei primi 60 minuti di esecuzione dell'esperimento (quelli con il profilo di corrente come da progetto).

Nella Tabella 3.14 si possono osservare i valori dei parametri stimati, da notare che il valore dell'area di membrana effettiva (a_{me}) è uguale al valore del limite superiore imposto e che quindi la stima del parametro potrebbe non essere corretta pur essendo il miglior valore per quell'insieme di parametri. I risultati ottenuti da questa stima sono buoni ma il valore del parametro ottenuto sull'area di membrana effettiva suggerisce di provare ad effettuare una stima utilizzando più dati sperimentali.

Tabella 3.14: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento. Dati fino a 60 minuti, stima di tutti i parametri compresa a_{me}. I t-value sono risultati tutti inferiori a quello di riferimento (**1.66**).*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	1.00×10^{-7}	3.70×10^{-8}	3.98×10^{-8}	2.5
L_w	1.05×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.77×10^{-8}	6.0
t_s	0.957	0.954	1.51×10^{-1}	6.3
t_w	8.892	10.000	3.29	2.7
E_{el}	2.840	2.340	1.51×10^{-1}	18.8
R_a, R_c	0.024	0.026	8.67×10^{-4}	27.2
a_{me}	200	114	Non Calcolabile	Non Calcolabile

La seconda stima è stata quindi eseguita utilizzando i dati fino a 120 minuti per i quali è stato utilizzato un profilo di corrente differente, per quanto riguarda il tempo tra 60 e 120 minuti. In Figura 3.6 si può osservare il profilo di corrente fino a 120 minuti (più che sufficienti per una buona stima di tutti i parametri) dell'esperimento condotto. In Tabella 3.15 si riportano i dati uscenti dalla stima effettuata sui dati raccolti fino a 120 minuti. I risultati ottenuti sono molto simili a quelli della stima precedente come valori dei parametri; si sono ottenuti dei t-value maggiori che indicano una migliore affidabilità statistica dei risultati ottenuti rispetto alla stima precedente. L'area di membrana effettiva è rimasta non stimabile ovvero il risultato della stima si blocca sempre sul limite superiore rendendo impossibili le determinazioni di affidabilità statistica dei risultati ottenuti sul parametro in questione. Per osservare se il valore dell'area di membrana agisce anche sull'affidabilità statistica dei risultati ottenuti sugli altri parametri si è proceduto all'esecuzione di una stima nella quale l'area di membrana effettiva viene imposta ad una valore fisso e non viene stimata.

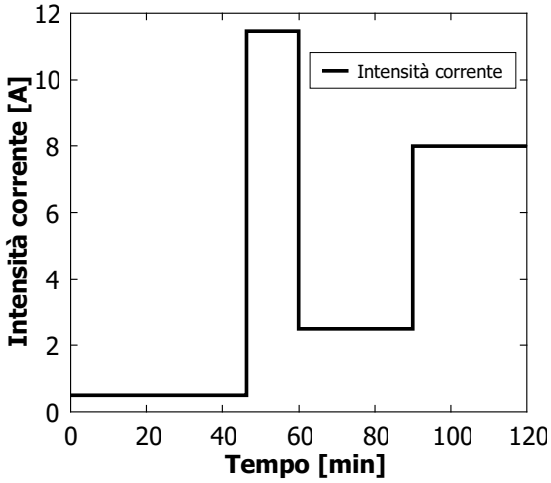


Figura 3.6: *Profilo di corrente utilizzato nell'esperimento, dati fino a 120 minuti.*

Tabella 3.15: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento. Dati fino a 120 minuti, stima di tutti i parametri compresa a_{me}.I t-value sono risultati tutti inferiori a quello di riferimento (**1.66**).*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	9.81×10^{-8}	3.70×10^{-8}	2.76×10^{-8}	3.6
L_w	1.04×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.16×10^{-8}	9.0
t_s	0.924	0.954	6.09×10^{-2}	15.2
t_w	8.541	10.000	1.21	7.1
E_{el}	2.991	2.340	8.95×10^{-2}	33.4
R_a, R_c	0.023	0.026	7.45×10^{-4}	30.5
a_{me}	200	114	Non Calcolabile	Non Calcolabile

L'ultima stima quindi è stata eseguita utilizzando gli stessi dati della prima stima (fino a 60 minuti) ma impostando l'area effettiva di membrana ad un valore di (114 cm^2), risultato di una stima preliminare utilizzando gli stessi dati iniziali usati nella determinazione dei 4 parametri del modello (Tabella 3.4). In Tabella 3.16 si riportano i risultati della stima effettuata con i dati fino a 60 minuti. I risultati ottenuti impostando l'area di membrana ad un valore fisso sono molto simili a quelli ottenuti con la stima di tutti i parametri e quindi si può stabilire che in questo caso il valore dell'area di membrana effettiva non contribuisce a quello ottenibile sugli altri parametri. Anche dal punto di vista dell'affidabilità statistica dei risultati (t-value) il risultato non cambia.

Nella Figura 3.7 si confrontano i profili ottenuti con le diverse stime ed i dati sperimentali: i profili sono molto simili come era da aspettarsi vedendo i valori molto simili dei parametri ottenuti dalle stime. In tutte le stime effettuate il valore della somma dei residui pesati è stato sempre molto inferiore al χ^2, ciò ad indicare che il modello interpola bene i dati sperimentali in tutti i casi sopra esposti. I valori dei parametri ottenuti dalle stime sono comparabili con quelli determinati inizialmente sulla base dei dati iniziali disponibili (cfr. Tabella 3.4); l'unico parametro che differisce di quasi un ordine di grandezza è L_b, che era risultato problematico dal

Tabella 3.16: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento. Dati fino a 60 minuti, stima di tutti i parametri con a_{me} fissata a 114 cm^2.I t-value sono risultati tutti inferiori a quello di riferimento (**1.66**).*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	1.07×10^{-7}	3.70×10^{-8}	3.87×10^{-8}	2.8
L_w	1.06×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.77×10^{-8}	6.0
t_s	0.950	0.954	1.49×10^{-1}	6.4
t_w	9.050	10.000	3.29	2.7
E_{el}	2.738	2.340	1.44×10^{-1}	19.0
R_a, R_c	0.021	0.026	8.65×10^{-4}	24.1

punto di vista dell'affidabilità statistica del risultato già dalle prime stime effettuate.

3.6.2 Stima dei parametri dall'esperimento di 45 minuti

In questo caso, per compensare le differenze nelle condizioni iniziali, la durata dell'esperimento è stata prolungata mantenendo la corrente al valore massimo fino alla fine della prova.

Le stime dei parametri sono state eseguite in diversi modi.

La prima stima effettuata è la stima di tutti i parametri (L_b, L_w, t_w, t_s, E_{El}, R_a e R_c, a_{me}) utilizzando solo i dati dei primi 45 minuti di esecuzione dell'esperimento A45 (quelli con il profilo di corrente come da progetto).

Nella Tabella 3.17 si possono osservare i valori dei parametri stimati: da notare che il valore dell'area di membrana effettiva (a_{me}) è uguale al valore del limite superiore imposto e che quindi la stima del parametro potrebbe non essere corretta pur essendo il miglior valore per quell'insieme di parametri. Inoltre il t-value sul parametro L_b risulta inferiore a quello di riferimento, quindi da ciò si deduce che una prova sperimentale di 45 minuti con le condizioni iniziali ottenute (cfr. Tabella 3.13) non è sufficiente a determinare tutti e 7 i parametri del modello.

La seconda stima è stata eseguita utilizzando i dati fino a 122 minuti della prova A45 per i quali è stato mantenuto il valore massimo della corrente (11.47 A) da 45 minuti al termine dell'acquisizione dei dati. In questo modo si andrà ad osservare la possibilità di stima statisticamente affidabile del parametro L_b e dell'area di membrana effettiva (a_{me}). In Tabella 3.18 si riportano i dati uscenti dalla stima effettuata sui dati raccolti fino a 122 minuti. In questa stima i t-value di tutti i parametri sono superiori al t-value di riferimento, ma anche in questo caso vi è il problema della stima dell'area di membrana effettiva che risulta pari al valore del limite massimo imposto. Il parametro L_b viene però determinato con un t-value sufficientemente alto. I valori dei parametri in questo caso sono leggermente diversi da quelli ottenuti con la prova A60.

Anche con la prova A45 si è deciso di osservare se impostando l'area di membrana effettiva al valore di 114 cm^2 si possano ottenere risultati diversi sia sui valori dei parametri che sui t-value relativi. Sono stati utilizzati i dati sperimentali ottenuti fino a 45 minuti.

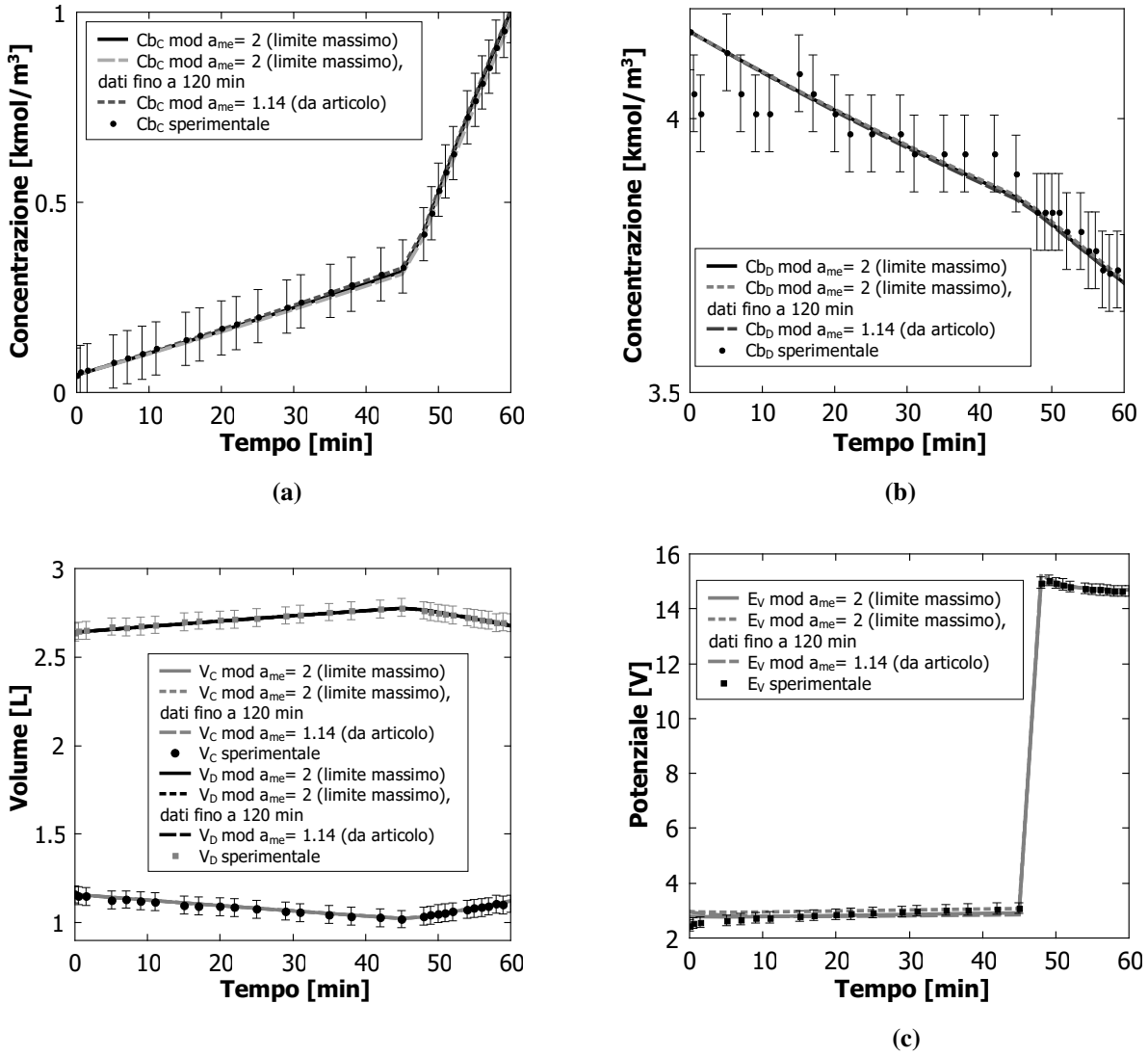


Figura 3.7: *a). Confronto tra le diverse stime dei parametri (prova A60) ed i dati sperimentali sugli andamenti della concentrazione nel comparto concentrato. b). Confronto tra le diverse stime dei parametri (prova A60) ed i dati sperimentali sugli andamenti della concentrazione nel comparto diluito. c). Confronto tra le diverse stime dei parametri (prova A60) ed i dati sperimentali sugli andamenti dei volumi dei due comparti. d). Confronto tra le diverse stime dei parametri (prova A60) ed i dati sperimentali sugli andamenti del potenziale elettrico.*

Tabella 3.17: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento. Dati fino a 45 minuti, stima di tutti i parametri compresa a_{me}. I t-value riportati in grassetto sono risultati inferiori a quello di riferimento (**1.66**).*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	7.12×10^{-8}	3.70×10^{-8}	5.22×10^{-8}	**1.365**
L_w	1.01×10^{-7}	1.00×10^{-7}	2.30×10^{-8}	4.4
t_s	1.145	0.954	2.66×10^{-1}	4.3
t_w	15.857	10.000	5.55	2.9
E_{el}	2.347	2.340	2.53×10^{-1}	9.3
R_a, R_c	0.024	0.026	1.31×10^{-3}	18.7
a_{me}	200	114	Non Calcolabile	Non Calcolabile

Tabella 3.18: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento. Dati fino a 122 minuti, stima di tutti i parametri compresa a_{me}. I t-value sono risultati tutti superiori a quello di riferimento (**1.65**.)*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	1.44×10^{-7}	3.70×10^{-8}	3.31×10^{-8}	4.3
L_w	7.77×10^{-8}	1.00×10^{-7}	1.27×10^{-8}	6.1
t_s	0.873	0.954	3.36×10^{-2}	26.0
t_w	6.631	10.000	5.73×10^{-1}	11.6
E_{el}	2.112	2.340	1.02×10^{-1}	20.7
R_a, R_c	0.025	0.026	6.81×10^{-4}	37.0
a_{me}	200	114	Non Calcolabile	Non Calcolabile

In Tabella 3.19 si riportano i risultati della stima effettuata con i dati fino a 45 minuti. In questo caso si sono ottenuti buoni t-value su tutti i parametri, compreso su L_b che nella prima stima era invece risultato inferiore a quello di riferimento. I valori dei parametri risultano però, anche in questo caso come nella prima stima, diversi rispetto a quelli ottenuti con la prova A60. Osservando gli intervalli di confidenza si può però notare che i valori dei parametri delle prove se presi con l'incertezza relativa si sovrappongono e quindi le stime sono da ritenersi entrambe corrette.

Tabella 3.19: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento. Dati fino a 45 minuti, stima di tutti i parametri con a_{me} fissata a 114 cm^2.I t-value sono risultati tutti superiori a quello di riferimento (**1.66**).*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	9.82×10^{-8}	3.70×10^{-8}	4.83×10^{-8}	2.0
L_w	1.03×10^{-7}	1.00×10^{-7}	2.35×10^{-8}	4.4
t_s	1.211	0.954	2.57×10^{-1}	4.7
t_w	13.774	10.000	5.75	2.4
E_{el}	2.198	2.340	2.28×10^{-1}	9.6
R_a, R_c	0.022	0.026	1.29×10^{-3}	16.7

3.6.3 Stima dei parametri utilizzando i dati di entrambi gli esperimenti

È stata eseguita una stima dei parametri utilizzando sia i dati della prova A60 (di durata oraria) che della prova A45. In Tabella 3.20 si riportano i valori dei parametri ottenuti dalla stima.

I valori di t-value sono ottimi su tutti i parametri, ed anche i valori dei parametri ottenuti sono confrontabili con quelli delle stime preliminari (cfr. Tabella 3.4) ad eccezione di L_b che in questo caso viene determinato con una maggiore affidabilità.

In questo caso, tuttavia, si sono verificati dei problemi di convergenza, apparentemente imputabili a diverse misurazioni di C_{BD} oscillanti nella prova A45 (dovute probabilmente al rimescolamento frequente del serbatoio di misura, come detto all'inizio del sottocapitolo). Nella prova A45 sono stati quindi eliminati dalla stima alcuni dati finali (in particolare quelli che riportavano una concentrazione sempre uguale nel tempo, per i quali è stato utilizzato solo un valore). In questo modo si sono ottenuti dei risultati migliori per quanto riguarda la somma dei residui pesati.

Al fine di migliorare le stime dei parametri potrebbe essere interessante rideterminare la varianza della misura di C_{BD} ottenuta con questo sistema (mescolamento del serbatoio), in quanto potrebbe risultare maggiore di quella inserita nel modello (0.07 kmol m^{-3}).

Tabella 3.20: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti da entrambi gli esperimenti con le durate stabilite dal Design of Experiment. Stima di tutti i parametri tranne a_{me}. I t-value sono risultati tutti inferiori a quello di riferimento (**1.65**)*

Parametro	Valore finale	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	1.03×10^{-7}	3.70×10^{-8}	2.96×10^{-8}	3.5
L_w	1.09×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1.39×10^{-8}	7.8
t_s	1.106	0.954	1.27×10^{-1}	8.7
t_w	10.008	10.000	2.82	3.5
E_{el}	2.442	2.340	1.20×10^{-1}	20.3
R_a, R_c	0.022	0.026	7.12×10^{-4}	31.0

Nella Figura 3.8 si riportano i profili costruiti con i parametri ottenuti dalla stima effettuata mediante l'utilizzo dei dati delle 2 prove (A45 e A60) fino ai tempi di progettazione (45 e 60 minuti) ed i dati sperimentali relativi alla prova A60.

3.6.4 Stima dei parametri dall'esperimento con quantità di sale minima

L'esperimento progettato con la quantità di sale minima è stato realizzato in 2 prove. La prima prova chiamata d'ora in poi P3 ha avuto un problema all'inizio che ha comportato una diversità tra condizioni iniziali proposte e quelle effettivamente realizzate. I dati sono comunque stati registrati ed elaborati con la *Parameter Estimation*. La seconda prova (P4) ha invece rispettato maggiormente i valori trovati con la progettazione sulle condizioni iniziali.

In Tabella 3.21 si riportano le condizioni iniziali ed i profili di corrente effettivamente utilizzati per le 2 prove.

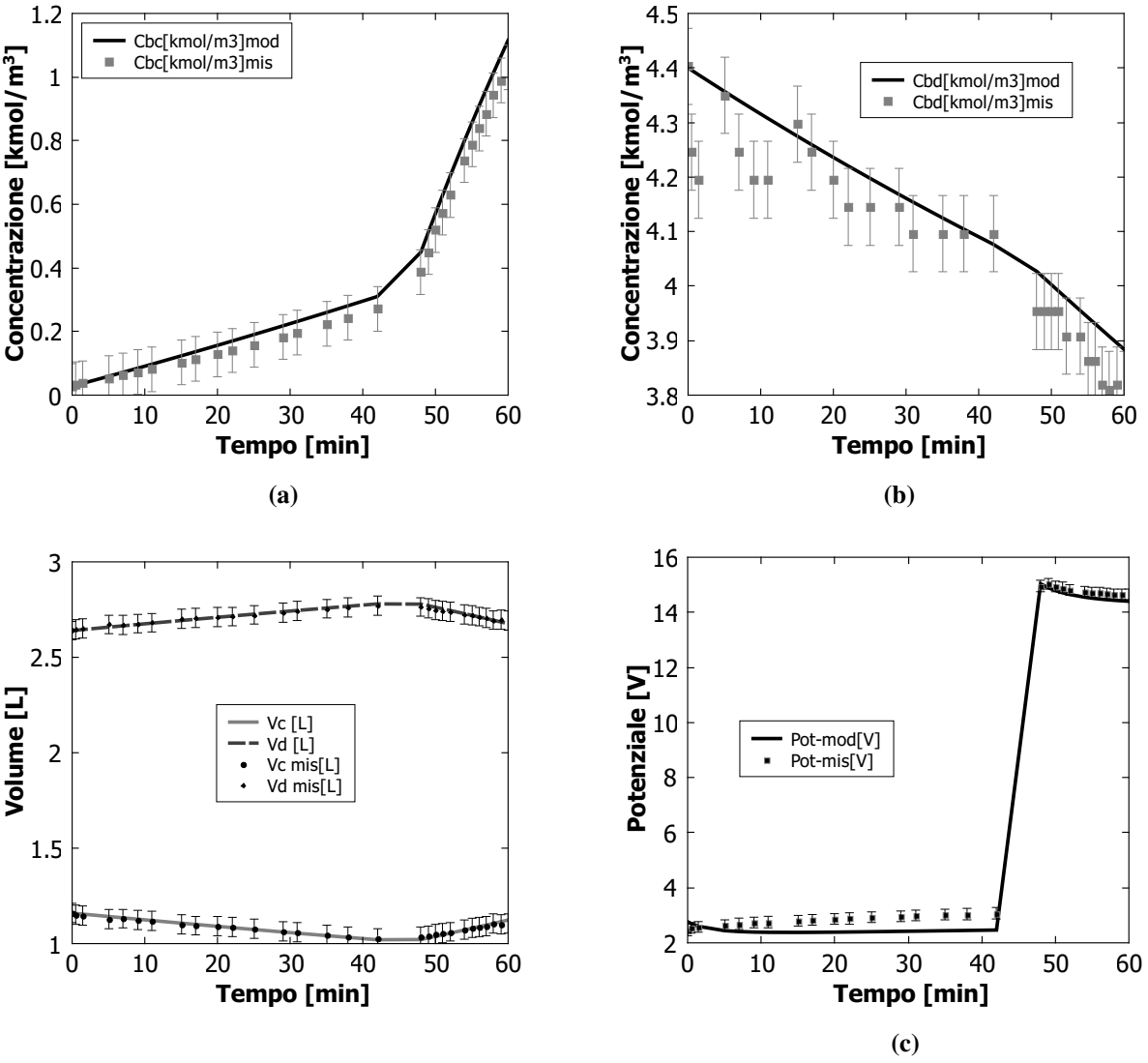


Figura 3.8: *a). Confronto tra il modello calcolato con i parametri della stima effettuata sui dati sperimentali delle prove A60 e A45 ed i dati sperimentali della prova A60 sugli andamenti della concentrazione nel comparto concentrato. b). Confronto tra il modello calcolato con i parametri della stima effettuata sui dati sperimentali delle prove A60 e A45 ed i dati sperimentali della prova A60 sugli andamenti della concentrazione nel comparto diluito. c). Confronto tra il modello calcolato con i parametri della stima effettuata sui dati sperimentali delle prove A60 e A45 ed i dati sperimentali della prova A60 sugli andamenti dei volumi dei due comparti. d). Confronto tra il modello calcolato con i parametri della stima effettuata sui dati sperimentali delle prove A60 e A45 ed i dati sperimentali della prova A60 sugli andamenti del potenziale elettrico.*

Tabella 3.21: *Profili di corrente e condizioni iniziali per la P3 e la P4.*

Prova	Durata totale [min]	I intervallo [min] (Corrente [A])	II intervallo [min] (Corrente [A])	C_{BC_0} [kmol m^{-3}]	C_{BD_0} [kmol m^{-3}]	V_{C_0} [L]	V_{D_0} [L]
P3	30	10'39"(0.5)	19'21"(11.46)	0.032	3.286	1.77	2.32
P4	30	10'39"(0.5)	19'21"(11.46)	0.003	3.508	1.77	2.24

La stima dei parametri è riportata in Tabella 3.22 per la P3 mentre in Tabella 3.23 per la P4.

Tabella 3.22: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento P3 progettato con la minima quantità di sale (8 moli). Durata 30 minuti e stima di tutti i parametri positiva. Il t value di riferimento é* ***1.6*** .

Parametro	Valore finale	U.d.m.	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	2.03×10^{-7}	m s^{-1}	3.70×10^{-8}	7.80×10^{-8}	2.6
L_w	8.69×10^{-8}	kmol bar^{-1} s^{-1}	1.00×10^{-7}	4.16×10^{-8}	2.1
t_s	0.868	[-]	0.954	7.64×10^{-2}	11.4
t_w	7.543	[-]	10.000	1.96	3.9
E_{el}	2.291	V	2.340	1.13×10^{-1}	20.2
R_a, R_c	0.023	Ω	0.026	7.96×10^{-4}	28.6
a_{me}	182	cm^2	100	2.63×10^{1}	6.9

Tabella 3.23: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento P4 progettato con la minima quantità di sale (8 moli). Durata 30 minuti e stima di tutti i parametri positiva. Il t value di riferimento é* ***1.6*** .

Parametro	Valore finale	U.d.m.	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	9.81×10^{-8}	m s^{-1}	3.70×10^{-8}	1.38×10^{-8}	7.1
L_w	1.03×10^{-7}	kmol bar^{-1} s^{-1}	1.00×10^{-7}	3.67×10^{-8}	2.8
t_s	0.871	[-]	0.954	4.21×10^{-2}	20.7
t_w	7.822	[-]	10.000	1.89	4.1
E_{el}	2.262	V	2.340	8.81×10^{-2}	25.7
R_a, R_c	0.025	Ω	0.026	5.22×10^{-4}	48.2
a_{me}	198	cm^2	100	1.15×10^{1}	17.1

I valori dei parametri sono comparabili con quelli trovati dalle altre prove. Con entrambi gli esperimenti è stato possibile ottenere dei risultati statisticamente significativi (t-value inferiori a quello di riferimento) su tutti i parametri, compresa l'area di membrana effettiva a_{me}, che nelle stime effettuate con i dati degli esperimenti precedenti non era possibile stimare.

I risultati in termini di t-value sono stati migliori sulla P4, eseguita con le condizioni iniziali più simili a quelle ottenute dalla progettazione. Inoltre anche i valori dei parametri risultano più vicini alle precedenti stime nella P4, mentre nella P3 i valori dei parametri L_b e L_w si discostano maggiormente.

3.7 Analisi di sensitività sull'area di membrana effettiva

I risultati ottenuti con le stime dei parametri effettuate sugli esperimenti progettati, specialmente quelli relativi all'area di membrana effettiva, che nella maggior parte dei casi viene stimata pari al limite superiore, suggeriscono di effettuare un'analisi di sensitività rispetto al parametro a_{me} per osservare quanto questo valore influisca sulla stima delle diverse variabili.

Analizzando prima di tutto il modello si può notare che la presenza del parametro a_{me} nelle equazioni di concentrazione e volume è fittizia nel senso che va a moltiplicare la densità di corrente (j) la quale è calcolata come I_C/a_{me}. Utilizzando come controllo la corrente e non la densità quindi il parametro di area di membrana effettiva va ad eliminarsi semplificando l'equazione. Questo non accade invece nel modello del potenziale nel quale appare il parametro a_{me} come coefficiente alla somma dei reciproci delle conducibilità.

L'analisi di sensitività viene eseguita come nel caso degli altri parametri applicando un incremento pari al 2% ed osservando la variazione della risposta. In Figura 3.9 sono riprodotte in modo grafico le sensitività medie delle variabili del modello rispetto agli incrementi sui parametri. I dati sono stati ottenuti mediando le sensitività nel tempo su una prova sperimentale eseguita con le caratteristiche riportate in Tabella 3.24.

Il potenziale in questo caso subisce solo delle piccole variazione e la sensitività della variabile E_v rispetto al parametro a_{me}, calcolata su una simulazione con le caratteristiche riassunte in Tabella 3.24, risulta essere inferiore alle sensitività del potenziale rispetto agli altri parametri, come si può facilmente notare dalla Figura 3.9e.

Dalle precedenti osservazioni si può quindi affermare che la determinazione del parametro a_{me} risulta difficoltosa a causa della bassa sensitività del potenziale (unica variabile misurata sulla quale il parametro può influire) riguardo alla variazione del parametro stesso. Inoltre il valore dell'area di membrana effettiva influisce sulla determinazione degli altri parametri a causa della maggiore sensitività della misura di potenziale rispetto ad essi. Questo è stato notato anche nelle stime riguardanti le prove A60 e A45.

Tabella 3.24: *Condizioni di prova per l'analisi di sensitività delle diverse variabili modellate rispetto ad un incremento del 2% del valore dei parametri.*

Durata totale	**60 minuti**	
Tempo	Durata [min]	Valore Corrente [A]
0	46'16"	0.5
46'16"	13'44"	11.46
Condizioni Iniziali	Valore	Unità di Misura
C_{BC}	0.028	kmol m^{-3}
C_{BD}	4.4	kmol m^{-3}
V_C	1.16	L
V_D	2.64	L

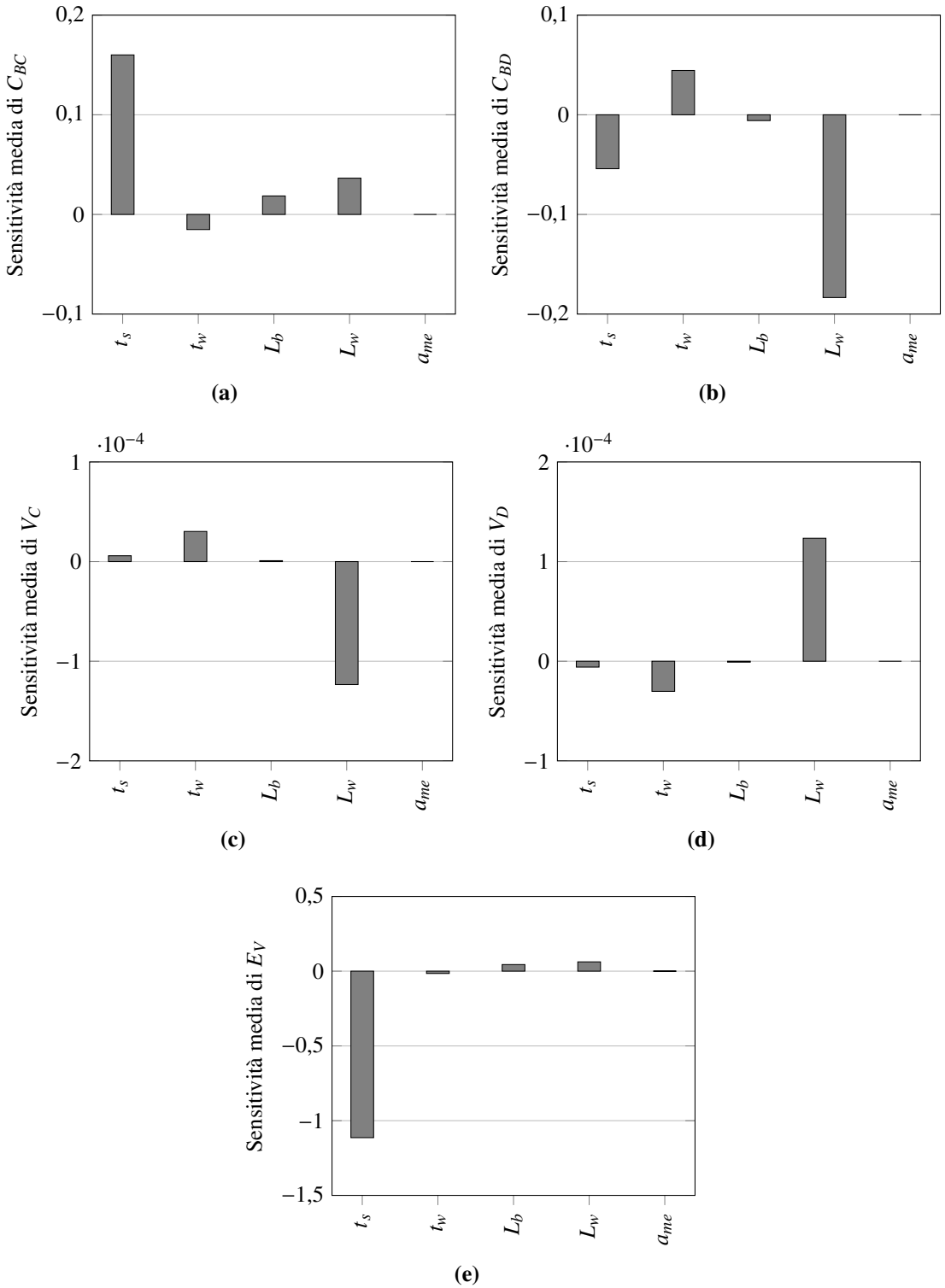


Figura 3.9: *a). Sensitività media della variabile C_{BC} rispetto ad un incremento del 2% sui parametri. b). Sensitività media della variabile C_{BD} rispetto ad un incremento del 2% sui parametri. c). Sensitività media della variabile V_C rispetto ad un incremento del 2% sui parametri. d). Sensitività media della variabile V_D rispetto ad un incremento del 2% sui parametri. e). Sensitività media della variabile E_V rispetto ad un incremento del 2% sui parametri.*

3.8 Confronto tra conducibilità calcolata dal modello e sperimentale

Nelle prove sperimentali le concentrazioni delle soluzioni vengono determinate in funzione della conducibilità. Per avere poi il dato di concentrazione viene utilizzata una curva di interpolazione polinomiale.

Nel modello invece la conducibilità viene determinata come riportato in 3.3.

La misura ottenuta è in S/m e per convertirla ai dati sperimentali (mS/cm) va moltiplicata per 10.

$$K = C_B \cdot \left(10.28 - 2.54 \cdot \sqrt{C_B}\right) \tag{3.3}$$

Per questo motivo è stata eseguita una simulazione della prova sperimentale (a 45 minuti e ad 1 ora) e sono state confrontate le conducibilità ottenute dal modello e quelle determinate sperimentalmente. In Figura 3.10 si possono osservare le conducibilità dei comparti concentrando e diluendo.

Le barre di errore che compaiono in figura corrispondono alla deviazione standard sulla misura di conducibilità estratta dalle 3 prove ripetute utilizzate per la stima delle varianze sulle altre variabili (concentrazioni e volumi).

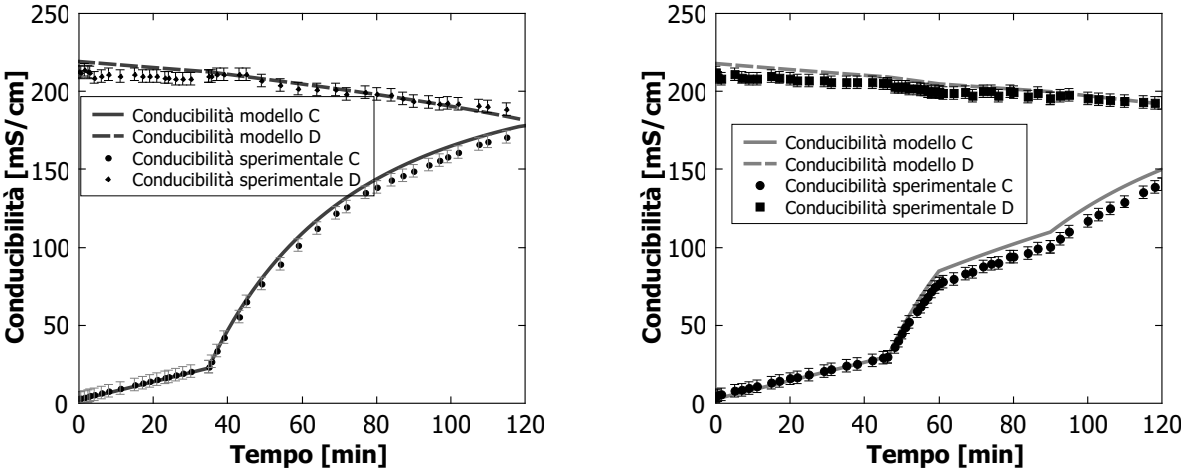


Figura 3.10: *a). Confronto tra il modello ed i dati sperimentali sugli andamenti della conducibilità nel comparto concentrando e diluendo nella prova A45. b). Confronto tra il modello ed i dati sperimentali sugli andamenti della conducibilità nel comparto concentrando e diluendo nella prova A60.*

3.9 Lavori ulteriori.

Verso la conclusione dell'attività di Tesi sono stati svolti alcuni lavori ulteriori riguardanti la determinazione dei un DoE per ridurre l'intervallo di confidenza sul parametro t_w al di sotto dell'unità, in modo da poter discriminare il parametro stesso tra diversi tipi di sale, ed una progettazione di esperimenti utilizzando sali diversi dal cloruro di sodio che quindi modificano alcune costanti del modello e necessitano di valori dei parametri diversi.

Questi lavori sono stati inclusi in apposite appendici (Appendice B e C).

Capitolo 4

L'inattivazione microbica: processo, modello e identificazione

L'inattivazione microbica effettuata con CO_2 in fase densa rappresenta una delle tecniche più promettenti per l'effettuazione della pastorizzazione a freddo. Per pastorizzazione a freddo si intende un processo non termico che permetta la riduzione, se non l'eliminazione, della carica microbica ottenendo così un prodotto con una shelf-life maggiore ma con caratteristiche organolettiche, sensoriali e nutrizionali il più inalterate possibile rispetto al prodotto originale non trattato.

Una tecnica più recente prevede l'utilizzo di un trattamento combinato di CO_2 in fase densa e ultrasuoni. Gli effetti del trattamento combinato dovrebbero essere sinergici e permettere una pastorizzazione a freddo in tempi notevolmente minori rispetto ad un trattamento con sola anidride carbonica, ovvero permettere una maggiore riduzione della carica microbica presente con lo stesso tempo di trattamento. Inoltre per alcuni batteri, come ad esempio *Salmonella enterica*, il trattamento con sola CO_2 non permette la riduzione totale della carica microbica (Ortuno et al., 2012). In questa parte della Tesi si andranno a ricercare i parametri di un modello (il modello di Weibull, opportunamente modificato allo scopo) che permettano di descrivere il processo di inattivazione microbica utilizzando un trattamento combinato di CO_2 ad elevata pressione e ultrasuoni. Il substrato sul quale vengono effettuate le prove è l'acqua di cocco, un prodotto derivante dalla lavorazione delle noci di cocco acerbe estratto mediante processi fisici.

L'acqua di cocco si presenta come una bevanda isotonica contenente numerosi sali minerali ed alcuni zuccheri. L'isotonicità permette un rapido assorbimento degli elementi nutritivi in essa presenti già dall'immissione nel cavo orale e questo la rende una bevanda energetica (energy drink) utilizzabile in ambito sportivo. La ricerca di tecniche di inattivazione microbica che permettano di effettuare una pastorizzazione del prodotto mantenendo il più possibile inalterate le caratteristiche nutrizionali ed organolettiche dell'acqua di cocco è un progetto attualmente finanziato dalle Universiadi. La scelta di inoculare la bevanda con *Salmonella enterica* è stata data dalla particolare resistenza di questo microorganismo ai trattamenti con anidride carbonica

supercritica, inoltre questo batterio risulta essere uno dei patogeni più problematici dal punto di vista della sicurezza nell'industria alimentare.

4.1 L'acqua di cocco

L'acqua di cocco è un prodotto naturale estratto con metodi fisici dai cocchi acerbi. Essa ha origine citoplasmatica ed è quella che in seguito a dei processi di cellularizzazione andrà a formare la parte edibile della noce di cocco. L'acqua di cocco contiene quindi tutti i nutrienti ed i componenti che si ritroveranno poi nel cocco maturo. È importante non confondere l'acqua di cocco, di origine citoplasmatica, con il latte di cocco, ottenuto invece per macinazione della polpa di cocco a cui può essere aggiunta acqua. La composizione chimica dell'acqua di cocco, che oltre a zuccheri e proteine comprende anche numerosi ormoni di origine vegetale e vitamine, fa di questo liquido una bevanda energetica dalle molteplici proprietà salutistiche (Yong et al., 2009), inoltre con una composizione ricca di composti ormonici di origine vegetale (tra tutti le citochinine) costituisce anche un ottimo materiale di base dal quale estrarre sostanze utilizzabili in ambito industriale e farmaceutico.

4.2 Il processo di inattivazione: materiali e metodi

Il processo di inattivazione indagato si basa sull'applicazione di CO_2 ad alta pressione in una tipologia di prove e di CO_2 abbinata ad ultrasuoni nell'altra. Tutte le sperimentazioni relative al processo di inattivazione microbica sono state svolte presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Trento.

L'esecuzione degli esperimenti di inattivazione microbica su acqua di cocco è stata eseguita in 2 tipologie di reattori diverse.

Come prima prova si è deciso di effettuare una inattivazione con l'uso di sola CO_2 ad alta pressione eseguendo il trattamento a 4 diverse temperature: 25, 30, 35 e 40°C. Questi esperimenti sono stati eseguiti utilizzando un reattore multibatch che permettesse di fare le prove di inattivazione a diversi tempi di trattamento. Le prove sono state eseguite in doppio, per osservare la varianza sperimentale, con durate di 3, 6, 9, 12 e 15 minuti (cfr. Tabella 4.1).

Tabella 4.1: *Condizioni sperimentali adottate per gli esperimenti eseguiti con il sistema multibatch.*

Pressione	100 bar
Temperatura [°C]	Tempi di trattamento [min]
25	3, 6, 9, 12, 15
30	3, 6, 9, 12, 15
35	3, 6, 9, 12, 15
40	3, 6, 9, 12, 15

Successivamente sono state eseguite le prove di inattivazione con il trattamento combinato di CO_2 e ultrasuoni. In questo caso è stato utilizzato un reattore specifico che permette l'esecuzione di una prova alla volta. In questo caso è stata variata sia la temperatura (25, 30, 35, 40 °C) che la potenza degli ultrasuoni applicata (serie da 10, 30, 50 W). I tempi di trattamento sono stati uguali alle prove con sola CO_2 per le temperature più basse, mentre sono stati ridotti per le temperature maggiori (cfr. Tabella 4.2).

Tabella 4.2: *Condizioni sperimentali adottate per gli esperimenti eseguiti con il sistema per il trattamento combinato con* CO_2 *e Ultrasuoni.*

Pressione	100 bar		
Temperatura [°C]	Tempi di trattamento [min]		
	10W	30W	50W
25	3, 6, 9, 12, 15	3, 6, 9, 12, 15	3, 6, 9, 12, 15
30	3, 6, 9, 12, 15	1, 3, 5, 7, 9	1, 3, 5, 7, 9
35	1, 3, 5, 12, 15	1, 3, 6, 9, 12	1, 3, 6, 9, 12
40	1, 3, 6, 9, 12	1, 3, 6, 9, 12	1, 3, 6, 9, 12

4.2.1 CO_2 in alta pressione

Il processo di inattivazione studiato prevede l'utilizzo di anidride carbonica in alta pressione. In particolare si lavora nell'intorno del punto critico della CO_2. La pressione utilizzata pari a 100 bar in tutti gli esperimenti è superiore a quella critica (73 bar) mentre la temperatura alla quale si svolgono le diverse prove passa da subcritica (25°C) a supercritica (40°C) in quanto la temperatura critica della CO_2 è pari a 37°C (Figura 4.1).

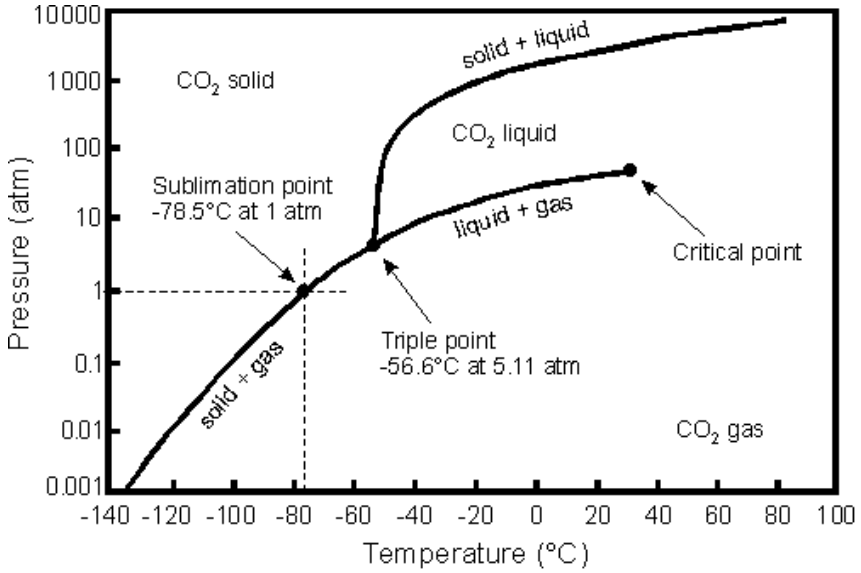


Figura 4.1: *Diagramma di fase dell'anidride carbonica.*

Il gas utilizzato per le prove è fornito dalla ditta Messer S.p.a. in bombole con tubo pescante alla pressione di 60 bar, con purezza pari al 99,9% . La CO_2 deve però essere portata a 100 bar

per l'esecuzione degli esperimenti e a tale scopo è stata utilizzata una pompa volumetrica a membrana (Gilson mod. 307) operante con una portata massima di 23 L/minuto e impostata sui 100 bar di pressione desiderati. Prima dell'ingresso in pompa l'anidride carbonica liquida passa attraverso un filtro di porosità pari a 2 μm per evitare intasamenti e successivamente in un bagno criostatico (MPM, mod M408 BC) impostato a -5°C per evitare il passaggio allo stato gassoso che manderebbe in cavitazione la pompa. Nell'impianto multibatch la CO_2 viene fornita da una bombola dello stesso tipo sopra descritto, il sistema di pressurizzazione utilizza una pompa senza controllo di pressione. La pressione da utilizzare nell'impianto viene infatti regolata manualmente attraverso una valvola di sfogo misurandola con un manometro.

4.2.2 Il sistema multibatch

Il sistema multibatch visibile in Figura 4.3 è composto da vari reattori in acciaio inox contenenti ciascuno un'ancoretta magnetica che permetta la miscelazione del liquido contenuto. Questi reattori sono collegati al sistema di pressurizzazione con anidride carbonica che permette di raggiungere le elevate pressioni necessarie al trattamento come si può facilmente capire osservando lo schema in Figura 4.2. La depressurizzazione viene eseguita manualmente aprendo il raccordo di immissione della CO_2 dopo aver chiuso la valvola di immissione. I reattori sono immersi in un bagno termostatato che permette il controllo della temperatura di trattamento.

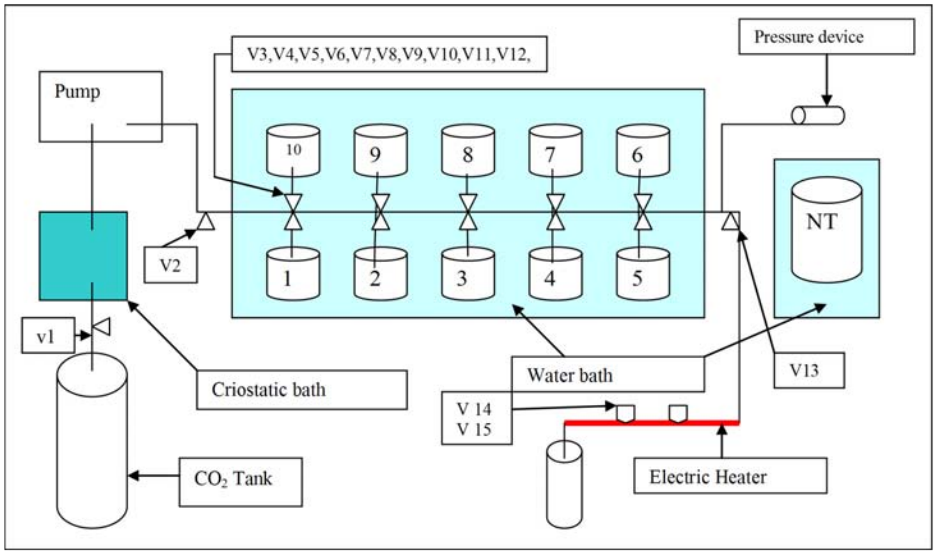


Figura 4.2: *Schema dell'impianto multibatch utilizzato nelle prove con sola* CO_2.

Figura 4.3: *Fotografia dell'impianto multibatch utilizzato nelle prove con sola* CO_2.

4.2.3 Il reattore per il trattamento combinato

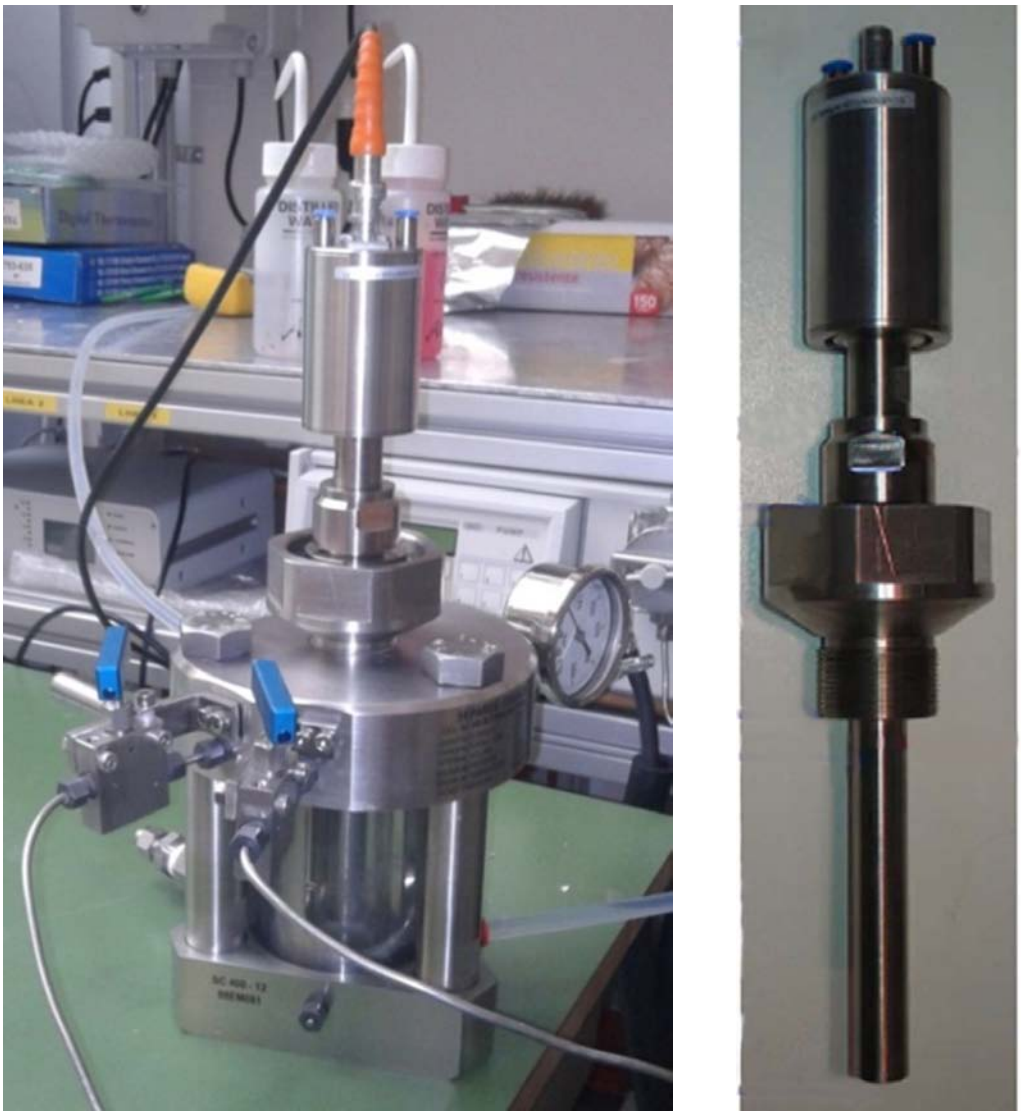
Il reattore utilizzato è stato realizzato dalla ditta Separex S.a.S. appositamente per l'esecuzione di trattamenti combinati ed è costituito da una cella in zaffiro termostatata grazie ad una camicia in vetro dentro alla quale scorre l'acqua di un bagno termostatico. La cella in zaffiro è racchiusa tra due flange in acciaio inox nelle quali sono ricavate le aperture filettate per l'inserimento dell'alimentazione della CO_2, lo scarico del reattore, l'inserimento di una termocoppia (Thermometer 305 P) per poter leggere la temperatura di trattamento e non ultimo l'inserimento del dispositivo per gli ultrasuoni.

Il reattore ha un volume interno di 50 ml, diametro 25 mm e altezza 100 mm, e può raggiungere una pressione massima di esercizio pari a 400 bar, con temperatura variabile da -10°C a 100°C. La camicia di riscaldamento che avvolge il reattore ha un volume pari a 100 ml ed è in grado di regolare la temperatura nel reattore grazie alla circolazione di acqua a temperatura costante fornita da un bagno termostatato (Julabo).

Temperatura e pressione del sistema sono controllate da una sonda di temperatura (Thermometer 305 P) ed un manometro collegati al reattore.

Gli ultrasuoni vengono prodotti da un generatore elettrico in cui è selezionabile l'ampiezza della vibrazione. Da questa e dalla densità del liquido nonché dal livello dello stesso nel reattore si determina una potenza assorbita che è possibile leggere sul generatore stesso. Il segnale elettrico viene trasformato in segnale meccanico e quindi in ultrasuoni da un trasduttore collegato ad un sonotrodo (AckiveArc Sarl) inserito nel reattore dall'apposita apertura filettata superiore.

Il segnale elettrico ad alta frequenza prodotto dal generatore viene convertito il segnale meccanico grazie all'effetto piezo-elettrico dei materiali presenti nel trasduttore. Il segnale meccanico viene poi trasferito per contatto al sonotrodo il quale lo trasferisce a sua volta al liquido presente nel reattore. In uscita dal reattore, per depressurizzare l'impianto, sono presenti una valvola a sfera ed una valvola micrometrica che permettono di regolare la portata di scarico della CO2. La linea di scarico e le valvole sono riscaldate in modo da evitare la formazione di ghiaccio dovuta al drastico calo di pressione (laminazione) della CO_2. In Figura 4.4a è possibile osservare il reattore completo mentre in Figura 4.4b il particolare del sonotrodo utilizzato.



(a) **(b)**

Figura 4.4: *a)Fotografia dell'impianto utilizzato per il trattamento combinato con* CO_2 *ed ultrasuoni. b)Particolare del sonotrodo utilizzato per la produzione di ultrasuoni.*

4.2.4 Valutazione dell'abbattimento microbico.

Per valutare l'efficacia del trattamento sull'inattivazione microbica viene eseguita la conta su piastra sia del campione non trattato che del campione che ha subito il processo di inattivazione. La conta su piastra viene preceduta da una serie di diluizioni decimali atte a portare la quantità di cellule, che poi formeranno colonie, contabili sulla superficie della piastra Petri. Per la scelta del numero di diluizioni ci si è basati su esperienze precedenti di trattamento con lo stesso apparecchio di un campione di substrato liquido da laboratorio (soluzione tampone) inoculato con *Salmonella enterica*. In seguito a piastratura, su terreno selettivo, per inclusione e spatolamento le piastre vengono poste in incubatrice a 37°C per 24 ore e successivamente si procede alla conta. Utilizzando poi il dato di diluizioni effettuate e la quantità di campione inoculata sulla piastra si risale alla concentrazione originale nel campione espressa come UFC/ml. Il dato sperimentale che viene ottenuto è dato dal logaritmo del rapporto tra le UFC/ml del campione trattato e del non trattato e viene definito abbattimento:

$$A = \log\left(\frac{C_{s,0}}{C_s}\right) \tag{4.1}$$

dove $C_{s,0}$ è la concentrazione iniziale di salmonella e C_s la concentrazione di salmonella dopo il trattamento.

4.3 Analisi dei dati sperimentali

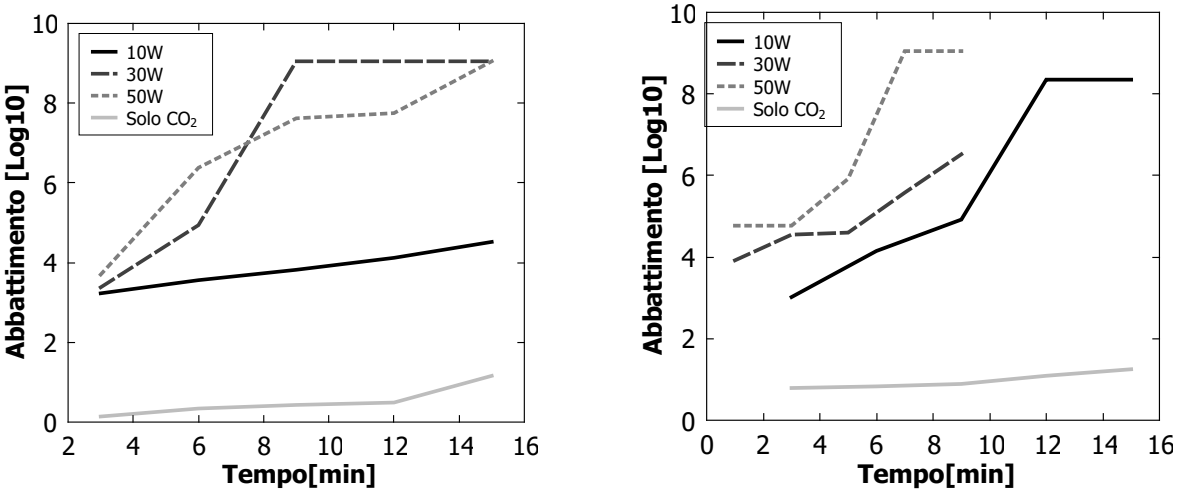
Le prove sperimentali effettuate come descritto nel paragrafo 4.2 hanno prodotto i dati sperimentali riportati in Appendice D. In Figura 4.5 si riportano gli elaborati grafici ottenuti dalla media sulle due prove in doppio di ciascuna serie di esperimenti.

Come si può osservare dai dati tabulati riportati in Appendice D il processo sembra presentare dei problemi di riproducibilità in quanto alcune prove in doppio forniscono dei risultati molto diversi.

I grafici riportati in Figura 4.5 mostrano invece l'influenza della temperatura sull'abbattimento ottenibile con diverse potenze. A temperature inferiori alla temperatura critica della CO_2 (T_c) aumentando la potenza degli ultrasuoni applicata si ottengono abbattimenti maggiori mentre a temperature più alte (in particolare a 40°C e cioè a $T > T_c$) l'abbattimento iniziale (a tempi bassi) sembra diminuire con l'aumentare della potenza applicata.

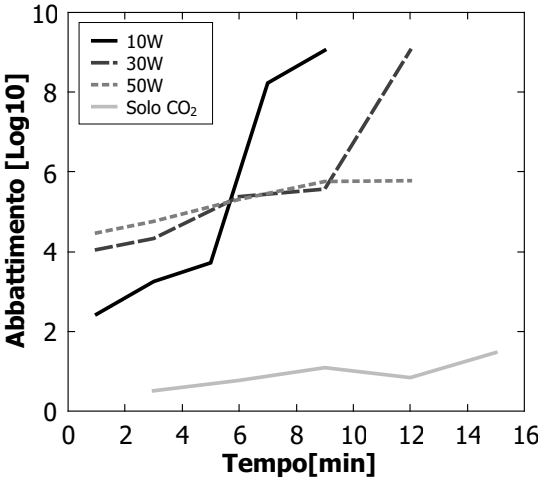
Per poter effettuare delle stime sui dati sperimentali è necessario avere un modello che descriva la varianza delle misurazioni ottenute. A tale proposito sono state eseguite 4 prove alle stesse condizioni sperimentali e si è scelto di operare con un modello a varianza costante. Da queste è stata quindi calcolata una deviazione standard (ω) di 0.15 Unità Logaritmiche.

Con la varianza calcolata come $v = \omega^2$ si è proceduto alla stima dei parametri utilizzando tutti gli esperimenti a disposizione.

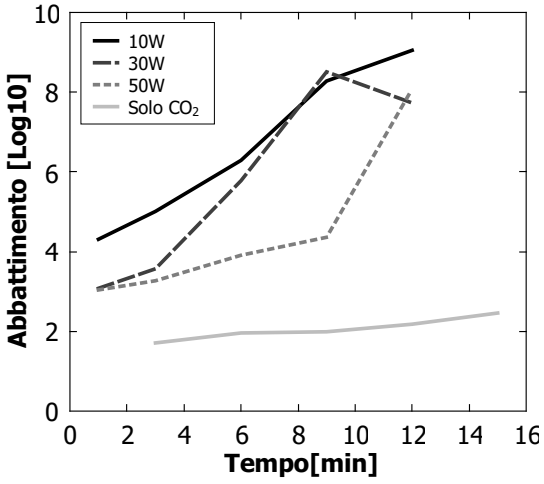


(a) *25°C*

(b) *30°C*



(c) *35°C*



(d) *40°C*

Figura 4.5: *a) Elaborato grafico riguardante le serie di prove di inattivazione microbica a 25°C, i nomi delle serie indicano i livelli di potenza prestabiliti. b) Elaborato grafico riguardante le serie di prove di inattivazione microbica a 30°C, i nomi delle serie indicano i livelli di potenza prestabiliti. c) Elaborato grafico riguardante le serie di prove di inattivazione microbica a 35°C, i nomi delle serie indicano i livelli di potenza prestabiliti. d) Elaborato grafico riguardante le serie di prove di inattivazione microbica a 40°C, i nomi delle serie indicano i livelli di potenza prestabiliti.*

4.4 Il modello di inattivazione microbica

Il processo di inattivazione microbica su salmonella è stato modellato utilizzando il modello di Weibull modificato opportunatamente in modo da trovare dei parametri che siano funzione della temperatura e della potenza degli ultrasuoni applicati. Il modello originale (Mafart et al., 2002) è composto dall'equazione seguente, che descrive la variazione di concentrazione di microorganismo come funzione del tempo di trattamento.

$$\log_{10}(C_s) = \log_{10}(C_{s,0}) - \left(\frac{t}{\delta}\right)^p \tag{4.2}$$

dove C_s espressa in è la concentrazione di salmonella nell'acqua di cocco al tempo di trattamento t [min], $C_{s,0}$ la concentrazione iniziale di salmonella, δ un parametro che esprime il tempo necessario a far diminuire di 1 unità logaritmica (in seguito definita 1 Log) la concentrazione di microorganismo e p l'esponente della funzione di mortalità. Nel modello originale (**Mod.0**) δ e p sono costanti.

Nel lavoro di Galvanin et al. (2014) sono state studiate delle possibilità di inserimento di una dipendenza lineare del parametro δ dalla temperatura assoluta. Questo modello (**Mod.A**) con la dipendenza lineare di δ dalla temperatura ridotta (scelta dovuta a questioni numeriche) verrà utilizzato per la stima sui dati ottenuti dal trattamento con sola CO_2.

$$\delta = -b \cdot T_r + d \tag{4.3}$$

$$p = c \tag{4.4}$$

dove T_r è la temperatura ridotta ovvero la temperatura assoluta espressa in Kelvin rapportata alla temperatura critica della CO_2:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{4.5}$$

Il modello utilizzato per la stima sul processo di inattivazione con trattamento combinato necessita invece di una modifica maggiore in modo da inserire una dipendenza dei parametri δ e p da temperatura e potenza degli ultrasuoni applicata. A tale scopo si sono aggiunte delle modifiche al modello originale osservando i risultati grafici riportati nel paragrafo 4.3. Qui infatti viene osservato un andamento completamente opposto per quanto riguarda l'abbattimento ottenibile a potenze diverse se si è sotto o sopra la temperatura critica. A tal proposito si è deciso quindi di inserire una dipendenza lineare di entrambi i parametri δ e p dalla temperatura ridotta e dalla potenza di ultrasuoni applicata:

$$\delta = a \cdot T_r + b \cdot \frac{W_u}{1000} + e \tag{4.6}$$

$$p = c \cdot T_r + d \cdot \frac{W_u}{1000} + f \tag{4.7}$$

dove a, b, c, d, e ed f sono i parametri del modello da stimare, il tempo t viene espresso in minuti e T_r è la temperatura ridotta.

La variabile W_u rappresenta invece la potenza degli ultrasuoni applicati espressa in W.

In seguito, a causa di difficoltà di convergenza probabilmente dovute all'eccessivo numero di parametri, è stato deciso di eliminare i parametri costanti e ed f. Dopo aver eseguito alcune simulazioni ed osservato i risultati di alcune stime dei parametri relative a prove singole a diverse temperature si è scelto inoltre di eliminare la dipendenza di δ dalla temperatura, questa infatti non è lineare e il suo contributo è relativamente basso, si vedano per conferma gli elaborati grafici in Figura 4.5, che riproducono l'andamento sperimentale delle prove.

Il modello finale **(Mod.B)** utilizzato nelle stime dei parametri del processo di trattamento combinato prevede quindi la seguente definizione dei parametri:

$$\delta = b \cdot \frac{W_u}{1000} \tag{4.8}$$

$$p = c \cdot T_r + d \cdot \frac{W_u}{1000} \tag{4.9}$$

4.5 Stima dei parametri

La stima dei parametri è stata eseguita nei 2 casi sopra esposti (trattamento con sola CO_2 e trattamento combinato con gli ultrasuoni) utilizzando due modelli diversi.

Nel caso del trattamento con sola CO_2 in alta pressione si è utilizzato il modello **Mod.A** in quanto il modello più complesso (**Mod.B**) non permette di eseguire la stima senza inserire un valore positivo di potenza degli ultrasuoni applicata.

Nel caso del trattamento combinato invece è stato utilizzato il modello **Mod.B**.

Nei sottoparagrafi omonimo si riportano i risultati ed i commenti delle stime effettuate.

4.5.1 Trattamento con sola CO_2

In Tabella 4.3 si riporta una stima dei parametri eseguita con il modello **Mod.A**.

I risultati sono particolarmente scadenti in termini di t-value sui parametri che compongono δ e questo può significare che gli esperimenti eseguiti non sono sufficienti alla stima dei parametri oppure che il modello non riesce a rappresentare bene i fenomeni che avvengono nel processo.

Inoltre si può notare come b venga stimato ad un valore molto basso (pari a 0.01) che sommato al fatto di moltiplicare una temperatura ridotta, e quindi già scalata di un valore simile ad essa (si esprime in unità alle temperature di processo), porta ad avere una dipendenza dalla temperatura che risulta essere quasi nulla.

Tabella 4.3: *Risultati della Parameter Estimation effettuata sulle prove di inattivazione con il sistema multibatch e le equazioni di determinazione dei parametri semplificate (sola dipendenza dalla temperatura). I t-value in grassetto sono risultati inferiori a quello di riferimento (**1.739**)*

Parametro	Valore finale	t-value 95%	
b	0.010	**0.0002**	
c	0.427	3.2	
d	6.452	**0.13**	
$\sum$ residui pesati	37.85	χ^2	42.56

Osservando il valore della somma dei residui pesati, che risulta essere inferiore al χ^2 si può però affermare che il modello sembra interpretare bene i dati sperimentali, pur non riuscendo a determinare con precisione i valori dei parametri.

4.5.2 Trattamento combinato

Le prove con il trattamento combinato di CO_2 e ultrasuoni assieme hanno prodotto un totale di 120 dati sperimentali di abbattimento. Con questi dati sono state realizzate delle stime dei parametri del modello **Mod.B**.

La prima stima dei parametri, realizzata utilizzando tutti i dati sperimentali a disposizione, ha prodotto dei risultati scadenti, sia in termini di t-value sui parametri che di somma dei residui pesati, in quanto erano presenti dei punti outlayer (probabilmente ciò sta ad indicare una scarsa riproducibilità del processo).

Quindi si è proceduto alla stima dei parametri utilizzando solo i dati serie per serie. Tuttavia anche in questo caso non sono stati trovati dei risultati significativi.

La strada seguita è stata quindi di effettuare una stima dei parametri stepwise e cioè eliminando alcuni esperimenti tra una stima e la seguente in modo da affinare la ricerca dei parametri, migliorando così sia il valori dei t-value che la somma dei residui pesati. Il criterio adottato per l'esclusione degli esperimenti dalla stima è stato quello di osservare il valore della funzione obiettivo della *Parameter Estimation* ed identificare gli esperimenti che contribuiscono ad incrementare maggiormente il valore della funzione (vedi paragrafo 1.2.3 e l'equazione 1.8) Utilizzando questa logica di sono raggiunti dei risultati positivi sia per quanto riguarda i t-value che per la somma dei residui pesati che è risultata inferiore al χ^2. Gli esperimenti utilizzati nella stima dei parametri sono riassunti in Tabella 4.4.

In Tabella 4.5 si possono osservare i risultati della stima dei parametri effettuata con gli esperimenti inclusi in Tabella 4.4.

Come si può vedere dalla tabella sia i t-value che la somma dei residui pesati indicano che il modello con i valori dei parametri trovati può interpretare sufficientemente bene i dati sperimentali. A corredo di questa affermazione vi sono anche i risultati grafici del parity plot riportato in Figura 4.6.

Tabella 4.4: *Esperimenti inclusi nella stima dei parametri che ha avuto esito positivo.*

Esperimento	Temperatura []	Serie potenza [W]	Potenza sperimentale [W]	Tempo [minuti]
1	25	10	25.47	3
2	25	10	13.18	6
3	25	10	9.97	9
5	25	10	12.11	15
6	25	10	14.42	3
7	25	10	15.22	6
9	25	10	14.44	12
10	25	10	13.11	15
26	25	30	31.73	3
58	30	30	33.33	5
72	35	50	68.89	3
73	35	50	51.39	6
77	35	50	67.22	3
78	35	50	65.00	6
101	40	50	79.45	1
105	40	50	72.50	12

Tabella 4.5: *Risultati della Parameter Estimation effettuata utilizzando gli esperimenti riportati in Tabella 4.4. I t-value sono risultati tutti superiori a quello di riferimento (**1.739**).*

Parametro	Valore finale	Intervallo di confidenza al 95%	t-value 95%
b	0.690	0.272	2.5
c	0.167	0.009	18.0
d	2.887	0.337	8.6
$\sum$ residui pesati	37.85	χ^2	42.56

4.6 Progettazione di esperimenti

Con l'obiettivo di ricercare una serie di esperimenti che permettano una buona stima dei parametri del modello relativo al trattamento combinato (**Mod.B**) è stato prodotto il DoE descritto in Tabella 4.6. I valori dei parametri utilizzati per la progettazione degli esperimenti, riportati in Tabella 4.7, sono quelli trovati con la stima dei parametri del paragrafo precedente.

Tabella 4.6: *Risultati della progettazione di 4 esperimenti che consentano di ottenere informazioni sufficienti a una stima dei parametri sufficientemente precisa*

Prova	Durata [minuti]	Temperatura [°C]	Potenza Ultrasuoni [W]	Campionamenti (Prove da eseguire)	Tempi campionamento [minuti]
1	5.94	38.44	60	4	1 , 2.6 , 4.3 , 5.9
2	7.47	37.5	60	4	1 , 3.2 , 5.3 , 7.5
3	1.00	40	10	4	1 , 1 , 1 , 1
4	1.00	40	60	4	1 , 1 , 1 , 1

Le condizioni sperimentali alle quali eseguire l'esperimento sono quattro. Sono state eseguite delle prove per la riduzione di queste ma non hanno portato a buoni risultati. Per ogni set di condizioni sperimentali sono necessarie quattro prove (ovvero 4 campionamenti a diversi

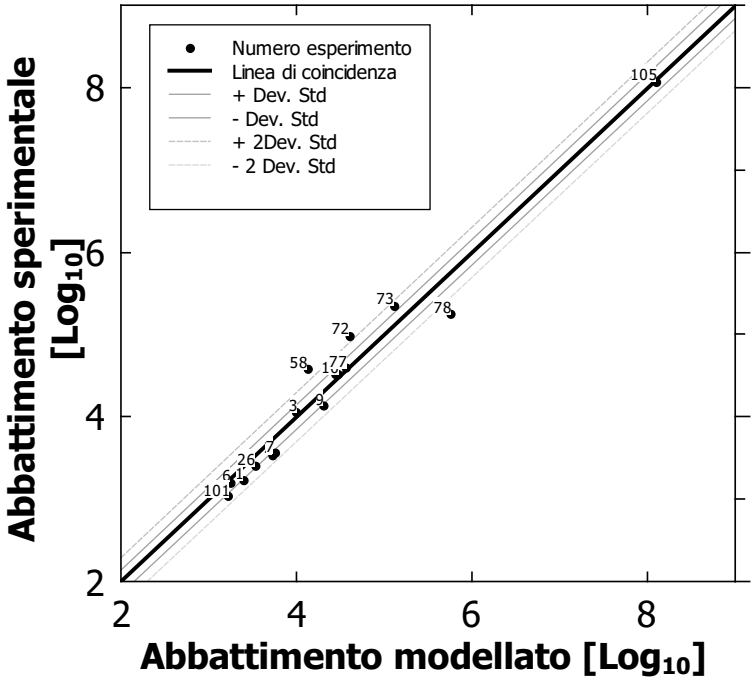


Figura 4.6: *Grafico tipo Parity plot che indica quanto i dati modellati si discostano dai dati sperimentali. Se i dati stanno sulla bisettrice il modello riesce a produrre risultati uguali a quelli sperimentali, sono evidenziate anche la deviazione standard utilizzata nel modello ed il suo doppio. I numeri che compaiono in etichetta ai dati sperimentali si riferiscono all'esperimento (cfr. Tabella 4.4)*

tempi). Negli ultimi due esperimenti il DoE elaborato consiglia di effettuare i campionamenti 4 volte al tempo di un minuto. In totale sono quindi necessarie 16 prove sperimentali. Con questi esperimenti dovrebbe essere possibile ottenere i risultati riportati in Tabella 4.7, in cui i valori dei parametri che compaiono sono quelli impostati per la realizzazione del DoE stesso.

Tabella 4.7: *Risultati attesi dall'esecuzione del DoE descritto in Tabella 4.6. Il t-value di riferimento per questa esecuzione degli esperimenti è pari a* ***1.8****.*

Parametro	Valore finale	Intervallo di confidenza al 95%	t-value 95%
b	0.690	0.262	2.6
c	0.167	0.019	9
d	2.887	0.377	7.7

4.7 Riepilogo dei risultati e possibili lavori futuri

I risultati ottenuti con il modello di Weibull modificato a tre parametri (b, c e d), sono stati soddisfacenti in termini di t-value e di sommatoria dei residui pesati solo eliminando numerosi esperimenti dalla stima. Le temperature di prova, così come le potenze di ultrasuoni applicate sono tutte rappresentate nel set di esperimenti utilizzato per la determinazione dei valori dei parametri.

Dalle prove sperimentali effettuate si può notare che il processo di inattivazione con sola CO_2 risulta essere notevolmente diverso da quello con il trattamento combinato (vedi Appendice D). Questa diversità si può osservare sia in termini di abbattimento totale che in termini di dipendenza dalla temperatura, infatti se nel trattamento con il sistema multibatch l'abbattimento aumenta con l'aumentare della temperatura così non accade nel caso del trattamento combinato.

Il processo di inattivazione con trattamento combinato risulta essere inoltre di più difficile riproducibilità rispetto al trattamento con sola CO_2. A tal proposito la procedura sperimentale potrebbe essere meglio strutturata in modo da garantire un certo grado di riproducibilità degli esperimenti.

Il modello utilizzato è un modello di origine empirica particolarmente semplice e forse proprio questa sua caratteristica inficia la rappresentazione del processo in maniera ottimale.

Un lavoro da eseguire sul processo in futuro può essere quindi l'identificazione di un modello più complesso, magari basato su leggi fiche e chimiche (ad esempio la solubilità del gas nel mezzo liquido, l'abbassamento del pH extra ed intracellulare, lo shock meccanico dato dall'abbassamento di pressione e dall'applicazione degli ultrasuoni ed altre variabili non facilmente descrivibili), che permetta una più completa descrizione dei fenomeni che avvengono durante il trattamento combinato.

Conclusioni

Nella Tesi sono stati utilizzati dei modelli dinamici per descrivere l'andamento nel tempo di processi di elettrodialisi ed inattivazione microbica con tecniche innovative.

L'applicazione delle tecniche di stima dei parametri accoppiate ad un'adeguata progettazione degli esperimenti, realizzata mediante l'utilizzo di gPROMS®, ha permesso identificare i valori dei parametri del modello del processo di elettrodialisi con una buona accuratezza, come testimoniano i riferimenti statistici adottati: t-value ed intervallo di confidenza. Inoltre l'applicazione delle tecniche di progettazione basata su modello ha permesso di ottenere questi risultati riducendo sia il tempo di prova necessario, che il numero di campionamenti di volume da effettuare, che la quantità di sale da dover utilizzare.

I parametri stimati sono stati quelli inizialmente indicati come parametri base del modello (Fidaleo e Moresi, 2011) a cui si vanno ad aggiungere il potenziale agli elettrodi (E_{el}), la resistenza al passaggio della corrente delle membrane (R_a ed R_c) e l'area di membrana effettiva (a_{me}) che ha comportato qualche difficoltà nelle prime progettazioni. La possibilità di stimare un numero consistente di parametri in modo statisticamente affidabile utilizzando prove di breve durata conferma che le tecniche di progettazione basata su modello sono efficienti e permettono di ottenere ottimi risultati. Inoltre i risultati ottenuti mediante le prove con quantità di sale minima hanno portato ad una riduzione delle moli di sale necessarie ad ottenere buoni t-value sui parametri, e ad una ulteriore diminuzione del tempo di prova, semplicemente aumentando i punti di campionamento delle concentrazioni e del potenziale. Si sono ottenute anche delle progettazioni utilizzando sali diversi dal cloruro di sodio che dovrebbero permettere la determinazione dei parametri in maniera statisticamente significativa; i risultati attesi sono stati parzialmente confermati con una prova effettuata utilizzando acetato di sodio (vedi Appendice C).

Gli esperimenti di inattivazione microbica hanno avuto dei problemi di riproducibilità dei dati, come testimoniano le differenze riscontrate tra prove eseguite in doppio. La stima dei parametri applicata sul processo di inattivazione, sia per la parte relativa al trattamento con sola CO_2 che per il trattamento combinato, è risultata inoltre più complicata in quanto probabilmente il modello utilizzato è troppo semplificato e non permette una corretta interpretazione dei fenomeni che si svolgono nel corso delle prove.

Molti dei dati sperimentali a disposizione non sono stati utilizzati perché creavano delle

complicazioni nella stima dei parametri. Questi problemi possono essere dovuti a diverse cause: difficoltà nel riprodurre il processo oppure modello troppo semplificato che non considera alcune variabili (quindi variabili non monitorate: le prove in doppio potrebbero non essere di identica esecuzione). L'esclusione di un numero elevato di esperimenti dalla stima non permette di affermare che i risultati ottenuti possano considerarsi corretti o statisticamente accettabili benché avessero dei buoni valori di t-value.

La progettazione di alcuni esperimenti come indicato nella Tesi dovrebbe permettere di identificare innanzi tutto se il processo è riproducibile ed inoltre se il modello di Weibull modificato risulta sufficientemente accurato per la descrizione del processo.

La modellazione del processo di inattivazione microbica utilizzando il trattamento combinato di CO_2 e ultrasuoni va fondamentalmente rivista in un'ottica di descrizione dei processi fisico-chimici che avvengono nel corso del trattamento. Un possibile lavoro futuro può essere infatti la modellazione delle varie fasi di solubilizzazione dell'anidride carbonica all'interno del prodotto trattato, il suo spostamento all'interno del microorganismo e la descrizione delle reazioni chimiche che avvengono. La modellazione dell'effetto degli ultrasuoni inoltre potrebbe comprendere sia l'aumento di mass-transfer della CO_2 a causa della maggiore turbolenza che un effetto fisico di stress meccanico subito dai batteri.

Appendice A

Equazioni dei modelli utilizzati

A.1 Modello1

Il Modello1 è il modello estratto dall'articolo di Fidaleo e Moresi (2011) e si basa sulle seguenti equazioni.

$$\frac{dC_{BC}}{dt} = \frac{\left(\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} + L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BC} \frac{dV_C}{dt}\right)}{V_C} \tag{A.1}$$

$$\frac{dC_{BD}}{dt} = \frac{\left(-\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} - L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BD} \frac{dV_D}{dt}\right)}{V_D} \tag{A.2}$$

$$\frac{dV_C}{dt} = \frac{t_W}{F} v_W j a_{me} N_{cell} - L_W v_W \Delta \pi a_{mg} N_{cell} \tag{A.3}$$

$$\frac{dV_D}{dt} = -\frac{t_W}{F} v_W j a_{me} N_{cell} + L_W v_W \Delta \pi a_{mg} N_{cell} \tag{A.4}$$

per la definizione delle variabili si veda l'Appendice .

Alcune variabili vengono determinate mediante relazioni empiriche come funzione della concentrazione C_B del comparto relativo:

$$\pi = 46.6 \cdot m_B \cdot 1000 \tag{A.5}$$

$$m_B = \frac{C_B}{C_{pw}} \tag{A.6}$$

$$C_{pw} = (\rho - M_{NaCl} \cdot C_B) \tag{A.7}$$

$$\rho = 1000 \cdot (1 + 0.03888 \cdot C_B) \tag{A.8}$$

Ed il potenziale viene modellato secondo:

$$E_V = E_{el} + \left((R_a \cdot N_a + R_c \cdot N_c) + \frac{\left(\frac{h_m}{1000}\right) \cdot (N_a + N_c - 1)}{2 \cdot a_{me}} \cdot \left(\frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D} \right) + \frac{2 \cdot h_{ers}}{1000 \cdot a_E \cdot K_{ers}} \right) \cdot I_C \quad \text{(A.9)}$$

A.2 Modello2

Il Modello2 è il modello migliorato grazie ai risultati ottenuti nella Tesi e con la collaborazione dei suggerimenti dell'autore dell'articolo (Fidaleo, 2013d); si compone delle seguenti equazioni:

$$\frac{dC_{BC}}{dt} = \frac{\left(\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} + L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BC} \frac{dV_C}{dt} \right)}{V_C} \quad \text{(A.10)}$$

$$\frac{dC_{BD}}{dt} = \frac{\left(-\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} - L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BD} \frac{dV_D}{dt} \right)}{V_D} \quad \text{(A.11)}$$

$$\frac{dV_C}{dt} = \frac{M_W N_{cell} \left(\frac{t_W}{F} j\, a_{me} - L_W \Delta \pi a_{mg} \right) + \left(\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} + L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BC} \frac{dV_C}{dt} \right) \cdot (-\alpha + M_S)}{\rho_C - (M_S C_{BC})} \quad \text{(A.12)}$$

$$\frac{dV_D}{dt} = \frac{M_W N_{cell} \left(-\frac{t_W}{F} j\, a_{me} + L_W \Delta \pi a_{mg} \right) + \left(-\frac{t_s}{F} j a_{me} N_{cell} - L_B \Delta c_B a_{mg} N_{cell} - C_{BD} \frac{dV_D}{dt} \right) \cdot (-\alpha + M_S)}{\rho_D - (M_S C_{BD})} \quad \text{(A.13)}$$

Le correlazioni empiriche per il calcolo delle variabili rimangono le stesse del Modello1.

Il potenziale viene invece descritto come funzione del potenziale di Donnan:

$$E_d = \left(\frac{2 \cdot t_s \cdot R \cdot T}{F} \right) \cdot \log \left(\frac{C_{BD}}{C_{BC}} \right) \quad \text{(A.14)}$$

$$E_V = -E_d \cdot N_{cell} + E_{el} + \left((R_a \cdot N_a + R_c \cdot N_c) + \frac{\left(\frac{h_m}{1000}\right) \cdot (N_a + N_c - 1)}{2 \cdot a_{me}} \cdot \left(\frac{1}{K_C} + \frac{1}{K_D} \right) + \frac{2 \cdot h_{ers}}{1000 \cdot a_E \cdot K_{ers}} \right) \cdot I_C \quad \text{(A.15)}$$

Appendice B

Progettazione di un esperimento per la riduzione dell'intervallo di confidenza su t_w

Il parametro t_w varia a seconda del tipo di sale utilizzato nell'impianto. Le differenze sono apprezzabili nell'ordine di grandezza dell'unità e pertanto, per la differenziazione dei diversi sali, è necessario stimare il parametro con un intervallo di confidenza inferiore all'unità. A tale scopo è stato realizzato un DoE scalando il parametro di interesse in modo da ottimizzare il risultato sullo stesso. Le condizioni sperimentali determinate dalla progettazione sono riportate in Tabella B.1. Queste sono risultate piuttosto differenti da quelle ritrovate nelle progettazioni precedenti, in particolare per l'evidente allungamento della parte di prova con corrente massima a scapito della parte iniziale a corrente minima. Le condizioni iniziali sono invece impostate sul minimo valore per tutte le variabili ad esclusione di C_{BD} per la quale viene consigliato invece il valore massimo imposto alla progettazione.

Con questo DoE dovrebbe essere possibile ottenere un intervallo di confidenza al 95% su t_w di 0.7 e dei buoni t-value su tutti gli altri parametri del modello (L_b, L_w e t_b), secondo quanto riportato dall'analisi del software (cfr Tabella B.2).

L'esperimento è stato eseguito utilizzando i profili di corrente suggeriti, le condizioni iniziali sono risultate leggermente diverse da quanto trovato nel DoE (cfr Tabella B.3).

In Tabella B.4 si riportano i risultati ottenuti dalla stima dei parametri sui dati sperimentali.

Osservando i risultati ottenuti è possibile affermare che la progettazione ha ottenuto l'effetto voluto e cioè la riduzione dell'intervallo di confidenza sul parametro t_w al di sotto dell'unità (0.737). I t-value sugli altri parametri sono stati mantenuti comunque al di sopra del t-value di riferimento.

Tabella B.1: *Risultati del Design of Experiment atto a ridurre l'intervallo di confidenza su t_w.*

Durata totale	**60 minuti**	
Tempo	Durata [min]	Valore Corrente [A]
0	11'9"	0.50
11'9"	47'52"	11.45
59'1"	1'0"	10.17
Condizioni Iniziali	Valore	Unità di Misura
C_{BC}	0.01	kmol m^{-3}
C_{BD}	5.00	kmol m^{-3}
V_C	1.00	L
V_D	2.10	L
Quantità di sale	10.51	mol

Tabella B.2: *Valori dei parametri del modello imposti alla progettazione atta a ridurre l'intervallo di confidenza su t_w . I risultati statistici si basano su formulazioni interne al programma di simulazione. Il t value di riferimento é **1.6** .*

Parametro	Valore finale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	5.00×10^{-8}	5.277×10^{-9}	9.475
L_w	1.00×10^{-7}	1.487×10^{-8}	6.725
t_s	0.969	0.016	61.89
t_w	9.300	0.706	13.18

Tabella B.3: *Condizioni iniziali dell'esperimento eseguito atto a ridurre l'intervallo di confidenza su t_w.*

Condizioni Iniziali	Valore	Unità di Misura
C_{BC}	0.002	kmol m^{-3}
C_{BD}	4.60	kmol m^{-3}
V_C	1.21	L
V_D	2.21	L
Quantità di sale	10.17	mol

Tabella B.4: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento progettato per ottenere un intervallo di confidenza su t_w inferiore all'unità. Durata 60 minuti e stima di tutti i parametri positiva. Il t value di riferimento é **1.6***

Parametro	Valore finale	U.d.m.	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	1.41×10^{-7}	m s^{-1}	3.70×10^{-8}	2.65×10^{-8}	5.3
L_w	7.70×10^{-8}	kmol bar^{-1} s^{-1}	1.00×10^{-7}	1.57×10^{-8}	4.9
t_s	0.761	[-]	0.954	2.53×10^{-2}	30.1
t_w	6.139	[-]	10.000	7.37×10^{-1}	8.3
E_{el}	1.986	V	2.340	7.99×10^{-2}	24.9
R_a, R_c	0.019	Ω	0.026	6.20×10^{-4}	30.7
a_{me}	102.810	cm^2	100.000	7.34	14.0

Appendice C

Progettazione di esperimenti con altri sali

In seguito all'attività descritta nella Tesi sono state eseguite delle progettazione atte a determinare delle condizioni iniziali e dei profili di corrente utilizzabili per stimare i parametri con sali diversi dal cloruro di sodio. Questo ha però comportato delle modifiche necessarie al modello. In questa appendice si riportano i risultati ottenuti nell'esperienza.

C.1 Modifica del modello

Il modello del processo di elettrodialisi è stato modificato nelle relazioni empiriche che calcolano densità, pressione osmotica e conducibilità della soluzione. Le modifiche quindi non hanno interessato le equazioni differenziali relative alla variazione di concentrazione e volume, e nemmeno l'equazione che modella l'andamento del potenziale.

La densità nel nuovo modello viene calcolata secondo la seguente formula:

$$\rho = 1000 \cdot \left(1 + \frac{\eta}{1000} \cdot C_B\right) \tag{C.1}$$

dove η è un parametro caratteristico di ogni sale (cfr.Tabella C.1), mentre C_B è la concentrazione di sale del comparto di riferimento in [kmol m^{-3}].

Tabella C.1: *Valori del parametro η per ogni sale utilizzato*

SALE DI SODIO	η
CLORURO	39.5
ACETATO	39.1
LATTATO	27.4
PROPIONATO	40.035

La pressione osmotica viene invece modificata come segue:

$$\pi = \beta_1 \cdot C_B + \beta_2 \cdot {C_B}^2 \tag{C.2}$$

dove C_B è la concentrazione in [kmol m^{-3}] del comparto di riferimento mentre β_1 e β_2 sono dei parametri variabili da sale a sale (cfr Tabella C.2).

Tabella C.2: *Valori dei parametri β per ogni sale utilizzato*

SALE DI SODIO	β_1	β_2
CLORURO	48	0
ACETATO	42.7	8.28
LATTATO	40.6	9.58
PROPIONATO	36.48	10.71

La conducibilità elettrica della soluzione viene modellata in modo diverso da prima in quanto in questo caso si utilizza una relazione polinomiale funzione solo della concentrazione:

$$K = C_B \cdot \left(\Lambda_0 + \kappa_1 \cdot {C_B}^{1/2} + \kappa_2 \cdot C_B + \kappa_3 \cdot {C_B}^{3/2}\right) \tag{C.3}$$

dove i parametri $Lambda_0$, κ_1, κ_2 e κ_3 assumono diversi valori in funzione del sale utilizzato (cfr. Tabella C.3).

Tabella C.3: *Valori dei parametri di conducibilità per ogni sale utilizzato*

SALE DI SODIO	Λ_0	κ_1	κ_2	κ_3
CLORURO	11.327	−7.376	6.095	−2.253
ACETATO	6.212	−0.051	−2.245	0.566
LATTATO	7.231	−4.144	0.338	0.073
PROPIONATO	6.780	−2.949	−0.106	0.069

Nel modello viene inoltre modificata la massa molare indicata come M_{NaCl} in funzione del sale utilizzato, si veda la Tabella C.4 per i valori delle masse molari dei diversi sali.

Tabella C.4: *Masse molari dei diversi sali utilizzati*

SALE DI SODIO	M_{sale} [kg kmol^{-1}]
CLORURO	58.44
ACETATO	82.03
LATTATO	112.06
PROPIONATO	96.06

C.2 Progettazione esperimenti con altri sali

Per l'esecuzione dei DoE è stata utilizzata la strategia di progettazione applicata ai DoE con quantità di sale minima. Quindi sono stati inseriti dei vincolo riguardanti la corrente limite, il potenziale e la quantità di sale che si attesta su 8 moli. Le progettazioni sono state eseguite sia con un tempo fissato a 60 minuti e 2 intervalli di corrente sia con un tempo variabile e 6 intervalli di corrente. Le prove che hanno avuto risultati migliori sono state quelle con 6 intervalli ed il

tempo di prova si è assestato su 21 minuti circa (nella prova con acetato di sodio la durata è stata di 21 minuti e 3.6 secondi). I parametri iniziali utilizzati nella progettazione sono stati differenti in funzione del sale utilizzato, in particolare si sono usati i valori reperibili in letteratura per t_s e t_w mentre dei valori di ordine di grandezza per L_b e L_w. I valori di resistenza elettrica delle membrane utilizzati sono stati diversi per la membrana cationica R_c e per quella anionica R_a. L'area di membrana effettiva a_{me} è stata impostata su 100 cm^2 per tutte le prove ad esclusione di quella con cloruro di sodio per la quale si è utilizzato il valore di 106.7 cm^2 usato anche nelle precedenti progettazioni. Il valore del potenziale agli elettrodi è stato di 2.0 V per tutte le prove ad esclusione di quella con cloruro di sodio per la quale si è utilizzato il valore di 2.4 V delle progettazioni precedenti. In Tabella C.5 sono riportati i valori dei parametri utilizzati per le progettazioni.

Tabella C.5: *Valori iniziali dei parametri utilizzati per le progettazioni degli esperimenti.*

SALE DI SODIO	L_b [m s^{-1}]	L_w [kmol bar-1 m^{-2} s^{-1}]	t_s [-]	t_w [-]	a_{me} [cm^2]	R_c [Ω]	R_a [Ω]	E_{el} [V]
CLORURO	5.00×10^{-8}	1.00×10^{-7}	0.97	9.31	106.7	0.024	0.024	2.4
ACETATO	5.00×10^{-8}	1.00×10^{-7}	0.93	14.8	100	0.024	0.048	2
LATTATO	5.00×10^{-8}	1.00×10^{-7}	0.876	15.6	100	0.022	0.066	2
PROPIONATO	5.00×10^{-8}	1.00×10^{-7}	0.982	15.23	100	0.008	0.1	2

Le progettazioni effettuate hanno fornito le condizioni sperimentali riportate in Tabella C.6 e in Tabella C.7. In Figura C.1 sono riportati i dati di Tabella C.7 in modo grafico. I valori previsti dai DoE sono t-value tutti superiori a quello di riferimento.

Tabella C.6: *Condizioni iniziali previste per i diversi sali utilizzati*

SALE DI SODIO	C_{BC} [kmol m^{-3}]	C_{BD} [kmol m^{-3}]	V_C [L]	V_D [L]	Durata [min]
CLORURO	0.01	3.80	1.32	2.10	21'00"
ACETATO	0.01	3.80	1.50	2.10	21'04"
LATTATO	0.01	3.80	1.50	2.10	21'00"
PROPIONATO	0.01	3.80	1.11	2.10	21'01"

Tabella C.7: *Profili di corrente dei DoE con sali diversi.*

SALE DI SODIO	I Intervallo [min] (Corrente [A])	II Intervallo [min] Corrente [A]	III Intervallo [min] Corrente [A]	IV Intervallo [min] Corrente [A]	V Intervallo [min] Corrente [A]	VI Intervallo [min] Corrente [A]
CLORURO	2'13"(0.5)	1'54"(0.5)	1'20"(0.5)	13'28"(10.9)	1'3"(11.4)	1'0"(0.7)
ACETATO	4'17"(0.5)	3'38"(0.5)	2'41"(11.4)	1'18"(11.4)	3'2"(11.4)	6'3"(11.4)
LATTATO	2'53"(0.5)	2'37"(0.5)	2'12"(11.4)	4'28"(11.3)	6'59"(1.1)	1'48"(1.1)
PROPIONATO	2'13"(0.5)	2'9"(0.5)	2'1"(11.4)	3'3"(11.4)	6'10"(0.5)	5'21"(0.5)

In Tabella C.8 sono riportati i risultati della stima dei parametri sui dati ottenuti dalla prova effettuata con acetato di sodio al posto del sale da cucina (NaCl). La stima è stata effettuata utilizzando i dati sperimentali ottenuti con il profilo indicato dalla progettazione. Le condizioni iniziali dell'esperimento sono risultate però leggermente diverse da quelle consigliate dalla

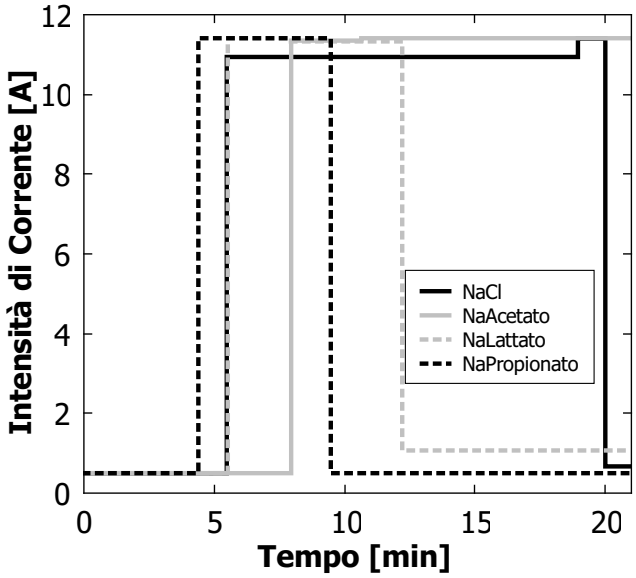


Figura C.1: *Profili di corrente determinati dalle progettazioni con diversi sali.*

progettazione, probabilmente a causa delle piccole quantità di liquido che rimangono nell'impianto (ricordo che ciò è accaduto anche nelle prove A60, A45, PROVA3 e PROVA4). La stima inizialmente non riusciva a raggiungere la convergenza, probabilmente a causa delle condizioni iniziali leggermente diverse e specialmente negli istanti in cui vi erano forti variazioni di potenziale (dovuti alla variazione della corrente) i dati modellati si discostavano molto da quelli sperimentali. Per questo motivo sono stati eliminati dalla stima alcuni dati: in particolare i primi 100 secondi (quindi i 5 campionamenti iniziali) e il campionamento a 500 secondi ovvero dopo la variazione di corrente. Con questi dati si sono ottenuti dei risultati piuttosto interessanti, in quanto i valori dei parametri trovati sono confrontabili con quelli reperibili in letteratura.

Dalla tabella si può però notare che il t-value del parametro L_w è risultato inferiore a quello di riferimento e ciò indica che la stima del parametro in questione non può essere ritenuta completamente affidabile. Questo risultato può essere la conseguenza di alcuni problemi riscontrati in fase di prova sperimentale che riguardano la concentrazione del comparto diluito.

Tabella C.8: *Valori dei parametri del modello ottenuti dalla Parameter Estimation effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento progettato per l'acetato di sodio (Na-Ac). Il parametro L_w ha ottenuto un t-value inferiore a quello di riferimento (**1.65**)*

Parametro	Valore finale	U.d.m.	Valore iniziale	Intervallo 95% Confidenza	t-value 95%
L_b	1.14×10^{-7}	m s^{-1}	5.00×10^{-8}	1.31×10^{-8}	8.7
L_w	6.91×10^{-8}	kmol bar^{-1} s^{-1}	1.00×10^{-7}	4.61×10^{-8}	**1.5**
t_s	0.932	[-]	0.930	6.82×10^{-2}	13.7
t_w	12.057	[-]	14.800	3.45	3.5
E_{el}	2.137	V	2.000	1.12×10^{-1}	19.1
R_a	0.077	Ω	0.048	1.70×10^{-3}	45.0
R_c	0.038	Ω	0.024	8.52×10^{-4}	45.0
a_{me}	126.960	cm^2	114.000	1.08×10^{1}	11.7

Appendice D

Dati di inattivazione microbica.

I questa appendice vengono riportati i dati puntuali di ciascuna prova eseguita con il processo di inattivazione microbica sia con trattamento con sola CO_2 che con trattamento combinato di CO_2 e ultrasuoni. Si osservino i valori delle prove in doppio in Tabella D.2 (ogni prova in doppio è riportata seguentemente alla prova primaria e separata dalla seguente da una linea) che in alcuni casi si discostano molto dai valori determinati con la prima esecuzione dell'esperimento e possono quindi indicare un problema di riproducibilità del processo.

D.1 Risultati Inattivazione sistema multibatch

Tabella D.1: *Risultati esperimenti di inattivazione microbica con il sistema multibatch. Le linee orizzontali separano le serie di prove alle stesse condizioni sperimentali.*

Prova	T [°C]	Durata [min]	Abbattimento [Log_{10}]	$C_{s,0}$ [UFC/ml]
1	25	3	0.19	2.8×10^9
2	25	6	0.88	2.8×10^9
3	25	9	-0.29	2.8×10^9
4	25	12	0.35	2.8×10^9
5	25	15	0.82	2.8×10^9
6	25	3	0.09	2.8×10^9
7	25	6	-0.21	2.8×10^9
8	25	9	1.15	2.8×10^9
9	25	12	0.62	2.8×10^9
10	25	15	1.49	2.8×10^9
31	30	3	0.79	2.8×10^9
32	30	6	0.83	2.8×10^9
33	30	9	0.89	2.8×10^9
34	30	12	1.03	2.8×10^9
35	30	15	1.05	2.8×10^9
36	30	3	0.78	2.8×10^9

Tabella D.1: continua nella prossima pagina

Tabella D.1: continua dalla pagina precedente

Prova	T [°C]	Durata [min]	Abbattimento [Log_{10}]	$C_{s,0}$ [UFC/ml]
37	30	6	0.82	2.8×10^9
38	30	9	0.89	2.8×10^9
39	30	12	1.15	2.8×10^9
40	30	15	1.45	2.8×10^9
61	35	3	0.49	2.8×10^9
62	35	6	0.82	2.8×10^9
63	35	9	1.15	2.8×10^9
64	35	12	0.93	2.8×10^9
65	35	15	1.49	2.8×10^9
66	35	3	0.52	2.8×10^9
67	35	6	0.71	2.8×10^9
68	35	9	1.03	2.8×10^9
69	35	12	0.75	2.8×10^9
70	35	15	1.45	2.8×10^9
91	40	3	1.31	6×10^9
92	40	6	1.78	6×10^9
93	40	9	1.83	6×10^9
94	40	12	2.18	6×10^9
95	40	15	2.43	6×10^9
96	40	3	2.12	6×10^9
97	40	6	2.14	6×10^9
98	40	9	2.15	6×10^9
99	40	12	2.18	6×10^9
100	40	15	2.49	6×10^9

Tabella D.1: si conclude dalla pagina precedente

D.2 Risultati Inattivazione sistema combinato

Tabella D.2: *Risultati esperimenti di inattivazione microbica con il trattamento combinato. Le linee orizzontali separano le serie di prove alle stesse condizioni sperimentali.*

Prova	T [°C]	W_u [W]	Durata [min]	Abbattimento [Log_{10}]	$C_{s,0}$ [UFC/ml]
1	25	25.47	3	3.23	2.80×10^9
2	25	13.18	6	3.55	2.80×10^9
3	25	9.97	9	4.08	2.80×10^9
4	25	10.08	12	4.09	2.80×10^9
5	25	12.11	15	4.52	2.80×10^9
6	25	14.42	3	3.22	2.80×10^9

Tabella D.2: continua nella prossima pagina

Tabella D.2: continua dalla pagina precedente

Prova	T [°C]	W_u [W]	Durata [min]	Abbattimento [Log_{10}]	$C_{s,0}$ [UFC/ml]
7	25	15.22	6	3.57	2.80×10^9
8	25	15.77	9	3.66	2.80×10^9
9	25	14.44	12	4.15	2.80×10^9
10	25	13.11	15	4.52	2.80×10^9
11	25	72.78	3	3.96	4.20×10^9
12	25	63.61	6	6.62	4.20×10^9
13	25	69.81	9	8.77	4.20×10^9
14	25	62.50	12	10.00	4.20×10^9
15	25	51.44	15	8.92	4.20×10^9
16	25	66.67	3	3.54	4.20×10^9
17	25	59.72	6	6.23	4.20×10^9
18	25	57.04	9	7.32	4.20×10^9
19	25	59.58	12	7.62	4.20×10^9
20	25	51.78	15	10.00	4.20×10^9
21	25	25.87	3	3.35	2.80×10^9
22	25	29.44	6	4.64	2.80×10^9
23	25	31.11	9	10.00	2.80×10^9
24	25	36.39	12	10.00	2.80×10^9
25	25	32.67	15	10.00	2.80×10^9
26	25	31.73	3	3.41	2.80×10^9
27	25	32.22	6	7.27	2.80×10^9
28	25	31.85	9	10.00	2.80×10^9
29	25	30.69	12	10.00	2.80×10^9
30	25	31.00	15	10.00	2.80×10^9
31	30	13.11	3	2.77	5.60×10^8
32	30	12.69	6	3.93	5.60×10^8
33	30	12.17	9	4.67	5.60×10^8
34	30	12.13	12	10.00	5.60×10^8
35	30	12.33	15	10.00	5.60×10^8
36	30	12.29	3	3.75	5.60×10^8
37	30	15.52	6	4.61	5.60×10^8
38	30	12.11	9	5.56	5.60×10^8
39	30	12.20	12	10.00	5.60×10^8
40	30	13.00	15	10.00	5.60×10^8
41	30	90.50	1	4.81	3.49×10^9
42	30	50.42	3	5.10	3.49×10^9
43	30	61.00	5	7.66	3.49×10^9
44	30	79.76	7	10.00	3.49×10^9
45	30	53.70	9	10.00	3.49×10^9
46	30	54.12	1	4.73	3.49×10^9
47	30	68.89	3	4.49	3.49×10^9

Tabella D.2: continua nella prossima pagina

Tabella D.2: continua dalla pagina precedente

Prova	T [°C]	W_u [W]	Durata [min]	Abbattimento [Log_{10}]	$C_{s,0}$ [UFC/ml]
48	30	63.00	5	5.63	3.49×10^{9}
49	30	63.81	7	10.00	3.49×10^{9}
50	30	65.93	9	10.00	3.49×10^{9}
51	30	33.03	1	4.13	1.20×10^{10}
52	30	32.49	3	4.62	1.20×10^{10}
53	30	31.58	5	4.61	1.20×10^{10}
54	30	32.62	7	5.55	1.20×10^{10}
55	30	35.93	9	7.33	1.20×10^{10}
56	30	38.58	1	3.78	1.20×10^{10}
57	30	36.96	3	4.49	1.20×10^{10}
58	30	33.33	5	4.59	1.20×10^{10}
59	30	32.38	7	5.61	1.20×10^{10}
60	30	37.96	9	6.85	1.20×10^{10}
61	35	15.48	1	2.42	4.20×10^{8}
62	35	15.08	3	2.95	4.20×10^{8}
63	35	13.75	5	3.90	4.20×10^{8}
64	35	15.56	12	10.00	4.20×10^{8}
65	35	15.56	15	10.00	4.20×10^{8}
66	35	16.92	1	2.44	4.20×10^{8}
67	35	14.95	3	10.00	4.20×10^{8}
68	35	13.15	5	3.59	4.20×10^{8}
69	35	7.81	12	10.00	4.20×10^{8}
70	35	8.23	15	10.00	4.20×10^{8}
71	35	65.23	1	4.54	3.65×10^{10}
72	35	68.89	3	4.99	3.65×10^{10}
73	35	51.39	6	5.36	3.65×10^{10}
74	35	65.93	9	6.18	3.65×10^{10}
75	35	59.72	12	5.65	3.65×10^{10}
76	35	60.70	1	4.41	3.65×10^{10}
77	35	67.22	3	4.61	3.65×10^{10}
78	35	65.00	6	5.26	3.65×10^{10}
79	35	67.59	9	5.55	3.65×10^{10}
80	35	71.94	12	5.96	3.65×10^{10}
81	35	34.48	1	4.19	1.26×10^{10}
82	35	40.38	3	4.31	1.26×10^{10}
83	35	35.00	6	5.10	1.26×10^{10}
84	35	34.44	9	5.28	1.26×10^{10}
85	35	29.17	12	10.00	1.26×10^{10}
86	35	32.87	1	3.94	1.26×10^{10}
87	35	26.27	3	4.35	1.26×10^{10}
88	35	37.50	6	6.34	1.26×10^{10}

Tabella D.2: continua nella prossima pagina

Tabella D.2: continua dalla pagina precedente

Prova	T [°C]	W_u [W]	Durata [min]	Abbattimento [Log_{10}]	$C_{s,0}$ [UFC/ml]
89	35	37.78	9	6.83	1.26×10^{10}
90	35	36.67	12	10.00	1.26×10^{10}
91	40	12.03	1	4.34	2.00×10^{10}
92	40	12.93	3	10.00	2.00×10^{10}
93	40	13.74	6	10.00	2.00×10^{10}
94	40	13.71	9	10.00	2.00×10^{10}
95	40	13.45	12	10.00	2.00×10^{10}
96	40	16.92	1	4.29	2.00×10^{10}
97	40	13.77	3	4.71	2.00×10^{10}
98	40	16.37	6	6.29	2.00×10^{10}
99	40	15.44	9	9.38	2.00×10^{10}
100	40	15.69	12	10.00	2.00×10^{10}
101	40	79.45	1	3.04	2.43×10^{9}
102	40	61.67	3	3.27	2.43×10^{9}
103	40	66.11	6	3.91	2.43×10^{9}
104	40	66.30	9	4.36	2.43×10^{9}
105	40	72.50	12	8.08	2.43×10^{9}
106	40	63.82	1	3.04	2.43×10^{9}
107	40	67.78	3	3.27	2.43×10^{9}
108	40	53.61	6	3.91	2.43×10^{9}
109	40	55.19	9	4.36	2.43×10^{9}
110	40	49.86	12	8.08	2.43×10^{9}
111	40	29.42	1	3.10	8.00×10^{8}
112	40	28.26	3	3.50	8.00×10^{8}
113	40	32.50	6	9.38	8.00×10^{8}
114	40	27.96	9	8.68	8.00×10^{8}
115	40	29.58	12	7.43	8.00×10^{8}
116	40	30.33	1	3.07	8.00×10^{8}
117	40	27.77	3	3.66	8.00×10^{8}
118	40	27.44	6	5.47	8.00×10^{8}
119	40	30.19	9	10.00	8.00×10^{8}
120	40	25.14	12	10.00	8.00×10^{8}

Tabella D.2: si conclude dalla pagina precedente

Appendice E

Descrizione dei codici utilizzati

Nel corso del lavoro di Tesi sono stati prodotti molti files alcuni dei quali utilizzati per produrre elaborati grafici o tabelle. Di seguito si riportano i nomi dei files utilizzati, una loro breve descrizione e quali immagini o tabelle hanno prodotto.

E.1 Progetti completi

File di progetto	Descrizione
ED_process1	Modello del processo di elettrodialisi iniziale creato mediante quanto riportato negli articoli Fidaleo e Moresi (2005) e Fidaleo e Moresi (2011), è stato il primo modello prodotto.
ED_process2_fid_mod	Modello del processo di elettrodialisi che contiene la modifica delle variazioni di volume come indicato da Fidaleo (2013d) e la descrizione del potenziale come da Fidaleo (2013a).
ED_process2_fid_mod2_Ev	Modello del processo di elettrodialisi che contiene anche la formulazione matematica dei vincoli sulla corrente limite, utilizzato per la progettazione degli esperimenti.
ED_process2_fid_mod2_Ev_doE_tw	Modello del processo di elettrodialisi con il quale è stato realizzato il DoE per ridurre l'intervallo di confidenza su t_w, modifica sostanzialmente la definizione del parametro t_w all'interno del modello permettendo lo scaling del parametro in fase di progettazione.
ED_process_multisale	Modello del processo di elettrodialisi modificato in modo da poter utilizzare sali diversi da cloruro di sodio
CO2Ultrasuoni_inattivazione_EXP_SINGOLI_auto_agg	Modello del processo di inattivazione microbica con il trattamento combinato (modello di Weibull modificato) a 4 parametri. È il primo modello utilizzato ed in seguito abbandonato per problemi di stima dei parametri.
CO2Ultrasuoni_inattivazione_3parametri	Modello del processo di inattivazione microbica a 3 parametri, è incluso anche un modello di inattivazione con sola CO_2. Il modello è stato utilizzato per le stime e le progettazioni con risultati positivi.

E.2 Risultati di simulazioni

File di simulazione	File qtiplot prodotto	Figura	Descrizione
Ed_cell_proc_Caso1V	Prova_V1.qti	2.4a, 2.5a	Simulazione della prova riportata nell'articolo Fidaleo e Moresi (2011) definita come prova V1 con il modello originale Modello1.
Ed_cell_proc_CasoD1new	Dati_mod_exp_D1_V1.qti	3.1	Simulazione della prova D1 con il modello di potenziale e di volume migliorato Modello2.
Ed_cell_proc_CasoV1new	Prova_V1new.qti e Dati_mod_exp_D1_V1.qti e Traccia.qti	2.6a, 3.2, 3.3	Simulazione della prova V1 con il modello di potenziale e di volume migliorato Modello2.
Ed_cell_proc_Provadesign_1h	Report5.qti e Report7.qti	3.5, 3.10	Simulazione dell'esperimento progettato di 1 ora con i parametri determinati dalla stima sugli esperimenti presenti.
Ed_cell_proc__exp_60min	Report6.qti	3.7, 3.8	Simulazione dell'esperimento come realizzato da 1 ora con i parametri determinati dalla stima sui dati sperimentali della prova A60.
Ed_cell_proc__exp_45min	Report7.qti	3.8	Simulazione dell'esperimento come realizzato da 45 minuti con i parametri determinati dalla stima sui dati sperimentali della prova A45.
Ed_cell_proc_mat_sensitivita_ame	[-]	3.9	Analisi di sensitività sui parametri compresa a_{me}.

E.3 Progettazione di Esperimenti (DoE)

File di DoE	Tabella	Descrizione
DoE45min	3.6	Progettazione di un esperimento di 45 minuti
DoE1h	3.7	Progettazione di un esperimento di 60 minuti
DoE8_moli	3.8	Progettazione di un esperimento con quantità di sale minima
DoE1_tw	B.1, B.2	Progettazione di un esperimento atto a ridurre l'intervallo di confidenza su t_w sotto all'unità
DoE1_nomesale6		Progettazione di esperimenti con altri sali
DoE_inattivazione	4.6, 4.7	Progettazione di una serie di esperimenti di inattivazione microbica

E.4 Risultati di stime dei parametri

File di stima dei parametri	Tabella	Descrizione
Est5all	3.2, 3.3	Prima stima dei parametri, utilizzando tutti i dati disponibili degli esperimenti dell'articolo Fidaleo e Moresi (2011)
Est5all_OK	3.4	Stima dei parametri utilizzando i dati di tutti gli esperimenti a disposizione eccetto D5, V3, D1c e D2
Est2_OK_1h	3.9	Stima dei parametri su esperimento simulato da 60 minuti
Est2_OK_45min	3.10	Stima dei parametri su esperimento simulato da 45 minuti
Est2_min_sale	3.11	Stima dei parametri su esperimento simulato per minimizzazione sale
Est2_A60_60min	3.14	Stima dei parametri su prova A60 come da progettazione (60 minuti)
Est2_A60_all	3.15	Stima dei parametri su prova A60 con dati fino a 120 minuti
Est2_A60_noame	3.16	Stima dei parametri su prova A60 come da progettazione (60 minuti) senza stima di a_{me}
Est2_A45_60min	3.17	Stima dei parametri su prova A45 come da progettazione (45 minuti)
Est2_A45_all	3.18	Stima dei parametri su prova A45 con dati fino a 122 minuti
Est2_A45_noame	3.19	Stima dei parametri su prova A45 come da progettazione (45 minuti) senza stima di a_{me}
Est2_2prove	3.20	Stima dei parametri su entrambe le prove eseguite come da progettazione
Est2_prova3	3.22	Stima dei parametri su P3, minimizzazione quantità di sale
Est2_prova4	3.23	Stima dei parametri su P4, minimizzazione quantità di sale
Par1_CO2	4.3	Stima dei parametri sulle prove di inattivazione con sola CO_2
Par1_combi	4.5	Stima dei parametri sulle prove di inattivazione con trattamento combinato di CO_2 e ultrasuoni, utilizzando un numero limitato di esperimenti

Elenco delle figure

1.1 Criteri progettazione DoE 12

2.1 Schema elettrodialisic 18
2.2 Fotografia impianto elettrodialisi 20
2.3 Fotografia particolare cella elettrodialisi 22
2.4 Profili di C_B e V simulati con il modello e riportati dall'articolo 25
2.5 Andamento del potenziale simulato dal modello e riportato nell'articolo 27
2.6 Andamento del potenziale: confronto fra il modello di gPROMS e il modello dell'articolo 29

3.1 Andamento di C_B e V relativi alla prova D1 33
3.2 Andamento di C_B e V relativi alla prova V1 33
3.3 Tracce della matrice di informazione, globale e del parametro L_b 35
3.4 Profili di corrente DoE 45 minuti e 1 ora 38
3.5 Confronti fra concentrazioni e volumi determinati con i parametri delle stime e simulati con aggiunta di rumore, prova di 60 minuti 41
3.6 Profilo corrente utilizzato DoE 60 minuti, dati fino a 120 minuti 45
3.7 Confronti fra stime parametri e dati sperimentali.Prova A60. 47
3.8 Confronto stima parametri con i due DoE e dati sperimentali 50
3.9 Confronto sensitività variabili rispetto parametri 53
3.10 Confronto conducibilità modello e sperimentale 54

4.1 Diagramma di fase dell'anidride carbonica. 59
4.2 Schema impianto multibatch. 60
4.3 Foto impianto multibatch. 61
4.4 Foto impianto trattamento combinato. 62
4.5 Elaborati grafici dei dati di inattivazione 64
4.6 Parity Plot 69

C.1 Profili di corrente progettazione multisale 80

Elenco delle tabelle

2.1 Caratteristiche membrane di elettrodialisi 19
2.2 Valori dei parametri originali 24
2.3 Variabili dei modelli 30

3.1 Valori deviazioni standard 32
3.2 Parameter estimation: dati di tutti gli esperimenti a disposizione 32
3.3 Matrice di correlazione tra i parametri 34
3.4 Parameter estimation: dati di tutti gli esperimenti a disposizione eccetto D5, V3, D1c e D2 36
3.5 Valori dei parametri per diversi sali 37
3.6 Risultati DoE 45 minuti 39
3.7 Risultati DoE 1 ora 39
3.8 Risultati DoE minimizzazione sale 40
3.9 Parameter Estimation: dati simulati da DoE durata oraria 41
3.10 Parameter Estimation: dati simulati da DoE di 45 minuti 42
3.11 Parameter Estimation: dati simulati da DoE minimizzazione sale 42
3.12 Unità di misura dei parametri 43
3.13 Profili di corrente e condizioni iniziali per le 2 prove. 43
3.14 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE di 60 minuti 44
3.15 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE di 60 minuti, dati fino a 120 minuti 45
3.16 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE di 60 minuti, a_{me} fissata 46
3.17 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE di 45 minuti 48
3.18 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE di 45 minuti, dati fino a 122 minuti 48
3.19 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE di 45 minuti, a_{me} fissata 48
3.20 Parameter Estimation: dati sperimentali da entrambi i DoE 49
3.21 Profili di corrente e condizioni iniziali per le 2 prove. 51
3.22 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE per minimizzazione quantità sale, P3 51

3.23 Parameter Estimation: dati sperimentali da DoE per minimizzazione quantità sale, P4 . . . 51
3.24 Condizioni analisi sensitività a_{me} . . . 52

4.1 Condizioni sperimentali sul multibatch. . . . 58
4.2 Condizioni sperimentali sul combinato. . . . 59
4.3 Risultati della *Parameter Estimation* sul multibatch. . . . 67
4.4 Caratteristiche sperimentali esperimenti utilizzati . . . 68
4.5 Risultati della *Parameter Estimation* con il sistema combinato. . . . 68
4.6 Risultati DoE 4 esperimenti . . . 68
4.7 Risultati attesi dal DoE . . . 69

B.1 Risultati del *Design of Experiment* atto a ridurre l'intervallo di confidenza su t_w. 76
B.2 t-value da DoE su t_w . . . 76
B.3 Condizioni iniziali dell'esperimento eseguito atto a ridurre l'intervallo di confidenza su t_w. . . . 76
B.4 Parameter estimation: DoE su t_w . . . 76

C.1 Valori del parametro η per ogni sale utilizzato . . . 77
C.2 Valori dei parametri β per ogni sale utilizzato . . . 78
C.3 Valori dei parametri di conducibilità per ogni sale utilizzato . . . 78
C.4 Masse molari dei diversi sali utilizzati . . . 78
C.5 Valori iniziali dei parametri utilizzati per le progettazioni degli esperimenti. . . . 79
C.6 Condizioni iniziali previste per i diversi sali utilizzati . . . 79
C.7 Profili di corrente dei DoE con sali diversi. . . . 79
C.8 Valori dei parametri del modello ottenuti dalla *Parameter Estimation* effettuata sui dati ottenuti dall'esperimento progettato per l'acetato di sodio (Na-Ac). Il parametro L_w ha ottenuto un t-value inferiore a quello di riferimento (**1.65**) . . 80

D.1 Risultati inattivazione multibatch . . . 81
D.2 Risultati inattivazione trattamento combinato . . . 82

Bibliografia

Asprey, S.P. e S. Macchietto (2000). Statistical tools for optimal dynamic model building. *Computers and Chemical Engineering* **24**, 1261–1267.

Asprey, S.P. e S. Macchietto (2002). Designing robust optimal dynamic experiments. *Journal of Process Control* **12**, 545–556.

Audinos, R. (1992). Liquid waste concentration by elecrodialysis. *Separation and Purification Tecnology*. A cura di J.M. Calo N.N. Li. New York: Marcel Dekker, 229–301.

Batchelder, B.T. (1987). Electrodialysis applications in whey processing. *FIL-IDF Bull.* **212**, 84–90.

Box, G. E. P. e H. Lucas (1959). Design of Experiments in non-linear situations. *Biometrika* **46 (1-2)**, 77–90.

Calliari, N. (2013). *Un trattamento combinato di ultrasuoni e anidride carbonica in pressione per la pastorizzazione di alimenti solidi: studio sperimentale di fattibilità*. Tesi Magistrale. Università degli Studi di Padova.

Fidaleo, M. (2013a). «Comunicazione privata riguardante la modellazione del potenziale e l'inserimento del potenziale di Donnan. 10/04/2013».

Fidaleo, M. (2013b). «Comunicazione privata sui vincoli da inserire nel modello per la progettazione degli esperimenti. 22/04/2013».

Fidaleo, M. (2013c). «Comunicazione privata sulla possibile presenza di alcuni esperimenti problematici. 18/04/2013».

Fidaleo, M. (2013d). «Comunicazione sulle possibilità di miglioramento del modello relativo alle variazioni di volume. 14/05/2013».

Fidaleo, M. e M. Moresi (2005). Optimal strategy to model the electrodialytic recovery of a strong electrolyte. *Journal of Membrane Science* **260**, 90–111.

Fidaleo, M. e M. Moresi (2006). Electrodialysis applications in the food industry. *Adv. Food Nutr. Res.* **51**, 265–360.

Fidaleo, M. e M. Moresi (2011). Electrodialytic desalting of model concentrated NaCl brines as such or enriched with a non-electrolyte osmotic component. *Journal of Membrane Science* **367**, 220–232.

Galvanin, F. (2010). *Optimal model-based design of experiments in dynamic systems: novel techniques and unconventional applications*. Tesi di Dottorato. Università degli studi di Padova.

Galvanin, F., R. De Luca, G. Ferrentino, M. Barolo, S. Spilimbergo e F. Bezzo (2014). Bacterial inactivation on solid food matrices through supercritical CO2: a correlative study. *Journal of Food Engineering* **120**, 146–157.

Ho, W.S.W. e K.K. Sirkar (1992). *Membrane Handbook*. A cura di Chapman & Hall. New York, pp. 246–262.

Lacey, R.E. e S. Loeb (1972). *Industrial Processing with Membranes*. A cura di Wiley-Interscience /John Wiley & Sons. New York, pp. 21–106.

Mafart, P., O. Couvert, S. Gaillard e I. Leguerinel (2002). On calculating sterility in thermal preservation methods: application of the Weibull frequency distribution model. *International Journal Food Microbiology* 72, 107–113.

Ortuno, C., M.T. Martinez-Pastor, A. Mulet e J. Benedito (2012). An ultrasound-enhanced system for microbial inactivation using supercritical carbon dioxide. *Innovative Food Science and Emerging Technologies.*

Process Systems Enterprise, Limited (2010). *Model Validation Guide v 3.2.1*.

Yong, J. W. H., L. Ge, Y. Fei Ng e S. Ngin Tan (2009). The Chemical Composition and Biological Properties of Coconut (Cocos nucifera L.) Water. *Molecules* 14, 5144–5164.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare i professori Bezzo Fabrizio e Barolo Massimiliano per avermi dato la possibilità di realizzare questo lavoro di Tesi, in particolare per il fatto di aver potuto lavorare applicando le tecniche di modellazione ad un settore di mio grande interesse: l'industria alimentare.

Un altro grande ringraziamento va al Dott. Galvanin Federico, che mi ha seguito in tutta la fase di modellazione e di progettazione degli esperimenti: grazie per il suo contributo all'analisi dei risultati ottenuti e per le conoscenze nel campo della modellazione dinamica degli esperimenti che mi ha permesso di acquisire.

Grazie al professor Fidaleo Marcello dell'Università degli studi della Tuscia, il quale oltre a fornire numerose indicazioni sul modello di elettrodialisi implementato ha anche effettuato tutti gli esperimenti reali relativi alla parte del processo di elettrodialisi.

Grazie quindi anche alla Dott. Ferentino Giovanna a Martina e a Nicola del Laboratorio Supercritico dell'Università di Trento che mi hanno aiutato nella realizzazione degli esperimenti di inattivazione microbica con il reattore per il trattamento combinato. Grazie anche alla dottoressa Spilimbergo Sara per avermi concesso la possibilità di cooperare con il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Trento.

Un caloroso grazie va anche a tutto il CAPE-Lab: grazie ragazzi per il vostro aiuto sulle norme di stesura dei vari Report e della Tesi, per i numerosi consigli datemi e anche per il supporto morale in quei momenti in cui sembrava bloccarsi tutto.

Un ringraziamento va certamente ai miei genitori, che mi hanno finanziato e sostenuto in tutto il percorso universitario.

Grazie anche ai miei nonni e ai miei fratelli che hanno letto e riletto la Tesi per cercare eventuali errori di ortografia.

Infine, ma non certo per importanza, un grandissimo grazie va ad Agnese per i bei momenti che mi ha dato, e per avermi spronato a concludere nei tempi prefissati, anche quando la voglia di continuare era poca.