

Raport științific final

Cuprins

1. Obiective.....	2
2. Rezultate	3
2.1. Etapa 1.....	5
2.1.1. Metodologie de lucru	5
2.1.2. Act1.1 - Determinarea influenței parametrilor hidrodinamici ale modulelor individuale ale sistemului hibrid (T1.1)	5
2.1.3. Act1.2 - Determinarea influenței parametrilor hidrodinamici ale modulelor sistemului hibrid combinate câte două (T1.2)	6
2.1.4. Act1.3 - Analiza hidrodinamică a întregului sistem și analiza procese degradare (T1.3)	6
2.1.5. Act1.4 - Procesarea bazei de date experimentale (T2.1)	7
2.2. Etapa 2.....	8
2.2.1. Metodologie de lucru	8
2.2.2. Act2.1 - Implementarea și îmbunătățirea optimizatorilor de inspirație biologică (T2.2)	8
2.2.3. Act2.2 - Optimizare model pentru sistemul hibrid (T2.2)	9
2.2.4. Act 2.3 - Optimizare de proces pentru sistemul REM (T2.3) – partea 1	9
2.3. Etapa 3.....	10
2.3.1. Metodologie de lucru	10
2.3.2. Act3.1 – Optimizare de proces pentru sistemul REM (T2.4)-partea a 2-a	11
2.3.3. Act3.2 – Validarea sistemului și analiza statistică a rezultatelor (T3.1).....	13
2.3.4. Act 3.3 – Testarea sistemului pe studii de caz reale (T3.2)	14
2.3.4.5. Act 3.4 – Pregătirea pentru automatizare și control (T3.3).....	20
2.4. Diseminare	21
2.4.1. Publicații ISI	21
2.4.2. Publicații BDI	22
2.4.3. Participări conferințe.....	22
17.1.1. Propuneri brevete	23
3. Impact estimat al rezultatelor obținute	23
4. Referințe	24

1. Obiective

Proiectul AI-HSS și-a propus analiza, modelarea și optimizarea unui sistem (denumit în continuare REM) ce conține o combinație de mai multe reactoare (chimic, fotochimic, sonochimic) pentru epurarea apelor uzate. Obiectivele AI-HSS (conform propunerii) sunt:

1. **(O1)** Analiza experimentală a sistemului în vederea determinării performanței acestuia folosind diferiți indicatori, analiza statistică și principii Design of Experiments(DOE).
2. **(O2)** Analiza hidrodinamică folosind metoda Residence Time Distribution (RTD) în vederea identificării și minimizării erorilor de design (de exemplu scurt-circuite sau zone moarte).
3. **(O3)** Modelarea componentelor sistemului REM folosind tehnici ale Inteligenței Artificiale (AI),
4. **(O4)** Optimizarea componentelor REM folosind algoritmi de inspirație biologică
5. **(O5)** Obținerea unui sistem flexibil care să permită utilizarea mai multor tipuri de poluanți (cianuri, antibiotice, coloranți, leșie neagră)

Pentru atingerea obiectivelor s-au utilizat și adaptat principiile de dezvoltare AGILE. Combinația dintre proiectare inginerescă și implementare software (bazată în mare măsură pe instrumente AI) au permis dezvoltarea unui sistem cu o flexibilitate ridicată și funcționare în numeroase configurații (cu/fără recirculare, cu/fără bypass pentru un anumit reactor, control manual sau automat). Sistemul oferă o arie largă de aplicabilitate: studiu de caz pentru proiectare, studii hidrodinamice, controlul și automatizarea proceselor, achiziția și prelucrarea datelor, studierea influenței diferiților parametri, testarea și optimizarea software-ului, modelarea și optimizarea de proces.

Activitățile de lucru care susțin realizarea acestor obiective au fost organizate în trei etape, fiecare etapă corespunzând unui an calendaristic. Etapa I a fost axată pe studiul experimental al comportării diferitelor elemente ale sistemului în scopul determinării performanței acestuia și identificării diferitelor elemente constructive care pot îmbunătăți eficiența **(O1 și O2)**. Pentru realizarea investigațiilor legate de hidrodinamica masei de reacție s-a folosit o metodă clasică, bazată pe interpretarea statistică a datelor experimentale. Pentru a remedia anumite aspecte identificate cu ajutorul RTD au fost luate o serie de decizii care au condus la ajustări sau modificări constructive ale unor componente, astfel: i) în cazul reactorului fotochimic s-a decis modificarea poziției de montaj a racordurilor de alimentare și evacuare (radial) și s-a stabilit poziția de funcționare (orizontală); ii) în cadrul sistemului REM s-a decis înlocuirea reactorului fotochimic cu patru lămpi (reactor pilot) cu un reactor fotochimic cu o singură lampă (reactor de laborator); iii) în cazul reactorului cu ultrasunete s-a decis modificarea constructivă a acestuia prin introducerea de șicane, care să mărească lungimea traseului parcurs de masa de reacție în reactor; iv) în cazul reactorului chimic au fost testate mai multe sisteme de agitare, fiind alese ca variante de lucru cu posibilitate de schimbare, agitatorul tip ancoră și agitatorul tip turbină deschisă. Au fost efectuate și studii experimentale legate de modelarea și optimizarea unor procedee de degradare ale unor categorii de poluanți. Astfel, au fost analizate la nivel de laborator (în vederea modelării/optimizării) diverse metode fizico-chimice de distrugere sau reținere a poluanților (adsorbție pe cărbune activat, degradare fotochimică, degradare fotocatalitică, degradare sonochimică).

Etapa II a fost axată pe implementarea algoritmilor AI, într-o formă optimizată pentru a modela și optimiza componentele sistemului REM în vederea identificării celor mai bune condiții de proces specifice fiecărui tip de sistem **(O3 și O4)**. Astfel, fost stabilită o metodologie de lucru standardizată care permite analiza comparativă a mai multor studii de caz în condiții similare din punct de vedere computațional. Pentru modelare au fost aplicate metode statistice și Rețele Neuronale Artificiale (ANN) iar pentru optimizare au fost utilizate meta-euristici inspirate din natură. Astfel, au fost implementați următorii algoritmi: Bacterial Foraging Optimization (BFO), Grey Wolf Optimization (GWO), Invasive Weed Optimization (IWO) și Dragonfly Algorithm (DA). Aceștia, împreună cu Virus Optimization Algorithm (VOA) au fost dezvoltați și perfecționați folosind diferite tehnici specifice algoritmilor de inspirație biologică. În continuare, algoritmi obținuți au fost combinați cu ANN pentru a identifica cele mai bune modele care simulează sistemul analizat. Structurile ANN optime au fost aplicate pentru optimizarea unor procese fizico-chimice de degradare sau reținere a poluanților (adsorbție pe cărbune

activat, degradare fotochimică, fotocatalitică, sonochimică). Ca substanțe model au fost folosite: lichior negru (poluant caracteristic industriei celulozei), diverși coloranți (verde de bromcrezol, negru eriocrom T), antibiotice (eritromicină, rifaximină, ampicilină) și cianuri.

Etapă III a avut drept obiectiv validarea și testarea sistemului în diferite condiții de lucru, luând în calcul variația parametrilor importanți de proces (**O4 și O5**). Astfel, prin aplicarea algoritmilor implementați și modificați în etapa anterioară, procesele testate au fost optimizate iar parametrii de proces ce duc la eficiența maximă au fost validați experimental. A fost aplicată atât optimizarea clasică cât și optimizarea de tip multi-obiectiv (fronturi Pareto) ce combină eficientizarea procesului din punct de vedere al performanței de degradare cu performanța economică (studiu tehnico-economic). Condițiile optime obținute pentru fiecare clasă de compuși (coloranți, antibiotice, cianuri, leșie neagră) au fost testate pe cazuri reale (ape uzate provenite de la diferiți agenți economici). Au fost analizate posibilitățile de scale-up și au fost identificați parametrii necesari pentru realizarea sinergismului. Totodată, sistemul REM a fost îmbunătățit prin realizarea unui plan de automatizare și montarea de componente care să permită acest lucru.

Obiectivele au fost îndeplinite 100 % iar rezultatele obținute au permis depășirea indicatorilor propuși pentru majoritatea criteriilor de diseminare. Secțiunea 2 prezintă detaliat indicatorii/deliverabilele propuse și rezultatele finale obținute.

2. Rezultate

Pentru măsurarea cantitativă a îndeplinirii obiectivelor propuse au fost utilizate mai multe criterii. Tabelul 1 prezintă o centralizare numerică distribuită pe etape, iar Tabelul 2 detaliază metodele aplicate pe fiecare activitate planificată și diseminarea rezultatelor. Secțiunile 2.1 și 2.2 prezintă succint rezultatele obținute în etapele 1 și respectiv 2 (ale căror rapoarte complete pot fi găsite pe site-ul proiectului) iar secțiunea 2.3 detaliază rezultatele științifice obținute în etapa 3.

Tabel 1. Centralizator numeric rezultate

Etapa	Indicator	Planificat	Realizat
I-2021	<i>D1.1 Metodologie pentru studiul experimental</i>	1	1
	<i>D1.2. Date experimentale și interpretarea lor</i>	1	1
	<i>Diseminare</i>	2 ISI	2
		4 participări conferințe	4
		0 BDI	2
1 site web	1		
II-2022	<i>D2.1. Baza de date cu rezultate experimentale</i>	1	1
	<i>D2.2 Algoritmi de optimizare</i>	4	4
	<i>D2.3. Metodologie de modelare</i>	1	1
	<i>Diseminare</i>	2 ISI	2
		4 participări conferințe	7
0 BDI		1	
1 site web	1		
III-2023	<i>D2.4. Metodologie de optimizare</i>	1	1
	<i>D3.1. Framework software cu exemple ilustrative</i>	1	1
	<i>D3.2 Plan de automatizare și control</i>	1	1
	<i>D3.3 Raport cu analiza performanței sistemului</i>	1	1
	<i>Diseminare</i>	2 ISI	3
		4 participări conferințe	6
1 brevet		2	
1 site web	1		

Deliverabilele propuse sunt reprezentate de metodologii (detaliată în cadrul fiecărei etape), rapoarte, baze de date (disponibile pe site-ul proiectului: http://www.ai-hss.icpm.tuiasi.ro/index_ro.htm), algoritmi și framework software (disponibil pe site-ul proiectului).

Tabel 2. Activități planificate și diseminare

Etapa	Activitate	Metode utilizate	Detalii	Valorificarea datelor	
				Conferințe	Publicații
I-2021	T1.1. Studiul modulelor individuale	Reactor CH: RTD, RMS, adsorbția eriocrom T pe cărbune activat, adsorbția lichiorului negru pe cărbune activat, degradarea chimică a CN ⁻ cu H ₂ O ₂	În urma investigațiilor a fost stabilit sistemul de agitare	ICEEM11, TEHNOMUSXXI, WRW2021, ICMIE2021	SCIENTIFIC REPORTS, TEHNOMUS Journal, MATHEMATICS
		Reactor UV: RTD, RMS, descompunerea fotochimică a albastrului de metilen, descompunerea fotochimică a lichiorului negru	În urma investigațiilor efectuate s-a decis modificarea poziției de montaj a racordurilor de alimentare și evacuare. Poziția recomandată pentru funcționarea reactorului: orizontală		
		Reactor US: RTD, descompunerea cianurilor în prezența ultrasunetelor	În urma investigațiilor s-a decis modificarea constructivă a reactorului cu ultrasunete prin introducerea unor șicane		
	T1.2. Combinații de câte două module	Reactoare CH și UV: RTD, descompunerea fotochimică a eriocrom T	Investigațiile efectuate au permis stabilirea concentrațiilor reactivilor (apă oxigenată, reactiv Fenton)		
		Reactoare US și UV: RTD, descompunerea albastrului de metilen	În urma investigațiilor s-a stabilit intervalul de concentrație a TiO ₂ , care trebuie menținut pentru realizarea sinergismului între acțiunea US și UV.		
		Reactoare CH și US: RTD, descompunerea cianurilor în prezența ultrasunetelor și a unor reactivi chimici	În urma investigațiilor au fost stabilite traseele necesare pentru by-pasarea reactorului UV.		
T1.3. Analiza întregului sistem	RTD	În urma investigațiilor s-a decis scurtarea traseelor de legătura dintre reactoare			
T2.1. Procesare baze de date	Centralizare, extragerea outlier, normalizare, randomizare, analiza posibilităților optimizatori	Aceste rezultate reprezintă baza pentru modelarea și optimizarea sistemului în etapele următoare			
II-2022	T2.1. Optimizatori	Bacterial Foraging Optimization (BFO); Grey Wolf Optimization (GWO); Invasive Weed Optimization (IWO); Dragonfly Algorithm (DA)	Algoritmi implementați în varianta simplă și îmbunătățită folosind teoria haosului (ca metodă de inițializare), principiul opoziției (în varianta modificată), îmbunătățirea locală a celei mai bune soluții	EEC-22, BRAMAT-22, ICEPTP 22, CABES-22, CTSSMD-22, CSD-22, SICHEM-22	POLYMERS, AS & T, CABES, CTSSMD-22, BIPI
	T2.2. Optimizare model	BIA-ANN	Algoritmii implementați în T2.2 au fost combinați cu rețele neuronale și aplicați pentru optimizarea parametrilor rețelei		
	T2.3. Optimizare proces-partea 1	BIA-ANN/regresie-proces	Rețelele cele mai bune obținute în T2.3, individuale sau combinate cu modele de regresie au fost aplicate pentru optimizare de proces		
III-2023	T2.4. Optimizare-partea a 2 a	NSGA-II și NSGA-III	S-a realizat o analiză tehnico-economică prin optimizare multi-obiectiv (fronturi Pareto) luând în calcul eficiența procesului și costurile asociate	EUROINVENT; ICEEM, WRW-2023, MAT 2023, TEHNOMUS 2023, ORDA	Water, IJER, Processes
	T3.1. Validare	Experimental	Soluțiile de optimizare rezultate ca output al etapei T2.4 (partea 1 și 2) au fost validate în laborator și s-au aplicat diferite metrici statistice		
	T3.2. Testare pe cazuri reale	T3.2.1. Cianuri T3.2.2. Antibiotice T3.2.3. Leșie neagră T3.2.4. Analiza scale-up	Au fost testate ape uzate provenite din diferite surse (de la agenți industriali). Procedurile de analiză au fost similare cu cele aplicate în cazul compușilor de test		
	T3.3. Automatizare	Plan de automatizare	A fost realizat un plan de automatizare și au fost instalate/conectate diferite componente (senzori, pompe, sisteme de achiziție date și control) la sistemul REM		

2.1. Etapa 1

2.1.1. Metodologie de lucru

Pentru determinarea performanței în orice situație, pentru a eficientiza lucrul în laborator și pentru a asigura obținerea unor rezultate bune și viabile a fost realizată o procedură care a fost aplicată în toate analizele ce constau în evaluarea coeficientului de eliminare al poluanților. Aceasta procedură constă în următoarea serie de pași:

- a) Identificarea parametrilor independenți care influențează parametrii dependenți. Acest lucru s-a realizat atât studiind literatura de specialitate (prin analizarea strategiilor folosite în analiza unor procese similare) cât și prin analiza sistemului (la nivel teoretic). De exemplu, în cazul folosirii reactorului UV au fost luați în calcul parametrii: timp de reacție, cantitatea de radiație, concentrație poluant.
- b) Identificarea limitelor parametrilor independenți printr-o analiză teoretică și analiză experimentală (realizarea de experimente preliminare) astfel încât să se asigure un interval care să cuprindă cât mai multe situații posibile (de exemplu, variații ale domeniului de căutare reprezentând schimbări ale parametrilor dependenți ca răspuns a modificării parametrilor independenți).
- c) Aplicarea metodologiei de proiectare a experimentelor DOE în vederea efectuării unui număr redus de determinări care permit analiza sistemului.
- d) Realizarea experimentelor în laborator.
- e) Analiza rezultatelor obținute la punctul d) prin aplicarea metodei suprafeței de răspuns RSM (Response Surface Method), determinarea modelului sistemului folosind metoda regresiei și identificarea punctelor optime. În cazul în care nu s-au obținut optime acceptabile sau suprafața de răspuns nu permite identificarea unor zone de optim, se modifică limitele impuse la punctul b) și se repetă pașii c) - d).

2.1.2. Act1.1 - Determinarea influenței parametrilor hidrodinamici ale modulelor individuale ale sistemului hibrid (T1.1)

Reactorul chimic (CH). Acesta este o componentă a sistemului care permite utilizarea agenților chimici pentru distrugerea poluanților rezistenți la acțiunea radiațiilor ultraviolete, a ultrasunetelor sau la combinația dintre radiația UV și US. Deoarece atât în reactorul fotochimic (UV), cât și în reactorul cu US, mecanismul reacțiilor de degradare ale poluanților se bazează în principal pe acțiunea radicalilor HO este de preferat (în măsura în care acest lucru este posibil) ca în reactorul chimic să se folosească reactivi care conduc la producerea de radicali HO \cdot (ex. H $_2$ O $_2$) astfel încât întreg sistemul să funcționeze sinergetic.

Problema amestecării în reactoarele chimice și nu numai, ridică o multitudine de probleme ceea ce a condus, inevitabil, la apariția unui număr extrem de mare de sisteme de agitare (tipuri de agitatoare) menite să asigure amestecarea eficientă a reactanților sau componentelor unui amestec. Unul dintre cei mai importanți parametri este timpul de amestecare, care poate fi definit ca timpul în care se realizează egalizarea concentrației în amestecul de reacție. Au fost analizate experimental mai multe tipuri de agitatoare, la aceeași turație (300 rpm) și la aceeași valoare a debitului de alimentare. Analiza influenței agitării asupra funcționării reactorului CH a indicat dispariția traseelor ciclice imprimare de agitare cu jet (indicate de vârfulurile multiple existente pe curba albastră). Se evidențiază micșorarea intensității scurt circuitului (scăderea amplitudinii vârfului curbei roșii și deplasarea către stânga a acesteia).

Reactorul sonochimic (US) este componenta sistemului hibrid AI-HSS care permite distrugerea poluanților sub acțiunea ultrasunetelor. Și în cazul reactoarelor US există o serie de factori specifici de care trebuie să se țină cont. Dintre aceștia, cei mai importanți sunt: numărul și tipul emițătoarelor de ultrasunete, modul de răcire al acestora, frecvența și intensitatea ultrasunetelor (magnitudinea câmpului sonic), raportul între dimensiunea reactorului și dimensiunea emițătorului ș.a. Rezultatele obținute în urma analizei RTD au evidențiat prezența scurt-circuitului (aproximativ 15 % din traser ieșind din reactor în mai puțin de 15 secunde) și a zonelor stagnante, a căror prezență este inevitabilă, având în vedere forma impusă a reactorului (paralelipiped). Pe baza acestor observații, s-a decis montarea unor

șicane în interiorul reactorului, în scopul de a promova turbulența și de a mări drumul parcurs de masa de reacție în reactor. După montarea șicanelor s-a observat o îmbunătățire a circulației fluidului, dar care nu exclude prezența unor zone stagnante sau de scurt circuit.

Reactorul fotochimic (UV) este partea sistemului care permite distrugerea poluanților sub acțiunea radiațiilor ultraviolete. Față de parametri obișnuiți care influențează performanța reactoarelor chimice, în cazul reactoarelor UV trebuie să se țină cont de: emisia radiației, transmisia, absorbția, împrăștierea, intensitatea acesteia, contribuția la bilanțul termic. Tipul de reactor fotochimic folosit cel mai frecvent pentru reacții de oxidare avansată este cu fascicul de lămpi în manta. A fost realizată analiza unui reactor fotochimic cu 4 lămpi, parte a instalației pilot REM. În acest sens au fost realizate investigații legate de poziția de funcționare a reactorului (orizontal, vertical sau înclinat) și de poziția racordurilor de alimentare/evacuare (axial, prin capacele reactorului sau radial, prin peretele reactorului). Din considerente practice, ținând cont în principal de dimensiunile reactorului UV cu 4 lămpi (instalație pilot) și de raportul dintre dimensiunile acestuia (aprox. 30 L) și dimensiunile reactorului cu ultrasunete (US) din componența sistemului (aprox. 0,75 L) s-a decis ca reactorul US cu 4 lămpi să fie înlocuit, pentru studiile de laborator, cu un reactor fotochimic cu volum mai mic, cu o singură lampă, care a fost de asemenea analizat din punct de vedere hidrodinamic cu ajutorul RTD.

2.1.3. Act1.2 - Determinarea influenței parametrilor hidrodinamici ale modulelor sistemului hibrid combinate câte două (T1.2)

CH-US. După punerea în evidență a faptului că US îmbunătățesc procesele de descompunere chimică determinările ulterioare care au implicat combinarea a câte două sau a celor trei reactoare au fost făcute în prezența ultrasunetelor.

CH-UV. Combinarea acestor două tipuri de reactoare este necesară pentru îmbunătățirea gradului de epurare al poluanților rezistenți la radiația UV sau la acțiunea unor agenți chimici obișnuiți.

US-UV. Analiza comportării hidrodinamice a seriei de reactoare US-UV este prezentată în tabelul 7. Combinarea acestor două tipuri de reactoare este justificată de mecanismul de acțiune sinergetic bazat pe producerea de radicali OH[•]. În cazul reactorului US radicalii hidroxil sunt produși de fenomenul de cavitație, iar în cazul reactorului UV aceștia sunt generați în urma interacțiunii dintre radiația *hν* și fotocatalizator.

2.1.4. Act1.3 - Analiza hidrodinamică a întregului sistem și analiza procese degradare (T1.3)

Combinarea celor trei tipuri de reactoare este recomandată pentru distrugerea poluanților greu degradabili prin metode fizico-chimice obișnuite. În acest caz, reactorul CH poate fi alimentat cu precursori chimici de radicalii hidroxil (apă oxigenată, reactiv Fenton, etc.).

În paralel cu analizele hidrodinamice au fost efectuate și studii experimentale legate de modelarea și optimizarea unor procedee de degradare ale unor categorii de poluanți.

Astfel, au fost analizate la nivel de laborator (în vederea optimizării) diverse metode fizicochimice de distrugere sau reținere a poluanților (adsorbție pe cărbune activat, degradare fotochimică, degradare fotocatalitică, degradare sonochimică) pentru: leșie neagră (poluant caracteristic industriei celulozei), coloranți (albastru de metilen, verde de bromcresol, negru eriocrom T), cianuri.

Decolorarea apelor contaminate cu leșie neagră. Leșia neagră este cel mai cunoscut reziduu din industria celulozei, care afectează mediul atât prin toxicitatea constituenților cât și prin culoarea conferită efluenților. Au fost investigate două procedee de epurare a apelor contaminate cu leșie neagră, din perspectiva optimizării metodelor folosite pentru decolorarea acestora. După determinarea tipului de agitator pentru reactorul CH, a fost investigată decolorarea apelor contaminate cu leșie neagră folosind cărbune activat. Setul de valori ce conduce la o eficiență maximă a fost obținut prin optimizare, folosind tehnica RSM.

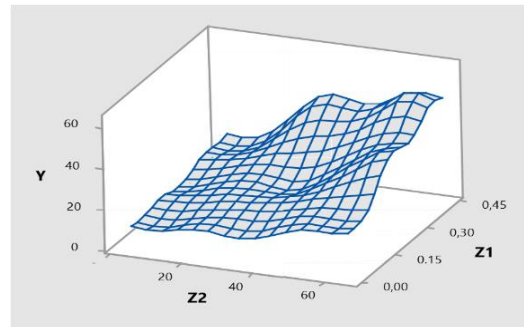


Figura 1 - Grafic de tip suprafață care prezintă dependența dintre randamentul de eliminare a colorantului (Y) de cantitatea de cărbune activat (Z1) și timpul de contact (Z2)

Degradarea albastrului de metilen și eriocromului T. Curba de tip suprafață obținută în urma procesului de optimizare a eliminării colorantului negru eriocrom T prin adsorbție pe cărbune activat este prezentată în Figura 1.

Descompunerea cianurilor. Combinarea metodelor tradiționale (descompunere chimică) cu metode moderne (sonochimice, fotochimice) pare să conducă la obținerea unor rezultate foarte bune în ceea ce privește îmbunătățirea eficacității degradării acestei categorii de poluanți. În Figura 2 este evidențiată acțiunea US în studiul degradării cu apă oxigenată a ionului CN⁻, prin compararea a două experimente realizate în absența US (linia albastră) și prezența US (linia roșie).

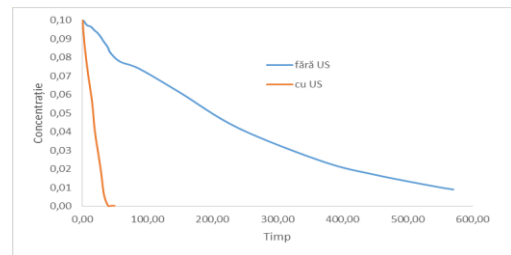


Figura 2 - Comparație între eficiențele îndepărtării cianurilor din apele uzate în prezența sau absența radiației US

2.1.5. Act1.4 - Procesarea bazei de date experimentale (T2.1)

Datele experimentale obținute au fost centralizate, obținându-se astfel o bază de date care descrie sistemul atât prin componentele sale individuale cât și prin elementele combinate. Pentru a putea fi utilizate ulterior în procesul de modelare/optimizare acestea trebuie analizate și procesate statistic. Aceasta procesare constă în: 1) eliminare outlier (outlier = observație care deviază față de celelalte observații); 2) randomizare; 3) normalizare. Pasul de eliminare outlier constă în identificarea acestora și ștergerea lor din baza de date. Acest aspect este important deoarece punctele outlier pot identifica date eronate. În funcție de tipul de distribuție al datelor, există mai multe teste care pot fi aplicate. În marea majoritate a cazurilor obținute în urma analizei sistemului, distribuția este de tip normal sau lognormal. În cazul în care distribuția este de tip lognormal s-a aplicat funcția logaritmică pe datele obținute pentru a le transforma la distribuția normală.

Randomizarea constă în distribuirea aleatoare a datelor disponibile la unul din subseturile de date folosite pentru antrenare, testare sau validare în cazul utilizării metodei de modelare bazată pe Rețele Neuronale Artificiale (ANN). Acest pas se aplică pentru a elimina situația în care rețeaua învață dintr-o zonă specifică a spațiului de căutare. Acest pas s-a aplicat folosind funcțiile clasice specifice în Microsoft Excel.

După repartizarea datelor în sub-seturi specifice acestea au fost normalizate. Normalizarea are rolul de a aduce toate datele într-un interval pre-setat (de obicei între [0 și 0.999]). S-a aplicat o metoda de tip Min-Max.

2.2. Etapa 2

2.2.1. Metodologie de lucru

Pentru a modela eficient procesele studiate, au fost stabiliți o serie de pași în cadrul unei metodologii de lucru:

- a) Crearea unui framework general care să cuprindă elementele comune ale tuturor algoritmilor prin implementarea de interfețe și clase abstracte în C# (Microsoft Visual Studio).
- b) Implementarea fiecărui algoritm de inspirație biologică considerat, luând în calcul particularitățile acestuia și caracteristicile generale (parametri de control, strategie pentru păstrarea echilibrului explorare-exploatare, strategie pentru memorarea celei mai bune soluții temporare).
- c) Modificarea algoritmilor BIA implementați anterior prin aplicarea unor strategii de îmbunătățire: i) la nivel de inițializare (utilizarea principiilor de haos în varianta simplă sau combinată cu principiul opoziției modificat); ii) la nivel de cea mai bună soluție (prin utilizarea principiului de căutare locală aplicată celei mai bune soluții obținute până în acel moment).
- d) Testarea algoritmilor în varianta clasică precum și modificată în vederea identificării strategiilor care duc la îmbunătățirea performanței pentru fiecare algoritm în parte. În acest caz, testarea s-a realizat pe probleme sintetice (problema cercului, problema Rosenbrock, etc.).
- e) Combinarea algoritmilor implementați anterior cu ANNs. În acest caz rețeaua este considerată ca o problemă de optimizare, unde parametrii sistemului reprezintă caracteristicile rețelei (număr de straturi ascunse, număr de neuroni pe fiecare strat și parametri interni - ponderi și bias-uri) iar ieșirea ce se dorește a fi minimizată este eroarea dintre predicțiile generate de model și datele experimentale care descriu procesul de studiat.
- f) Testarea combinației BIA-ANN în vederea identificării modelului optim pentru fiecare caz studiat (la nivel de modul REM).

2.2.2. Act2.1 - Implementarea și îmbunătățirea optimizatorilor de inspirație biologică (T2.2)

Pentru a modela și optimiza procesele studiate au fost implementați și îmbunătățiți 4 algoritmi de inspirație biologică: Bacterial Foraging Optimization (BFO), Grey Wolf Optimizer (GWO), Invasive weed Optimization (IWO) și Dragonfly algorithm (DA). Eficiența acestor algoritmi, în diferite variante (simpli, îmbunătățiți și/sau combinați cu ANN) a fost testată pentru diferite elemente ale sistemului REM. Performanțele individuale, precum și diseminarea acestor algoritmi sunt prezentate în secțiunile următoare.

BFO este inspirat din mecanismul de căutare al hranei de către bacterii (*E. coli*) și este un algoritm de tip swarm care simulează o serie de procese biologice. GWO este un algoritm inspirat din comportamentul lupilor (*Canis Lupus*) și modul în care aceștia vânează. IWO simulează mecanismul prin care se propagă buruienile. DA este un algoritm de tip swarm care modelează interacțiunile din grupurile de libelule la nivel social, navigare, căutare hrană și evitare prădători la nivel static (grup local caracterizat prin mișcări bruște) și la nivel global (grup mare de insecte care migrează într-o singură direcție pe distanțe lungi).

Toți algoritmi selectați, deși au surse de inspirație diferite, sunt optimizatori care au la bază același principiu: o populație de indivizi este inițial generată și aceasta evoluează (folosind diferite mecanisme) până când o condiție de stop este îndeplinită. Deși de cele mai multe ori condiția de stop este considerată ca fiind reprezentată de numărul de iterații/generații, pentru a avea un control asupra procesului de identificare a celei mai bune soluții pentru sistemele analizate, numărul de funcții de evaluare (FE) reprezintă criteriul comun de stop. În contextul curent, funcția de evaluare este reprezentată de funcția de fitness. De fiecare dată când această funcție este apelată, contorul pentru FE este incrementat.

Astfel, pentru majoritatea algoritmilor, calitatea soluțiilor inițiale influențează procesul de căutare. În acest context, una din posibilele strategii de îmbunătățire constă în înlocuirea distribuției normale

utilizate în mod standard cu un alt tip de distribuție sau cu principiile teoriei haosului. O altă strategie constă în aplicarea principiului opoziției (Opposition Based Learning - OBL) pentru a îmbunătăți funcția de fitness a populației inițiale. În acest caz, OBL se poate face aplicând mai multe strategii: i) comparare între fiecare individ și opusul acestuia și selecția celui mai bun; ii) generarea tuturor opușilor și selecția celor mai buni indivizi din reuniunea celor două mulțimi.

În cazul în care se aplică îmbunătățiri la nivel de soluție locală, s-au aplicat două variante: i) algoritmul BackPropagation (BK) (combinație posibilă doar în cazul în care optimizarea se face pentru ANN) și ii) hibridizarea Random Search (RS) cu OBL (combinație posibilă indiferent de tipul de optimizare considerat - de model sau de proces). BK este algoritmul de antrenare standard utilizat pentru optimizarea rețelelor neuronale de tip MLP și este bazat pe calculul gradientilor. Pe de altă parte, RS și OBL pot fi aplicate oricărei structuri codate în vectori de numere reale, astfel că limitarea specifică BK nu se aplică și în cazul acestora.

2.2.3. Act2.2 - Optimizare model pentru sistemul hibrid (T2.2)

Pentru modelarea componentelor sistemului REM, algoritmi cu cele mai bune performanțe au fost combinați cu ANN. În acest caz, având în vedere structurile cu care algoritmi pot lucra (vectori de numere reale), a fost aplicată o procedură de codare a ANN. Astfel, toți parametrii ANN care se doresc a fi optimizați (număr de straturi ascunse, număr de neuroni în fiecare strat, ponderi, bias și funcții de activare pentru fiecare neuron) au fost codate direct. Totodată, potrivirea indivizilor la mediu (funcția de fitness) este calculată folosind eroarea medie pătratică determinată în faza de testare. Pașii parcurși pentru optimizarea de model sunt următorii: 1) datele sunt împărțite în 2 seturi (antrenare și testare); 2) sunt setați parametrii de control pentru optimizatori; 3) sunt setate limitele maxime pentru arhitectura rețelei; 4) se aplică optimizatorul (care folosește o serie alternată codare-decodare pentru a evolua o mulțime generată aleator de ANN); 5) rețeaua cea mai bună generată de către optimizator se aplică în diferite cazuri pentru a testa capacitatea de generalizare.

De exemplu, pentru modelarea procesului de decolorare a *verdelui de bromcrezol* folosind cărbune activat, metoda de regresie clasică a fost comparată cu varianta BFO-ANN. Un alt exemplu este cel al procesului de *degradare al eritromicinei* prin metode fotocatalitice. Pentru realizarea acestui studiu au fost folosite diverse concentrații de TiO_2 , urmărindu-se identificarea cantității optime de catalizator, menținând constante concentrația inițială de poluant și timpul de expunere la radiația ultravioletă. În acest caz, pe baza datelor experimentale obținute, s-a determinat modelul neuronal cu cea mai bună performanță.

O procedură similară a fost aplicată pentru a modela procesul de degradare sonochimică a *cianurilor*. Experimentele au fost efectuate pornind de la o concentrație de ioni CN^- de 0,1 mg/L, la o temperatură de 30-35 °C, folosind un volum de soluție de 100 mL. Au fost testate trei cazuri diferite: a) ultrasunete + oxigen din aer; b) ultrasunete + oxigen din aer + BaO_2 ; c) ultrasunete + oxigen din aer + H_2O_2 . Astfel, eficiența a fost determinată considerând ca parametri: timpul și prezența BaO_2 sau H_2O_2 . Pentru a determina cel mai bun model neuronal, au fost aplicați algoritmi implementați în varianta OBL-1.

2.2.4. Act 2.3 - Optimizare de proces pentru sistemul REM (T2.3) – partea 1

Pentru a optimiza sistemul REM, diferite elemente individuale au fost analizate în vederea identificării condițiilor ce duc la eliminarea maximă a diferitelor clase de poluanți analizați. S-au utilizat atât modele neuronale determinate cu algoritmi de optimizare prezentați în secțiunea anterioară cât și metode statistice clasice.

De exemplu, pentru optimizarea procesului de eliminare a *Eriocrom Negru T* prin adsorbție pe cărbune activat, s-a utilizat o metoda de regresie standard combinată cu metodele clasice de optimizare prezente în aplicația software Minitab. În acest caz, a fost investigată experimental eficiența procesului de adsorbție în regim static (fără agitare mecanică) și în regim dinamic (cu agitare mecanică). S-a demonstrat că varianta cu amestecare conduce la rezultate mai bune comparativ cu varianta statică. Pe

de altă parte, pentru același colorant, s-a aplicat și procesul de degradare fotocatalitică cu TiO_2 . Au fost făcute predicții asupra randamentului de îndepărtare a colorantului (Y , %), valori care au fost validate practic. Astfel, în urma optimizării procesului de decolorare s-a obținut o creștere a randamentului de la 75.35 % (randamentul obținut în timpul determinărilor) la 98.37 % (randamentul obținut la validare).

Pentru optimizarea procesului de decolorare a lichiorului negru obținut prin hidroliză alcalină din tulpini de porumb folosind adsorbția pe cărbune activat și degradarea fotochimică în prezență de TiO_2 , s-au aplicat algoritmi de inspirație biologică în mai multe cazuri: i) limitele condițiilor de funcționare au fost aceleași ca în datele experimentale (cazul 1); ii) limitele au fost extinse la $\pm 20\%$ (extrapolare) (cazul 2); și iii) cantitatea de reactivi activi adăugată a fost limitată (1-20 g/L cărbune activat și 0,4-1 g/L TiO_2) (cazul 3).

În cazul procesului de adsorbție a colorantului verde de bromcrezol, procedura de modelare și optimizare a inclus atât metode statistice cât și combinații cu optimizatorul BFO și ANN. Etapele efectuate pentru realizarea acestui studiu sunt reprezentate grafic în Figura 3. Pentru optimizare, au fost luate în considerare trei situații: i) când limitele de căutare sunt cele obținute prin experimentele suplimentare efectuate pentru a extinde setul de date ii) când limitele sunt stabilite ca în abordarea DOE (-1, 1) și iii) atunci când limitele sunt stabilite la $(-\alpha, \alpha)$. În cazurile în care a fost luat în considerare intervalul (-1, 1), soluțiile furnizate cu modelul bazat pe ANN au o eficiență mai mare decât cele obținute cu modelul bazat pe RSM. Pe de altă parte, pentru $(-\alpha, \alpha)$, soluțiile furnizate au avut o eficiență similară.

Pentru procesul de degradare al **cianurilor** folosind ultrasunete, folosind modelul neuronal descris de ecuațiile 1-12, s-a realizat și optimizarea procesului în scopul identificării condițiilor care duc la maximizarea eficienței. În acest caz datorită faptului că doi dintre cei trei parametri de optimizat sunt valori

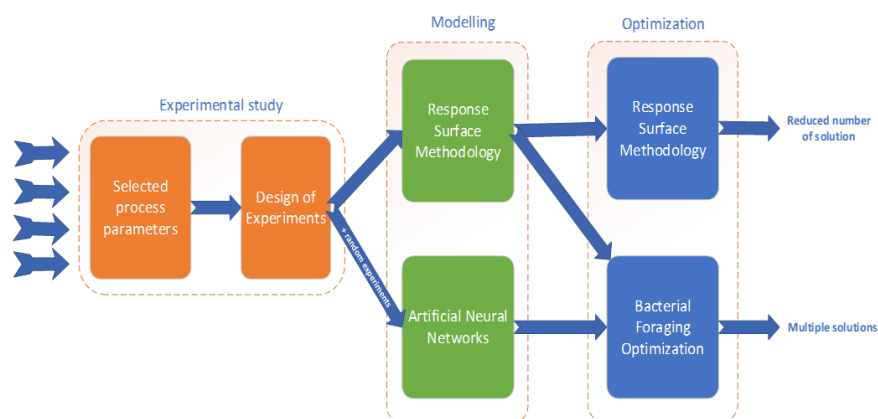


Figura 3 – Pașii de modelare și optimizare aplicați pentru procesul de decolorare a colorantului verde de bromcrezol

discrete (care identifică procesul ce folosește BaO_2 sau H_2O_2), s-a aplicat optimizatorul care în majoritatea testelor aplicate a dat cele mai bune rezultate (BFO). Spre deosebire de celelalte procese, unde diferite combinații ale parametrilor de proces aveau aceeași eficiență de degradare, pentru procesul de degradare al cianurilor, optimizarea a indicat faptul că aplicarea H_2O_2 duce la cele mai bune rezultate.

2.3. Etapa 3

2.3.1. Metodologie de lucru

Pentru optimizarea proceselor metodologia de lucru presupune următorii pași:

- (condiții preliminare necesare optimizării): existența unor informații cunoscute despre procesul studiat (parametri, date experimentale), existența unui model care să descrie adecvat dinamica sistemului.
- Identificarea limitelor de optimizare. Algoritmii implementați sunt flexibili și permit căutarea în spațiul delimitat de limitele experimentale (interpolare) precum și într-un spațiu extins (extrapolare). În funcție de dinamica sistemului și de reprezentarea acestuia în spațiul 3D, luând în

calcul combinații de câte 2 parametri se poate determina dacă limitele experimentale includ optimul. În cazul acesta se aplică interpolarea. Altfel, se extind limitele (de obicei cu maxim $\pm 20\%$).

- c) Alegerea optimizatorului și a parametrilor de control pentru acesta.
- d) Rularea algoritmului și alegerea soluțiilor optime. În funcție de tipul obiectivelor (unu sau mai multe obiective) se poate alege soluția cu eficiența cea mai mare sau se poate aplica un front Pareto care să identifice condițiile ce duc la un balans între toate obiectivele considerate. În vederea alegerii soluțiilor optime din frontul Pareto se aplica un proces de tip Decision Making (DM).
- e) Validarea experimentală. Deoarece optimizarea este strâns legată de modelul sistemului studiat și deoarece acesta are un grad de eroare, soluțiile optime generate nu întotdeauna se potrivesc 100% cu valorile experimentale. Astfel, rezultatele optimizării cu cel mai mare potențial (în funcție de caracteristicile sistemului studiat) sunt verificate în laborator.

2.3.2. Act3.1 – Optimizare de proces pentru sistemul REM (T2.4)-partea a 2-a

Această activitate este o continuare a activității T2.4 începută în etapa II și se axează pe analiza tehnico-economică. Totodată, s-a aplicat și optimizarea multiobiectiv. Astfel, în vederea identificării eficienței economice a proceselor studiate s-a aplicat o strategie comparativă în care s-a calculat costul pentru cazurile optime luând în calcul consumul de energie și costul estimat pentru chimicalele utilizate. Ca studiu de caz a fost ales procesul de degradare fotochimică folosind diferite tipuri de TiO_2 . Tabelul 3 prezintă comparativ rezultatele centralizate obținute, unde MMB reprezintă albastru de metilen, BL este leșie neagră iar EBT este eriocrom negru T. După cum poate fi observat, utilizarea TiO_2 de tip cosmetic este cea mai avantajoasă, iar eficiența procesului este comparabilă cu cea atinsă la utilizarea unor fotocatalizatori consacrați (de exemplu Degussa P25).

Tabel 3. Analiza economică a procesului de fotocataliză

	Catalizator				Experiment				Uniformizare	Energie lampă		Preț final
	Denumire /producător	preț euro	cantit, g	EUR/gr	cataliz, g/L	Ci, ppm	randament, %	timp, min	/ppm, /100%, /min	timp, ore	Preț energ	Euro cent
MB	Merck, crystal, anatase	92.1	25	3.684	1	10	95	300	0.10526	5	0.0137	40.15
	Mayam, cosmetic	1.34	25	0.0536	0.48	2	99.8	5.15	1.043754	0.085833	0.0002352	5.62
BL	TiO ₂ Degussa P-25	211	50	4.22	1	91	56	420	0.019623	7	0.01918	10.20
	Mayam, cosmetic	1.34	25	0.0536	0.4	105.3	46.83	59.9	0.050697	0.998333	0.0027354	0.55
EBT	TiO ₂ din Titanium tetra-isopropoxide	132	263.3	0.501329	0.1	100	88.51	120	0.112981	2	0.00548	6.21
	Mayam, cosmetic	1.34	25	0.0536	1.64	325	98.37	32.69	0.001907	0.544833	0.0014928	0.16

Dacă în cazul optimizării clasice realizate în etapa anterioară obiectivul a fost de a identifica condițiile de proces ce duc la o maximizare a eliminării poluanților considerați din ape uzate, în cazul optimizării multi-obiectiv se dorește atât o maximizare a eficienței cât și o minimizare a costurilor. Având în vedere faptul că cele două obiective se influențează în mod invers proporțional (o minimizare a costului ar duce implicit la o scădere a eficienței), optimizarea multi-obiectiv are ca scop atingerea unui echilibru. Astfel, s-a aplicat conceptul de front Pareto. Pentru 2 soluții $u=(u_1, \dots, u_m)$ și $v=(v_1, \dots, v_m)$, u domină v dacă $u_i < v_i \forall i = \overline{1, m}$. În acest context, o soluție x^* este denumită optimă Pareto dacă nu există soluția $x \in \Phi$ astfel încât $F(x)$ domină $F(x^*)$. Toate soluțiile optime Pareto formează o mulțime Pareto, iar vectorii corespunzători referiți ca front Pareto [1]. După ce soluțiile care formează frontul Pareto au fost identificate cu ajutorul optimizatorilor, următorul pas constă în determinarea celei mai bune valori, etapă denumită luarea deciziilor (DM). Pentru pasul DM, implementarea a fost realizată folosind pseudo-greutăți [2] și metrica compromisului [3]. Abordarea pseudo-greutăților este cea mai cunoscută strategie utilizată și se bazează pe scalarea unui set de obiective într-un singur obiectiv. Astfel, soluția devine o funcție a raportului dintre ponderile considerate.

Ca studiu de caz pentru optimizarea tehnico-economică de tip multiobiectiv, a fost utilizat **procesul de decolorare a leșiei negre** produse din paie de grâu prin extracție alcalină fierbinte folosind carbon activ comercial ca adsorbant. Pentru analiză, au fost luate în considerare (ca intrări) patru variabile: concentrația poluantului, cantitatea de adsorbant, timpul de contact și intensitatea agitării. Pentru identificarea condițiilor optime fost examinate diferite cazuri (de exemplu, considerând timpul ca variabilă critică sau cantitatea de adsorbant ca variabilă vitală). Metoda suprafeței de răspuns (RSM) și DOE au fost utilizate pentru a planifica experimentele și pentru a modela procesul. Doi algoritmi evolutivi multi-obiectivi (algoritmul genetic de sortare nedominat versiunea II și versiunea III – NSGA-II și NSGA-III) au fost aplicați pentru a efectua optimizarea multi-obiectiv. Etapele parcurse la realizarea acestui studiu sunt prezentate în Figura 4.

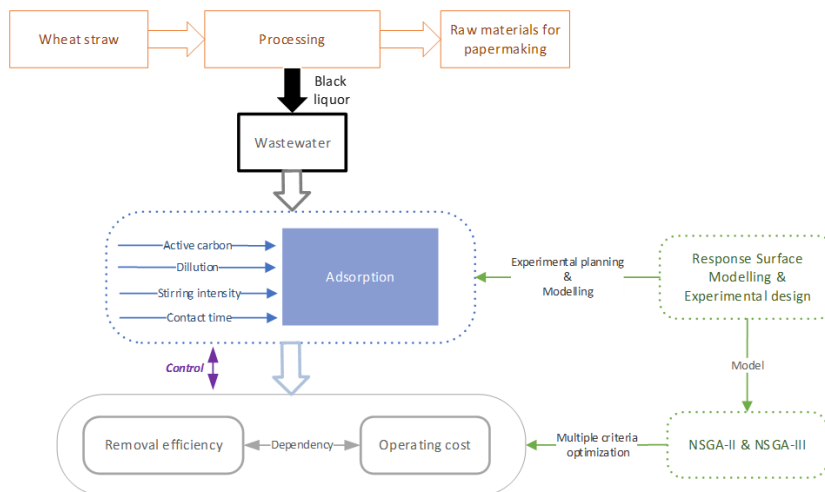


Figura 4 – Optimizare multi-obiectiv pentru decolorarea leșiei negre

Pe baza modelelor obținute reprezentate de ecuațiile 1, 2 (folosind date experimentale realizate în laborator conform planului DOE) procesul a fost optimizat utilizând: i) software-ul Minitab; ii) optimizarea multi-obiectiv bazată pe NSGA-II și NSGA III. Totodată, optimizatorii au fost testați luând în considerare: i) întregul domeniu experimental, ii) limitarea cantității de cărbune activat la maximum 10 g/L și iii) limitarea vitezei de rotație a agitatorului la maximum 350 r.p.m.

$$Y1(\%) = -28.7 + 1.908 \cdot X1 + 0.01273 \cdot X2 - 0.0151 \cdot X3 + 7.76 \cdot X4 - 0.02928 \cdot X1 \cdot X1 + 0.000018 \cdot X3 \cdot X3 - 0.2111 \cdot X4 \cdot X4 - 0.000378 \cdot X3 \cdot X4 \quad (1)$$

$$Y2 = a \cdot m_{AC} + b \cdot EC \cdot X1 \quad (2)$$

unde Y1 reprezintă eficiența, Y2 costul, X1 este timpul de reacție (în minute), X2 este viteza de agitare (r.p.m.), X3 este rata de diluție a leșiei negre, X4 este concentrația de cărbune activat (g/L), m_{AC} reprezintă masa de cărbune activat (g) iar EC semnifică consumul de energie (W/min). Coeficientul a reprezintă prețul cărbunelui activat utilizat (exprimat în Eur/g) iar b reprezintă prețul mediului al energiei electrice la data efectuării studiului (Eur/W); $a = 64 \cdot 10^{-4}$ and $b = 4.4 \cdot 10^{-6}$. Pentru analiza costului de operare s-au luat în calcul doar energia electrică și consumul de materiale.

Tabelul 4 prezintă soluțiile cele mai bune obținute în cazul în care nu se aplică constrângeri suplimentare. Pentru cazul în care se aplică constrângeri, localizarea celor mai bune rezultate sunt prezentate în Figura 5.

Tabel 4. Soluțiile cele mai bune obținute în cazul în care nu se aplică constrângeri

		X1	X2	X3	X4	Y1, %	Y2, Euro
NSGA-II	Pseudo-greutăți	25.85	371.10	1:1705.25	13.48	89.93	0.0978
	Compromis	32.35	379.92	1:1703.91	13.51	91.36	0.1016
		31.90	392.12	1:1706.56	13.81	92.01	0.1041
		30.33	377.36	1:1704.81	12.13	89.22	0.0928
NSGA-III	Pseudo-greutăți	33.01	366.88	1:1694.85	11.28	86.61	0.0867
	Compromis	30.26	378.62	1:1703.44	10.12	83.95	0.0788

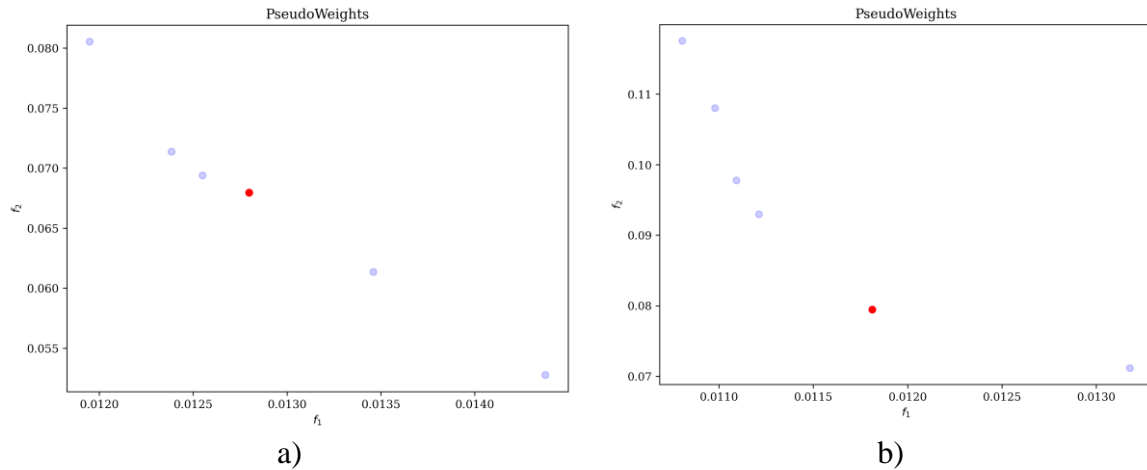


Figura 5 – Soluții pentru a) limitarea cantității de cărbune activat la maximum 10 g/L și b) limitarea vitezei de rotație a agitatorului la maximum 350 r.p.m.

2.3.3. Act3.2 – Validarea sistemului și analiza statistică a rezultatelor (T3.1)

Această activitate este în continuarea activității T2.4 (Optimizare de proces) din etapa anterioară și presupune validarea experimentală a rezultatelor de optimizare prezise de algoritmi selectați pentru procesele studiate. Această validare presupune realizarea în laborator a experimentelor conform condițiilor de proces identificate în urma pașilor de simulare/optimizare. Totodată, s-a aplicat o analiză statistică în vederea identificării gradului de încredere al rezultatelor de optimizare.

De exemplu, pentru procesul de decolorare al leșiei negre obținute din tulpini de porumb folosind absorbția pe cărbune activat (ACP) și degradarea fotochimică pe bază de TiO_2 (PCD), rezultatele obținute sunt prezentate în

tabelele 5 și 6. Soluțiile de optimizare au fost determinate cu ajutorul algoritmului DE, în trei cazuri: i) limitele condițiilor au fost aceleași ca și pentru datele experimentale (cazul 1); ii) limitele au fost extinse la $\pm 20\%$ (extrapolare) (cazul 2); și iii) cantitatea de reactivi activi adăugați a fost limitată (1-20 g/L cărbune activat pentru ACD și 0,4-1 g/L TiO_2 pentru PCD) (cazul 3).

După cum se poate observa din validarea experimentală, există o eroare acceptabilă între predicții și valorile reale. În plus, DE este capabil să găsească valori optime într-o gamă largă de combinații. De exemplu, pentru ACD, în cazul 1, eficiența procesului variază între 99,97 și 100 %, în timp ce valorile pentru parametrii identificați variază între [7, 29, 31, 27] pentru AC, [41, 52, 42] pentru Ct și [104, 08, 169, 59] pentru Dil. Aceasta implică faptul că funcția de eficiență este multi-modală și că există mai multe combinații pentru valorile parametrilor care conduc la același rezultat

Tabel 5. Optimizare pentru ACD

Caz	Sol.	AC, g/L	Ct, min	Dil, raport	η_{ACD} , (%) - prezis	η_{ACD} , (%) - exp
1	1	19.07	47.51	169.59	100	99.03
	2	36.3	41	138.16	100	-
	3	25.87	42.6	131.24	100	-
	4	31.27	39.15	104.08	99.98	-
	5	7.29	52.42	121.7	99.97	98.87
2	1	56.76	50.48	134.08	100	97.42
	2	32.21	42.92	191.68	100	-
	3	25.94	43.69	152.67	100	-
	4	19.46	46.83	157.38	99.97	-
	5	55.7	48.1	120.17	99.95	98.24
3	1	4.84	55.18	135.77	100	98.76
	2	8.98	54.14	172.91	100	-
	3	12.34	50.02	137.35	100	-
	4	17.99	46.49	135.48	100	-
	5	19.99	47.38	183.31	99.98	98.69

Având în vedere aspectul economic, optimizarea proceselor se transformă dintr-un uni-obiectiv (eficiență maximă) într-o problemă multi-obiectiv (cea mai mare eficiență cu minimul de resurse consumate).

Din punct de vedere statistic, pentru toate procesele studiate, diferența între rezultate obținute în urma procesului de optimizare și cele determinate experimental în urma validării indică o eroare între 1-10 %. Acesta variație, care în anumite cazuri poate fi considerată semnificativă, este datorată următoarelor aspecte: i) rezultatul optimizării se bazează pe un model, ceea ce duce la propagarea erorilor acestuia; ii) procesul de optimizare în sine nu întotdeauna identifică optimul global ci soluții în vecinătatea acestuia, fapt care la rândul său generează o serie de erori (de obicei foarte mici, sub 1 %).

Tabel 6. Optimizare pentru PCD

Caz	Sol	TiO ₂ , g/L	It, min	hUV, cm	η _{PCD} , (%) - prezis	η _{PCD} , (%) - exp
1	1	0.89	59.99	2.85	41.64	40.84
	2	0.90	58.83	3.03	40.98	-
	3	0.90	57.74	2.96	40.88	-
	4	0.99	59.82	3.04	40.45	-
	5	1.10	57.74	3.33	38.70	36.42
2	1	0.71	71.98	2.28	46.58	45.98
	2	0.72	68.42	2.30	45.88	-
	3	0.75	70.08	2.34	45.77	-
	4	0.78	69.11	2.46	45.08	-
	5	0.87	69.03	3.41	42.34	42.4
3	1	0.40	59.99	2.85	46.83	46.22
	2	0.49	57.28	2.88	45.09	-
	3	0.48	55.41	3.57	43.53	-
	4	0.43	48.59	3.11	43.26	-
	5	0.56	54.91	3.65	42.35	41.75

2.3.4. Act 3.3 – Testarea sistemului pe studii de caz reale (T3.2)

Rezultatele obținute în urma testării sistemului REM cu ape uzate reale au fost parțial diseminate (articole, participări conferințe, brevet - conform datelor prezentate în secțiunea 2). O parte din datele obținute sunt în procesare și sunt prezentate într-o formă succintă în sub-secțiunile de mai jos.

2.3.4.1. Cianuri (T3.2.1)

Pentru realizarea experimentelor s-a folosit pulbere de TiO₂ (Degussa P-25 anatas) pentru prepararea unei soluții stoc de 10 g/L. Aceasta a fost agitată timp de 24 de ore și lăsată timp de cel puțin 3 zile pentru hidratare. Suspensia de TiO₂ a fost agitată cel puțin 30 de minute de fiecare dată înainte de utilizare. Pentru ajustarea pH-ului au fost folosite soluții de NaOH 1M și HClO₄ 1M. Intensitatea luminii incidente a fost înregistrată cu un senzor de lumină analog UV GUYA.

Experimentele de foto-degradare au fost efectuate pe sistemul REM echipat cu reactorul fotocatalitic. Sursa de lumină ultraviolet de 10W a fost o lampă de tip UV-C, ce emite o radiație cu lungimea de undă de 254 nm, plasată într-un vas cilindric din inox (cu diametru interior 46 mm, cu înălțimea părții cilindrice de 203 mm și cu înălțimea fundului hemisferic de 25 mm) ce conține un tub de cuarț cu diametrul de 23x2 mm, cu un capăt închis etanș. Calea luminoasă este de 1,15 cm. În reactor,



Figura 6 - pH-metru Hanna model HI5521-02

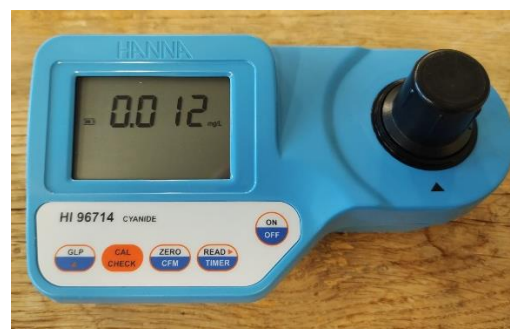


Figura 7 - Fotocolorimetru pentru Cianură - HI97714

s-au adăugat apa uzată și suspensie de TiO_2 cu concentrația de lucru de 1 g/L, preparată cu apă deionizată. În rezervorul de stocare al soluției a fost purtat O_2 prin barbotare de aer comprimat prin partea de jos pentru a menține condițiile aerobe și pentru a menține întreaga soluție omogenă din punct de vedere chimic. Din rezervor, soluția a fost trimisă către reactorul fotochimic cu ajutorul unei pompe de recirculare. Valoarea pH-ului a fost menținută la o valoare constantă ($\text{pH} = 11$) prin adăugarea de NaOH (1 M) și HClO_4 (1 M) folosind la măsurători un pH-metru model Hanna HI5521-02 (Figura 6). Soluțiile au fost radiate cu lumină UV pentru intervale de timp date, apoi au fost prelevate probe pentru analiza concentrațiilor reziduale de ioni de cianură. O probă de 10 mL a fost prelevată la fiecare 30 de minute, timp de 210 de minute. TiO_2 solid a fost îndepărtat din soluții prin filtrare cu filtre de seringă de 0,2 μm (filtru de seringă PTFE cu diametrul de 20 mm).

Concentrația ionilor CN^- a fost analizată prin fotocolorimetrie, urmând metoda cu Piridină - Pirazonă așa cum este descris în metodele standard. Culoarea a fost măsurată utilizând un spectrofotometru portabil (fotocolorimetru pentru cianură - HI97714, USA – Figura 7) la o lungime de undă de 610 nm.

Determinarea concentrației optime de TiO_2 s-a făcut prin măsurarea randamentului la foto-degradarea unei soluții de 10^{-2}M NaCN , timp de 240 min. Se poate observa că gradul de îndepărtare a CN^- a crescut odată cu creșterea dozei de TiO_2 până la 1 g/L (Figura 8). O creștere suplimentară a dozei de TiO_2 duce la scăderea eficienței de foto-degradare. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că adăugarea unei doze mai mari de semiconductor duce la scăderea cantității de lumină ajunsă în masa suspensiei. Din Figura 9 se poate observa o mică variație a concentrației CN^- , la începutul experimentului de foto - degradare, când lampa nu este pornită. Aceste determinări au fost făcute pentru a calcula cantitatea de CN^- ce este reținută la suprafața fotocatalizatorului prin adsorbție, cantitate care este de aproximativ 5 % din cantitatea inițială.

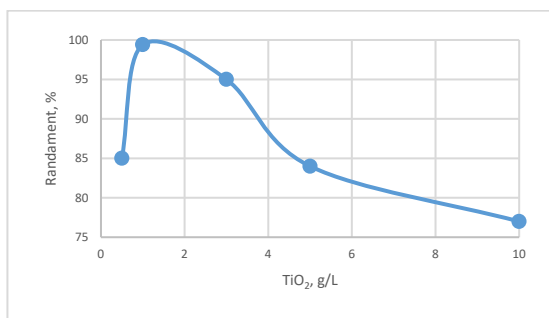


Figura 8 – Variația randamentului procesului de foto-degradare a CN^- în funcție de doza de TiO_2

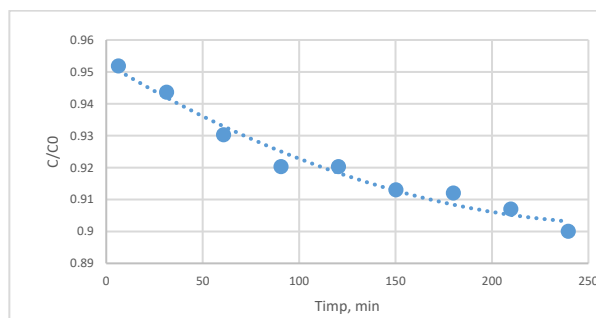


Figura 9 – Variația concentrației de CN^- în timp, la începutul experimentului de degradare, când lampa este oprită

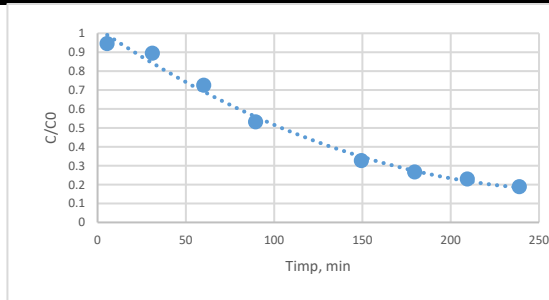


Figura 10 – Variația concentrației de CN^- în timp

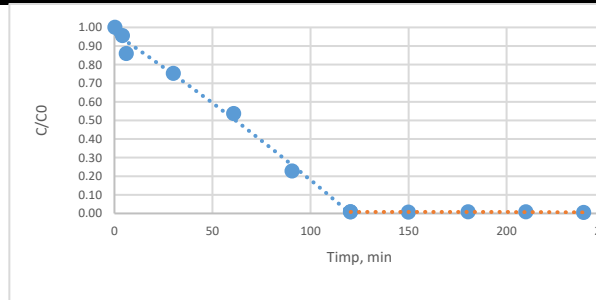


Figura 11 – Variația concentrației de CN^- în timp, în cazul în care viteza de recirculare a fost dublată

În Figura 10 este pusă în evidență scăderea concentrației CN^- , după experimentul de foto-degradare. Se poate observa cum cantitatea de CN^- degradată de fotocatalizator crește în timp, ajungând până la 80 % din cantitatea luată inițial în analiză, după un timp de reacție de 240 min.

Pentru analiza eficienței foto-degradării, în afară de recircularea masei de reacție a fost studiată și influența vitezei de circulare a soluției prin sistem. Se poate observa în Figura 11, că la o dublare a vitezei de recirculare, cantitatea inițială de CN⁻ a fost distrusă în proporție de 99,9 % după 120 de min.

2.3.4.2. Antibiotice (T3.2.2)

Toate experimentele de fotodegradare au fost efectuate în sistemul REM prevăzut cu un reactor fotochimic (cu caracteristicile prezentate anterior) și un reactor sonochimic de 0.65 L. Reactoarele au fost umplute cu apă uzată pusă la dispoziție de firma colaboratoare. Soluția conține alături de alte antibiotice și eritromicină. Prezența acesteia a fost pusă în evidență prin compararea cromatogramei soluției etalon de eritromicină cu cea a apei uzate, așa cum se poate vedea în Figura 12. Identificarea eritromicinei în apele uzate s-a făcut pe baza măsurătorilor (prezența picului caracteristic la un timp de retenție cuprins în intervalul 1.5 – 2.5 minute) efectuate cu cromatograful HPLC Agilent 1260 Infinity II (Figura 13) dotat cu detector VWD (Variable Wavelength Detector G7114A).

Monitorizarea temperaturii pentru sistemul format din reactoarele foto-chimic și sono-chimic a fost realizată cu un multiparametru Hanna HI5521-02 (Figura 6). Analiza datelor culese a indicat o variație de maxim ± 2 °C în jurul valorii ambientale. Nu a fost observată nicio încălzire suplimentară cauzată de lampa de UV sau de funcționarea a generatorului de US. Reactorul sono-chimic a funcționat un timp total de 10 minute per determinare. Probele au fost prelevate la ieșirea din reactoare, la intervale regulate de timp: la 30 s pentru primele 5 minute ale experimentului și după fiecare minut pentru următoarea perioadă de iradiere.

Pentru înregistrarea spectrelor de absorbție, o probă de eritromicină HPLC grade (Fluka) a fost folosită pentru trasarea unei curbe de calibrare (Figura 14) din care a fost extrasă relația de dependență dintre absorbanta și concentrația eritromicinei. Au fost preparate soluții stoc de eritromicină cu concentrația 100 mg/L și pH 3, 7 și 9.

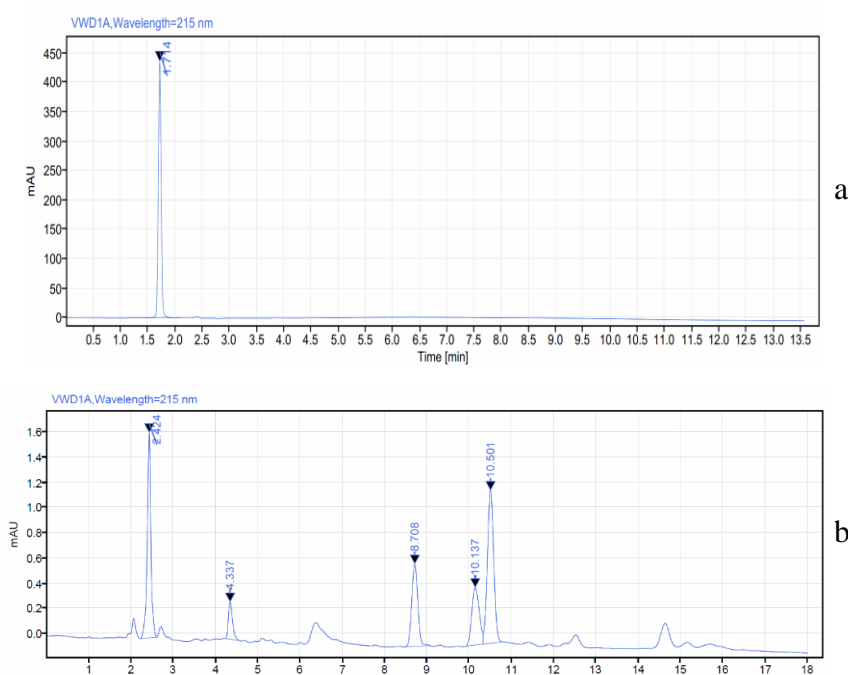


Figura 12 – Evidențierea prezenței eritromicinei în apele uzate: a – standard eritromicină, b – apă uzată



Figura 13 – Cromatograful HPLC Agilent Infinity II 1260

Valoarea pH-ului a fost ajustată cu acid clorhidric sau soluție de hidroxid de amoniu. Pentru verificarea reproductibilității rezultatelor s-au utilizat două aparate de măsură: spectrofotometrul tip photoLab® 7600 UV-VIS – WTW (Figura 15) și cromatograful Agilent Infinity II 1260 (Figura 13).

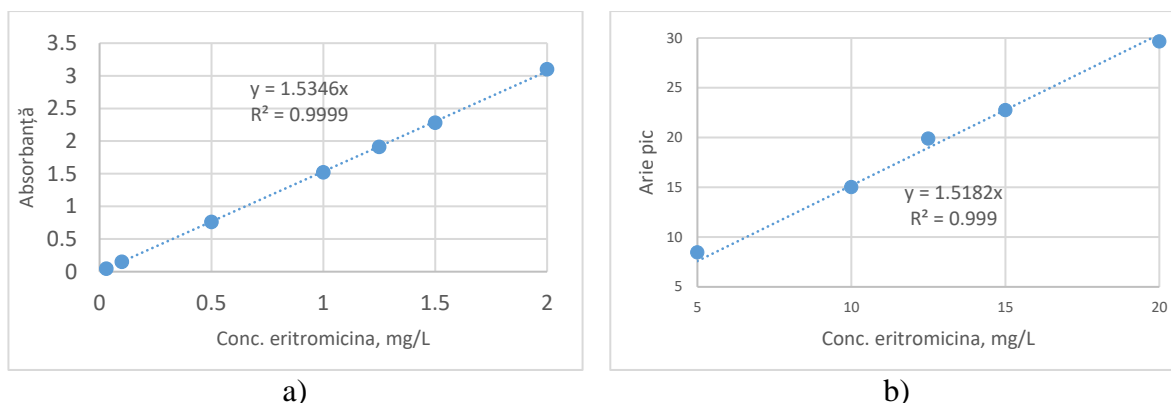


Figura 14 – Curba de calibrare obținută la pH=7 cu: a) spectrofotometrul photoLab® 7600 UV-VIS; b) cromatograful Agilent Infinity II

Rezultatele obținute la degradarea eritromicinei din apa contaminată cu antibiotice, primită de la colaboratori (cu pH ajustat la 3, 7, 9), sunt prezentate în Figura 16. Se poate observa că pH-ul neutru favorizează obținerea unui randament de îndepărtare mai bun într-un timp de reacție mai scurt.

2.3.4.3. Leșie neagră (T3.2.3)

Industria celulozei și hârtiei sunt printre cei mai mari consumatori de apă, generând cantități uriașe de ape uzate. Compoziția chimică a efluenților poate fi considerabil diferită de la o unitate de producție la alta, în funcție de materia primă, tipul de tratament ș. a. Leșia neagră este caracterizată de culoare, miros caracteristic, conținut ridicat de compuși organici (valori ridicate ale consumului chimic și biochimic de oxigen) și valori extreme ale pH-ului.

Leșia neagră a fost folosită ca atare, fără nici un adaos de chimicale menite să modifice pH-ul sau concentrația vreunui alt component. Totuși, din cauza caracteristicilor soluțiilor trimise de firma colaboratoare, a fost necesară diluarea semnificativă a acestora.

În acest scop, s-a folosit apă ultrapură, iar raportul de diluție a fost folosit ulterior ca parametru experimental (Figura 17). Au fost analizate leșii negre industriale rezultate din conversia biomasei, (coceni de porumb, paie de grâu sau alte reziduuri vegetale din culturi agricole din diverse zone ale Moldovei).



Figura 15 – Spectrofotometru photoLAB® 7600 UV-VIS

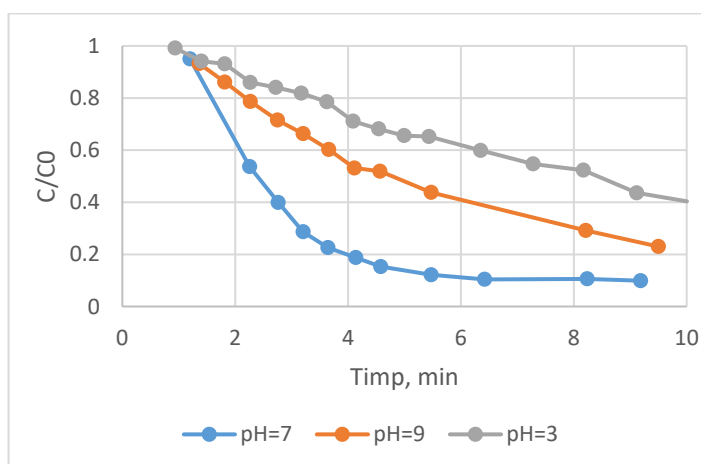


Figura 16 – Reducerea cantității de eritromicina, în funcție de pH

Parametrul monitorizat a fost consumul chimic de oxigen, exprimat în $\text{mg O}_2/\text{L}$. În acest scop s-a trasat curba de calibrare, care dă dependența între absorbanta soluției și CCO (Figura 18).

Ca variabile de proces în etapa de optimizare au fost considerate: intensitatea iradierii, durata iradierii și concentrația de fotocatalizator. S-a monitorizat gradul de decolorare a soluțiilor de leșie neagră. Reprezentările 3D din Figura 19 sunt obținute prin variația a doi parametri, la valori constante ale celui de-al treilea parametru după cum urmează: i) Figura 19a – prezintă influența asupra gradului de decolorare a concentrației TiO_2 și a timpului de iradiere UV la intensitate constantă a radiației; ii) Figura 19b – prezintă influența asupra gradului de decolorare a concentrației TiO_2 și a intensității radiației după 37.5 minute; și iii) Figura 19c – prezintă influența asupra gradului de decolorare a intensității radiației și a timpului de iradiere la 1.5 mg/L TiO_2 .

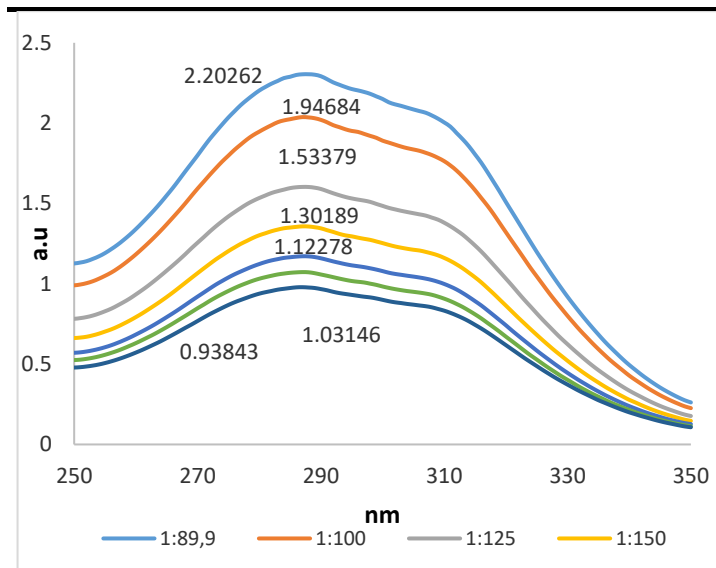


Figura 17 – Spectrele UV-VIS pentru diverse rapoarte de diluție ale leșiei negre

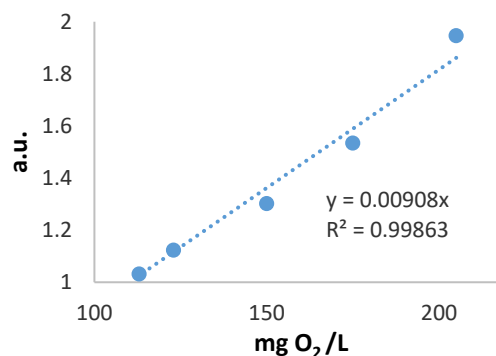


Figura 18 – Curba de etalonare dintre CCO și absorbanta corespunzătoare fiecărei diluții

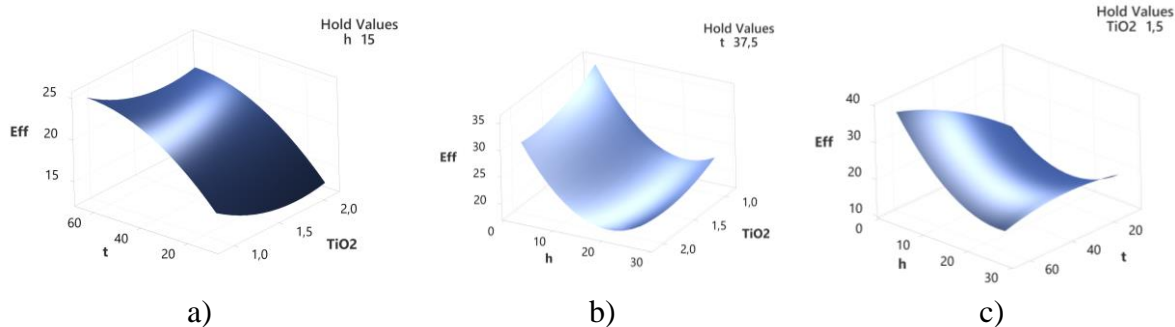


Figura 19 – Grafice 3D prezentând influența parametrilor asupra eficienței decolorării leșiei negre

2.3.4.4. Analiza posibilităților de transpunere la scară (scale-up)

Componente individuale

Reactorul chimic. Procedeele de transpunere la scară a reactoarelor chimice au fost intensiv studiate de-a lungul timpului, iar în literatura de specialitate sunt numeroase modele și posibilități de abordare. Din punct de vedere al sistemului REM, reactorului chimic transpunerea la scară nu ridică probleme deosebite, mai ales datorită faptului că acesta nu funcționează sub presiune sau la o temperatură care să necesite echipamente auxiliare (manta, serpentină ș.a.) [4-6].

Reactorul fotochimic. Proiectarea reactoarelor fotochimice omogene sau eterogene (fotocatalitice) este mai complexă comparativ cu reactoarele chimice "obișnuite". În plus față de factorii de care se ține cont la proiectarea reactoarelor convenționale, în cazul reactoarelor foto-chimice trebuie să se țină cont de o serie de factori specifici, cum ar fi: transportul radiației UV (emisia, transmisia, absorbția, reflexia radiației luminoase); contribuția acestora la bilanțul energetic (termic); bilanțul fotonilor și efectele cinetice ale radiației absorbite [7-9]. Prin urmare, în cazul transpuneri la scară a reactorului fotochimic trebuie avut în vedere: i) obținerea aceleiași intensități a iradiației UV (va fi necesară folosirea unui număr mai mare de lămpi) și ii) realizarea aceluiași regim hidrodinamic. Numărul de lămpi și modul de aranjare al acestora afectează atât intensitatea radiației UV cât și regimul hidrodinamic [10]. Un alt aspect de care trebuie ținut cont este concentrația TiO_2 , care nu trebuie să depășească valorile optime.

Reactorul sonochimic. Funcționarea reactoarelor sono-chimice se bazează pe efectele produse de cavitația ultrasonică (formarea, creșterea și colapsul sau implozia bulelor de gaz). Dacă frecvența ultrasunetelor este suficient de ridicată, aceasta poate conduce la apariția radicalilor liberi (hidroxil, oxigen singlet, superoxid ș.a.) extrem de reactivi. Prezența acestor radicali, cuplată cu intensificarea amestecării generată de mișcarea particulelor în câmpul sonic, face ca eficiența folosirii reactoarelor sonochimice să fie extrem de atractivă la nivel de laborator. Pentru trecerea la nivel industrial, trebuie să se țină cont de frecvența ultrasunetelor, de intensitatea câmpului sonic, de modul de administrare (cu sondă, tip baie, ș.a.) al ultrasunetelor, de timpul necesar ultrasonării – cunoscându-se faptul că transducerile se încălzesc extrem de tare, după un timp de funcționare relativ scurt. Transpunerea la scară a reactoarelor sonochimice este de mare actualitate, datorită potențialului arătat de acestea în diferite domenii [11-13]. Una dintre soluțiile tehnice propuse pentru evitarea supraîncălzirii și expunerii uniforme a masei de reacție este folosirea mai multor generatoare de ultrasunete, dispuse și activate alternativ [14].

Analiza combinațiilor de reactoare

Asocierea reactorului chimic cu reactorul fotochimic sau cu cel sono-chimic se poate realiza relativ simplu, mai ales dacă se folosesc reactivi caracteristici procedurilor de oxidare avansată (AOP) care se bazează pe formarea de radicali liberi (ex. apă oxigenată, reactiv Fenton ș.a.). În schimb, asocierea dintre reactorul fotochimic și cel sono-chimic, realizată în scopul atingerii synergismului între cele două reactoare este mai dificil de realizat și necesită optimizare. Din acest motiv, studiile efectuate în cadrul proiectului au vizat în mod deosebit combinarea efectelor radiației ultraviolete (UV) și al ultrasunetelor (US) prin asocierea reactoarelor corespunzătoare.

Din punct de vedere practic, utilizarea simultană a UV și US poate conduce la: i) **un efect cumulativ** (aditiv) – când efectul total este suma efectelor individuale ale celor 2 procese, sonochimic și fotochimic ii) **un efect antagonic** (opus), când efectele individuale ale celor două procese se suprapun, iar efectul total este mai mic decât suma efectelor individuale și iii) **un efect sinergic**, când suma efectelor individuale este mai mică decât suma efectelor individuale. În Figura 20 sunt evidențiate rezultatele individuale și cele obținute prin asocierea reactoarelor UV și US.

Pentru a demonstra experimental posibilitatea atingerii synergismului prin combinarea reactoarelor sonochimic și fotochimic s-a folosit albastrul de metilen, un colorant folosit în mod uzual ca referință pentru astfel de studii [15]. Pentru a cuantifica sau a pune în evidență synergismul (tab. 7) au fost folosiți mai mulți indicatori [16-18].

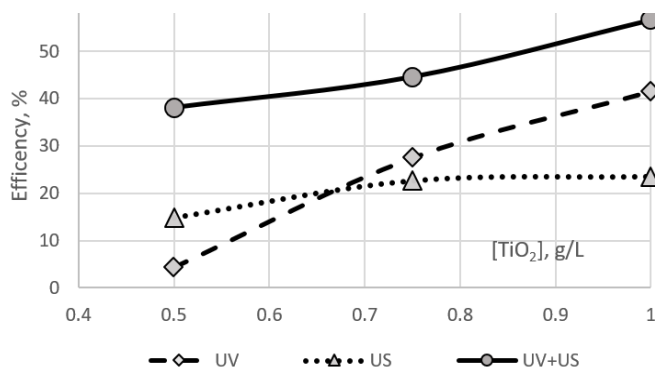


Figura 20 – Randamentul degradării albastrului de metilen în reactoarele US, UV și în reactorul combinat UV și US

Experimentele efectuate au arătat că un parametru extrem de important în atingerea sinergismului este concentrația TiO_2 . Astfel, la concentrații mai mici de 0,67 g/L TiO_2 , combinarea celor două reactoare are un efect sinergic; la concentrații în jurul valorii de 0,67 g/L efectul este cumulativ, iar la concentrații mai mari efectul este antagonic (tab. 7).

Tabel 7. Punerea în evidență a sinergismului

TiO_2 , g/L	Evidențierea efectului sinergic	Sinergism %	Index de sinergie
		$C_{AM_{UV+US}} > (C_{AM_{UV}} + C_{AM_{US}})$	$\%S = \frac{\%AM_{UV+US} - (\%AM_{US} + \%AM_{UV})}{(\%AM_{US} + \%AM_{UV})} \cdot 100$
0.5	$0.177 > 0.069 + 0.020$	49.72%	1.996
0.6698	$41.905 > 21.008 + 20.895$	0.000067	1.00007
0.6699	$41.908 < 21.017 + 20.897$	-0.000129	0.99987

Prin urmare, folosirea dioxidului de titan peste o anumită concentrație conduce la obținerea unei soluții opace, turburi, care pe de o parte nu permite propagarea radiației UV, iar pe de altă parte diminuează efectele cavitației ultrasonice. Astfel, în cazul transpunerii la scară a întregului sistem trebuie să se țină cont nu numai de caracteristicile individuale ale celor două tipuri de reactoare (fotochimic și ultrasonic), ci și de concentrația fotocatalizatorului.

2.3.4.5. Act 3.4 – Pregătirea pentru automatizare și control (T3.3)

În vederea planificării și optimizării procesului de automatizare a sistemului REM s-a realizat o schemă de automatizare (Figura 21). Principalele elemente de automatizare sunt: electrovalvele, placa de achiziție, calculatorul de comandă, robinetele manuale, pompa de recirculare, senzorii (nivel, debit, pH, ion specifici, etc.).

Fiecare reactor este prevăzut cu electrovalvă pe alimentare (de ex EV1 pentru reactorul chimic) și cu robinet clasic pe evacuare (de exemplu R1 pentru reactorul chimic). Robinetul clasic reprezintă un element redundant planificat pentru utilizare în situații de comandă manuală a sistemului. Circuitul de bypass controlat de electrovalvă (de exemplu EV2 pentru reactorul chimic)

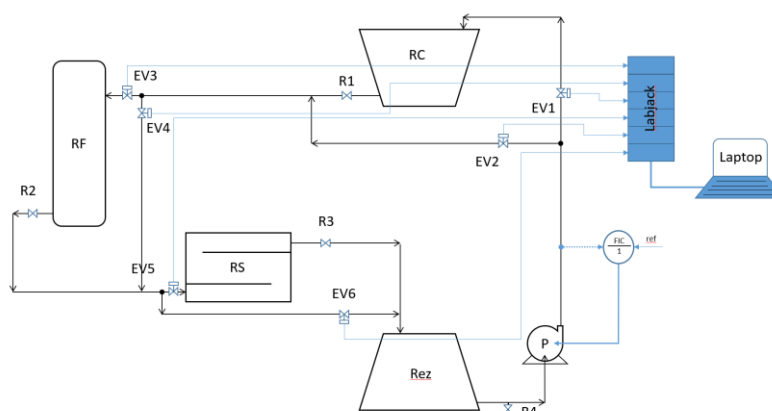


Figura 21 – Schema de automatizare a sistemului REM

permite ocolirea reactorului chimic. Schema de automatizare pentru acest reactor prevede comanda deschis pentru EV1, închis pentru EV2 pentru situația în care se dorește trecerea masei de reacție prin reactorul chimic. În cazul în care analizele preliminare nu impun trecerea apei uzate prin reactorul chimic, comanda pentru cele două electrovalve se inversează: EV1 închis, EV2 deschis. Același principiu se aplică pentru toate cele 3 reactoare (chimic, foto-chimic și sono-chimic) din sistemul REM. Turația pompei de recirculare este controlată de un regulator de tensiune, iar debitul este monitorizat și înregistrat continuu.

Electrovalvele sunt controlate prin intermediul unei plăci de achiziție LabJack care este comandată de calculatorul de proces prin schema logică din Figura 22, conform implementării concepute cu ajutorul programului LabView.

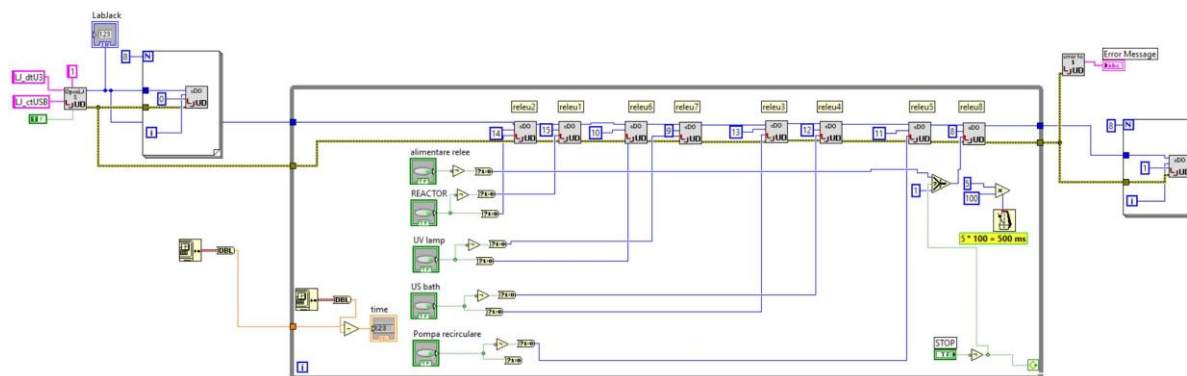


Figura 22 – Schema logică implementată în programul LabView

În partea stângă a schemei este plasat grupul de blocuri corespunzător inițializării plăcii de achiziție; grupul central prezintă interfața de comandă și opțiunile ce pot fi transmise sistemului iar în partea dreaptă este prezentat grupul de oprire al aplicației. Interfața de comandă, corespunzătoare grupului central menționat anterior, este prezentată în Figura 23.



Figura 23 – Interfața de comandă a automatizării REM

2.4. Diseminare

Activitățile realizate în cadrul proiectului au permis obținerea de rezultate ce au fost diseminate prin publicarea de articole științifice, participări la conferințe naționale și internaționale și propuneri de brevete. Pe întreaga durată a proiectului, site-ul web (http://www.ai-hss.icpm.tuiasi.ro/index_ro.htm) a fost actualizat cu informații relevante (lista de lucrări, deliverabile publice, rapoarte, etc.).

Calitatea diseminării este indicată de principalele criterii: 1) încadrarea revistelor în care s-au publicat (jurnale ISI, în zone Q1 sau Q2); 2) numărul de citări (24 de citări conform Google Scholar la data de 23.11.2023); 3) premiile și medaliile câștigate (medalie de aur la EUROINVENT-2023 și o mențiune pentru participarea la Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor - 2022). Totodată, au fost propuse două brevete ce conțin parte software (trimise la Oficiul Român al Drepturilor de Autor – ORDA)

2.4.1. Publicații ISI

1. Nechita MT, Suditu GD, Puițel AC, Drăgoi EN, Differential evolution-based optimization of corn stalks black liquor decolorization using active carbon and TiO_2/UV , SCIENTIFIC REPORTS 11(1), 18481, 2021, Q1, FI:4.378
2. Drăgoi EN, Dafinescu V, Review of Metaheuristics Inspired from the Animal Kingdom, MATHEMATICS 9(18), 2335, 2021, Q1, FI: 2.258,
3. Puitel AC, Suditu GD, Danu M, Ailiese GL, Nechita MT, An Experimental Study on the Hot Alkali Extraction of Xylan-Based Hemicelluloses from Wheat Straw and Corn Stalks and Optimization Methods, POLYMERS, 2022, 14(9), 1662, Q1, FI: 4.967
4. Suditu GD, Drăgoi EN, Apostică AG, Mănăilă AM, Radu VM, Puițel AC, Nechita MT, Artificial Intelligence-Based Tools for Process Optimization: Case Study—Bromocresol Green Decolorization with Active Carbon, ADSORPTION SCIENCE & TECHNOLOGY, ID articol 8110436, Q2, FI: 4.373
5. Suditu GD, Dragoi EN, Puitel AC, Nechita MT, Technological and Economic Optimization of Wheat Straw Black Liquor Decolorization by Activated Carbon, Water 15(16), 2911; Q2, 3.4

- Ahmadi F, Samadi MT, Godini K, Moradi S, Dragoi EN, Suditu GD, Simple anaerobic bioreactor for remote biogas production. Experimental analysis and neuro-evolution modeling, International Journal of Energy Research (under review), Q1, 4.6
- Nechita MT, Suditu GD, Puițel AC, Drăgoi EN, Residence Time Distribution: Literature Survey, Functions, Mathematical Modeling, and Case Study – Diagnosis for a Photochemical Reactor, Processes (under review), Q2, 3.5

2.4.2. Publicații BDI

- Nechita MT, Drăgoi EN, Puițel AC, Suditu GD, The enhancement of ultrasound reactor design using tracer methodology, TEHNOMUS Journal 28, 40 - 44, 2021
- Drăgoi EN, Suditu GD, Nechita MT, Artificial intelligence based modelling and optimization of a hybrid equipment for wastewater treatment, ICMIE 2021 Proceedings, Niculescu Publishing House
- Pintilie L, Nechita MT, Suditu GD, Drăgoi EN, Dafinescu V, Photo-decolorization of eriochrome black T: process optimization with Differential Evolution algorithm, Proceedings book, The 24th Paris International Conference on Advances on Chemical, Agricultural, Biological & Environmental Sciences (CABES-22), 2022, 43 – 47, ISBN: 978-989-9121-02-7
- Sava E, Pintilie L, Nechita MT, Optimizarea procesului de decolorare a unui efluent folosind metoda suprafeței de răspuns, Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, Vol.1, Chișinău, R.Moldova, Editura: Tehnica-UTM 2022. ISBN: 978-9975-45-828-3.
- Suditu GD, Drăgoi EN, Dafinescu V, Pintilie L, Nechita MT, Wastewater treatment of effluents containing eriochrome black T using an UV reactor. Experimental, modelling and optimization, Ecological and environmental chemistry - 2022. Ediția 7, Vol.1, 3-4 martie 2022, Chișinău. Chisinau: Centrul Editorial-Poligrafic al USM, 2022, pp. 128-129. ISBN 978-9975-159-06-7
- Pintilie L, Ema S, Drăgoi EN, Teodosiu C, Application of Response Surface Method for Optimization of Eriochrome Black T Removal by Adsorption, The Bulletin of the Polytechnic Institute from Iași. Chemistry and Chemical Engineering Section

2.4.3. Participări conferințe

- Drăgoi EN, Suditu GD, Puițel AC, Dafinescu V, Pintilie L, Nechita MT, Unravelling the fluid flow through an annular photochemical reactor: tracer investigations, ICEEM11 - 11th International Conference on Environmental Engineering and Management 2021, 8-10 septembrie, Muttenz, Elveția
- Nechita MT, Drăgoi EN, Puițel AC, Suditu GD, The enhancement of ultrasound reactor design using tracer methodology, TEHNOMUS XXI - 21th International Conference New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies - on-line edition, 11 - 13 noiembrie, 2021, Suceava, România
- Drăgoi EN, Suditu GD, Nechita MT, Artificial intelligence based modelling and optimization of a hybrid equipment for wastewater treatment, ICMIE 2021 - 10th International Conference of Management and Industrial Engineering, 11-12 noiembrie, București, România
- Suditu GD, Puițel AC, Bălan CD, Drăgoi EN, Dafinescu V, Pintilie L, Nechita MT, Hybrid system combining chemical, photochemical and ultrasound reactors for wastewater treatment, WRW 2021 - 5th International Conference Water Resources and Wetlands, 8-12 septembrie. 2021, Tulcea, Romania
- Suditu GD, Drăgoi EN, Dafinescu V, Pintilie L, Nechita MT, Wastewater treatment of effluents containing eriochrome black T using an UV reactor. Experimental, modelling and optimization (link), The 7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry-2022" (EEC-2022), March 3-4, 2022, Chișinău, Republic of Moldova
- Pintilie L, Drăgoi EN, Suditu GD, Nechita MT, Dafinescu V, Photochemical decolorization: investigations regarding economic viability of cosmetic grade TiO₂ (link), The 12th International Conference on "Materials Science & Engineering" (BRAMAT 2022), March 9-12, 2022, Brasov, Romania
- Pintilie L, Drăgoi EN, Suditu GD, Nechita MT, Dafinescu V, Eriochrome black T decolorization with active carbon and hv/TiO₂: modeling and process optimization (link), The 7th International Conference on "Environmental Pollution, Treatment and Protection" (ICEPTP'22), April 10-12, 2022, Lisbon, Portugal
- Pintilie L, Nechita MT, Suditu GD, Drăgoi EN, Dafinescu V, Photo-decolorization of eriochrome black T: process optimization with Differential Evolution algorithm (link), The 24th Paris International Conference on "Advances on Chemical, Agricultural, Biological & Environmental Sciences" (CABES-22), April 19-21, 2022, Paris, France
- Sava E, Pintilie L, Nechita MT, Optimizarea procesului de decolorare a unui efluent folosind metoda suprafeței de răspuns (link), Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 2022.

Universitatea Tehnică a Moldovei, Martie 29 -31, 2022, Chișinău, Republica Moldova, Lucrarea a obținut mențiune

10. Pintilie L, Sava E, Drăgoi EN, Teodosiu C, Application of Response Surface Method for Optimization of Eriochrome Black T Removal by Adsorption (link), "Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi, Romania, 5th International Conference of the Doctoral School, May 18 - 20, 2022, Iași, România
11. Sava AE, Drăgoi EN, Suditu GD, Nechita MT, Synergetic effect of ultraviolet light and ultrasound. Case study: photochemical degradation of methylene blue, SICHEM 2022: Symposium Of Chemical Engineering And Materials , Faculty of Chemical Engineering and Biotechnologies, Bucharest, Romania 17-18 November, 2022
12. Suditu GD, Nechita MT, Puițel AC, Drăgoi EN, Installation for Wastewater Treatment by Photo-Sono-Chemical Methods (link). Premiat cu medalia de aur., EUROINVENT, 15th European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi, Romania, 11-13 May 2023
13. Drăgoi EN, Suditu GD, Nechita MT, Modeling and optimization of the Rifaximin decolorization process using bacterial foraging optimization and grey worm optimization (link) , 12th International Conference On Environmental Engineering And Management (ICEEM 12), September 13 – 16, 2023, Iași, Romania
14. Drăgoi EN, Suditu GD, Puițel AC, Balan CD, Danu M, Nechita MT, Optimization of water decolorization processes (link), The 6th International Hybrid Conference “Water resources and wetlands” (WRW2023), September 13-17, 2023, Tulcea, Romania
15. Danu M, Balan CD, Puițel AC, Drăgoi EN, Suditu GD, Nechita MT, Characterization of microplastic in water samples from natural receptors using thermal analysis (TGA-DSC) (link), The 6th International Hybrid Conference “Water resources and wetlands” (WRW2023), September 13-17, 2023, Tulcea, Romania
16. Suditu GD, Sava AE, Drăgoi EN, Nechita MT, Searching for the synergistic effect in AOPs. Case study: sonophotocatalytic degradation of methylene blue by anatase nanopowder (link), “5th Edition of International Conference on Materials Science and Engineering” (MAT 2023) “Exceeding Vision in Materials Science and Engineering through Novel Innovations”, September 25-27, 2023, Valencia, Spain
17. Drăgoi EN, Nechita MT, Puițel AC, Suditu GD, Foto-decolorization of antibiotics contaminated wastewater (link), The 22th International Scientific Conference „TEHNOMUS”, November 10th-11th, 2023 „Ștefan cel Mare” University of Suceava – Romania

17.1.1. Propuneri brevete

1. Drăgoi EN, Nechita MT, Suditu GD, Puițel AC, Metodologie de optimizare a procesului de decolorare a leșiei negre folosind algoritmi de inspirație biologică, Oficiul Român pentru Drepturi de Autor (ORDA)
2. Suditu GD, Slușer BM, Aplicație Excel pentru cuantificarea impactului asupra mediului, Oficiul Român pentru Drepturi de Autor (ORDA)

3. Impact estimat al rezultatelor obținute

Impact științific. În urma studiului realizat pe parcursul celor 3 ani de proiect au fost realizate o serie de analize în urma cărora, din punct de vedere științific, s-a obținut:

1. Optimizare reactor fotochimic: analiza RTD a permis efectuarea unor modificări constructive în vederea eliminării zonelor moarte și scurt-circuitelor. Acest lucru a dus la o îmbunătățire a performanțelor reactorului
2. Modelare: pe baza unor studii experimentale, au fost determinate modele (statistice, rețele neuronale artificiale clasice și rețele de tip adânc) eficiente ce au fost ulterior aplicate în procesul de optimizare
3. Optimizare: Pe baza modelelor, procesele studiate au fost optimizate folosind diferiți algoritmi de inspirație biologică. Au fost considerate două cazuri: optimizare cu un singur obiectiv și optimizare multi-obiectiv (optimizare tehnico-economică ce a urmărit o maximizare a eficienței de degradare/eliminare a poluanților studiați și o minimizare a costurilor).

Rezultatele obținute au fost diseminate în 7 articole ISI (Q1 sau Q2), 3 publicații BDI și 3 abstracte în extenso. Totodată, membrii echipei au participat la 17 conferințe naționale și internaționale și datele obținute au fost diseminate către mai multe categorii de public: cercetători, personal didactic și studenți (prin prezentarea echipamentului în cadrul activităților didactice și de cercetare pentru masteranzi și doctoranzi), stakeholders (prin implicarea unor agenți economici) și publicul larg (prin intermediul site-

ului web). Un indicator al valorii științifice al lucrărilor publicate este faptul că s-a înregistrat un număr de 24 citări (conform Google Scholar accesat la data de 23.11.2023).

Aceste rezultate au permis planificarea pentru automatizare a sistemului REM și reprezintă o bază pentru dezvoltarea ulterioară a unui sistem de decizie ce va permite selecția și controlul automat al componentelor REM cele mai potrivite pentru fiecare caz în parte (pe baza informațiilor primite de la senzori). Astfel, sistemul REM dezvoltat reprezintă un pas important în crearea de noi tehnologii iar combinația hardware-software obținută în urma activităților proiectului reprezintă **rezultatul cu potențialul cel mai ridicat** pentru dezvoltare ulterioară (industrial, economic, cercetare, didactic).

Capacitate de cercetare. Din punct de vedere al resursei umane, proiectul a permis pregătirea a doi doctoranzi și a unui student masterand prin însușirea de către aceștia de abilitați practice și prin acumularea de noțiuni teoretice. Familiarizarea cu sistemele din componenta REM și cu strategiile de modelare și optimizare bazate pe tehnici ale inteligenței artificiale reprezintă un alt progres făcut de doctoranzi și student. Totodată, desfășurarea proiectului a permis extinderea ariei de expertiza a întregii echipe prin realizarea de activități multi-disciplinare (experimente, proiectare, modelare statistică, modelare cu inteligența artificială, optimizare statistică, optimizare cu algoritmi de inspirație biologică, plan automatizare și control). În ceea ce privește abilitățile de management, o parte din membrii echipei au fost responsabili de desfășurarea și finalizarea unor etape ale proiectului, aceștia fiind coordonați astfel încât proiectul să se deruleze în condiții optime luând în calcul limitările de timp și potențialele riscuri asociate activităților realizate.

Accesare fonduri prin propunere de noi proiecte. Expertiza acumulată de către membrii echipei a oferit echipei know-how-ul necesar pentru depunerea de noi proiecte în cadrul diferitelor competiții interne și internaționale, ca de exemplu: competiția ARUT cu propunerea „Implementarea pavajelor fotocatalitice ca mecanism de autoapărare pentru zonele urbane în dezvoltare” (continuă cercetările privind fotocataliza) și competiția COST cu propunerea „Advancing PHA as sustainable bioplastics materials” (grup de lucru internațional pentru dezvoltarea de modele ale inteligenței artificiale pentru diferite tipuri de procese).

4. Referințe

1. Li, H. and Q. Zhang, *Multiobjective optimization problems with complicated Pareto sets, MOEA/D and NSGA-II*. IEEE transactions on Evolutionary Computation, 2009. **13**(2): p. 284-302.
2. Deb, K., *Multi-objective optimisation using evolutionary algorithms*. 2001, Chichester, England: Wiley.
3. Rachmawati, L. and D. Srinivasan, *Multiobjective Evolutionary Algorithm With Controllable Focus on the Knees of the Pareto Front*. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, 2009. **13**(4): p. 810-824.
4. Donati, G. and R. Paludetto, *Scale up of chemical reactors*. Catalysis today, 1997. **34**(3): p. 483-534.
5. Cherkasov, N., et al., *Continuous stirred tank reactors in fine chemical synthesis for efficient mixing, solids-handling, and rapid scale-up*. Reaction Chemistry & Engineering, 2023. **8**(2): p. 266-277.
6. Toulouse, C., et al., *Optimisation and scale-up of batch chemical reactors: Impact of safety constraints*. Chemical Engineering Science, 1996. **51**(10): p. 2243-2252.
7. Alfano, O.M. and A.E. Cassano, *Photoreactor Modeling: Applications to Advanced Oxidation Processes*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2008. **6**(1).
8. Van Gerven, T., et al., *A review of intensification of photocatalytic processes*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007. **46**(9): p. 781-789.
9. Bonfield, H.E., et al., *Photons as a 21st century reagent*. Nature Communications, 2020. **11**(1): p. 804.

10. Moreira, F.C., et al., *Selecting the best piping arrangement for scaling-up an annular channel reactor: An experimental and computational fluid dynamics study*. Science of The Total Environment, 2019. **667**: p. 821-832.
11. Puițel, A.C., et al., *Optimization of Alkaline Extraction of Xylan-Based Hemicelluloses from Wheat Straws: Effects of Microwave, Ultrasound, and Freeze–Thaw Cycles*. Polymers, 2023. **15**(4): p. 1038.
12. Gogate, P.R., V.S. Sutkar, and A.B. Pandit, *Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems*. Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(3): p. 1066-1082.
13. Asgharzadehahmadi, S., et al., *Sonochemical reactors: Review on features, advantages and limitations*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **63**: p. 302-314.
14. Calcio Gaudino, E., et al., *Optimization of ultrasound pretreatment and enzymatic hydrolysis of wheat straw: From lab to semi-industrial scale*. Journal of Cleaner Production, 2022. **380**: p. 134897.
15. Mills, A., C. Hill, and P.K.J. Robertson, *Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012. **237**: p. 7-23.
16. Mrowetz, M., C. Pirola, and E. Selli, *Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂*. Ultrasonics Sonochemistry, 2003. **10**(4): p. 247-254.
17. Choi, Y., et al., *Investigation of the Synergistic Effect of Sonolysis and Photocatalysis of Titanium Dioxide for Organic Dye Degradation*. Catalysts, 2020. **10**(5): p. 500.
18. Torres, R.A., et al., *Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **80**(1): p. 168-175.

Director de proiect,

Sl. Dr. Ing. Elena Niculina Dragoi