

Raport de cercetare științifică ETAPA III. Validare și testare

Cuprins

1. Descriere științifică și tehnică.....	1
1.1. Act3.1 – Metodologie de optimizare.....	1
1.2. Act3.1 – Optimizare de proces pentru sistemul REM (T2.4)-partea a 2-a.....	2
1.3. Act3.2 – Validarea sistemului și analiza statistică a rezultatelor (T3.1).....	4
1.4. Act 3.3 – Testarea sistemului pe studii de caz reale (T3.2)	6
1.4.1. Cianuri (T3.2.1)	6
1.4.2. Antibiotice (T3.2.2)	8
1.4.3. Leșie neagra (T3.2.3)	11
1.4.4. Analiza posibilităților de transpunere la scară (scale-up).....	12
1.5. Act 3.4 – Pregătirea pentru automatizare și control (T3.3).....	14
2. Realizare obiective	15
3. Referințe	17
4. Rezumat executiv al activităților realizate în etapa III	19

1. Descriere științifică și tehnică

Etapă III a proiectului de cercetare „Modelare și optimizare bazată pe inteligența artificială aplicată unui sistem hibrid dezvoltat prin simbioza unor metode de tratare a apelor uzate” a avut drept obiectiv validarea și testarea sistemului în diferite condiții de lucru, luând în calcul variația parametrilor importanți de proces. Totodată, sistemul a fost modificat în vederea automatizării (au fost plasați senzori, pompe programabile, etc conectate la o placă de achiziție și control).

Pentru etapa curentă, obiectivele au fost îndeplinite 100 % iar rezultatele obținute au permis depășirea indicatorilor propuși pentru toate criteriile de diseminare: 6 participări la conferințe internaționale (4 planificate), 3 articole ISI de înaltă calitate (2 planificate), 2 propuneri de brevet DI (1 planificat).

1.1. Act3.1 – Metodologie de optimizare

Pentru optimizarea procesului 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.
- 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.

1.2. 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 multi-obiectiv. 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 . Tab. 1 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 foto-catalizatori consacrați (de exemplu Degussa P25).

Tabelul 1. Analiza economică a procesului de foto-cataliză

	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	titania 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 $u=(u_1,...,u_m)$ și $v=(v_1,...,v_m)$, 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 multi-obiectiv, 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 proiectarea experimentelor (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 fig. 1.

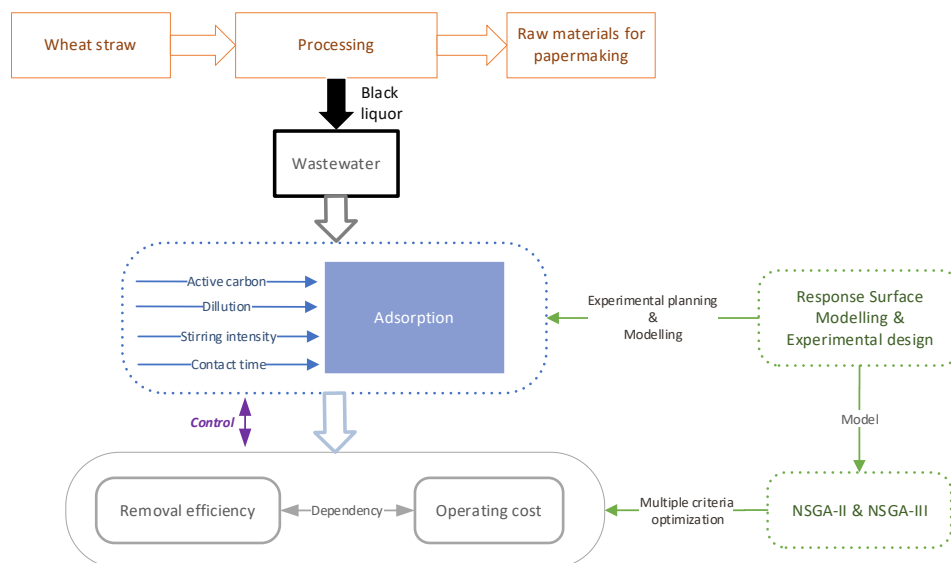


Figura 1 – Optimizare multi-obiectiv pentru decolorarea leșiei negre

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 mediul 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.

Tab. 2 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 fig. 2.

Tabelul 2. 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

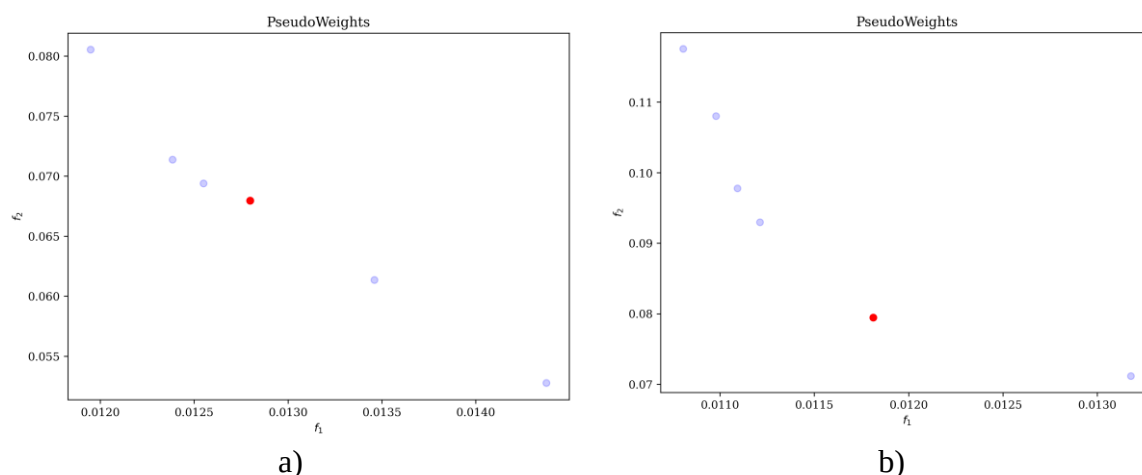


Figura 2 – Soluții pentru a) limitarea cantității de cărbune activat la maximum 10 g/L și b) limitarea vitezei de rotație a agitatorului la maximum 350 r.p.m.

1.3. 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 foto-chimică pe baza de TiO_2 (PCD),

rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 3 și 4. 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 activ pentru ACD și 0,4-1 g/L TiO_2 pentru PCD) (cazul 3).

Tabelul 3. 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

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.

Tabelul 4. 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

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 sau generează o serie de erori (de obicei foarte mici, sub 1 %).

1.4. 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.

1.4.1. Cianuri (T3.2.1)

Pentru realizarea experimentelor s-a folosit pulbere de TiO_2 (Degussa P-25 anatas) pentru prepararea unei soluții stoc de 10 g/L. Aceasta a agitată timp de 24 de ore și lăsată timp de cel puțin 3 zile pentru hidratare. Suspensia de TiO_2 a fost agitată cel puțin 30 de minute de fiecare dată înainte de utilizare. Pentru ajustarea pH-ului au fost folosite NaOH 1M și HClO_4 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, 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 purjat 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 (fig. 3). 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-Pirazolonă așa cum este descris în metodele standard. Culoarea a fost măsurată utilizând un spectrofotometru portabil (fotocolorimetru pentru cianură - HI97714, USA – fig. 4) la o lungime de undă de 610 nm.



Figura 3 - pH-metru Hanna model HI5521-02



Figura 4 - Fotocolorimetru pentru Cianură - HI97714

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 (fig. 5). 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.

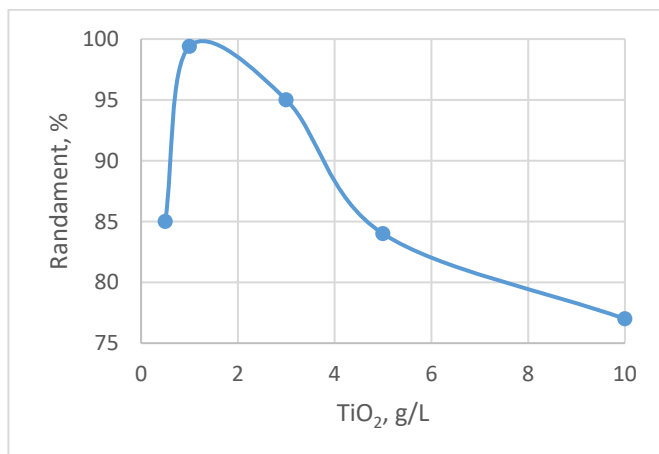
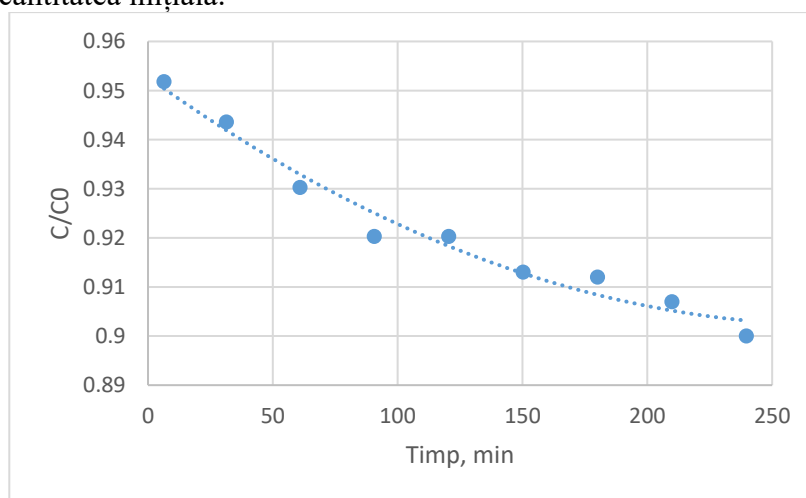


Figura 5 – Variația randamentului procesului de foto-degradare a CN^- în funcție de doza de TiO_2

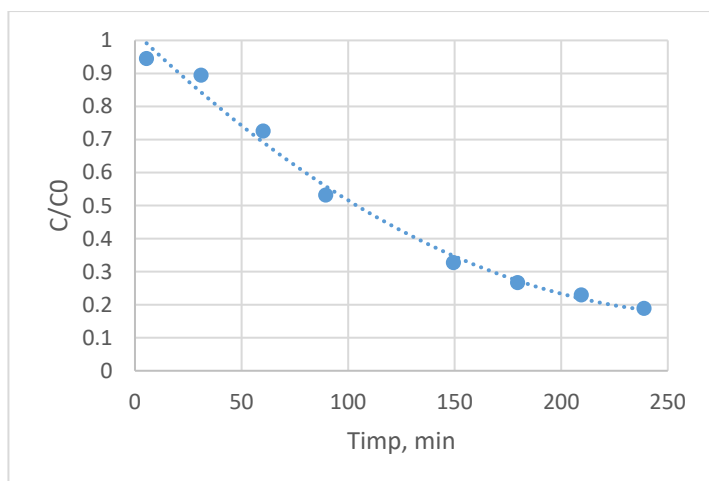
Din fig. 6 se poate observa o mică variație a concentrației CN^- , la începutul experimentului de fotodegradare, când lampa nu este pornită. Aceste determinări au fost făcute pentru a calcula cantitatea de CN^- ce este reținută la suprafața fotocatalizatorului prin adsorbție, cantitate care este de aproximativ 5 % din cantitatea inițială.

Figura 6 – Variația concentrației de CN^- în timp, la începutul experimentului de degradare, când lampa este oprită



În fig. 7 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.

Figura 7 – Variația concentrației de CN^- în timp



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 fig. 8, că la o dublare a vitezei de recirculare, cantitatea inițială de CN^- a fost distrusă în proporție de 99,9 % după 120 de min.

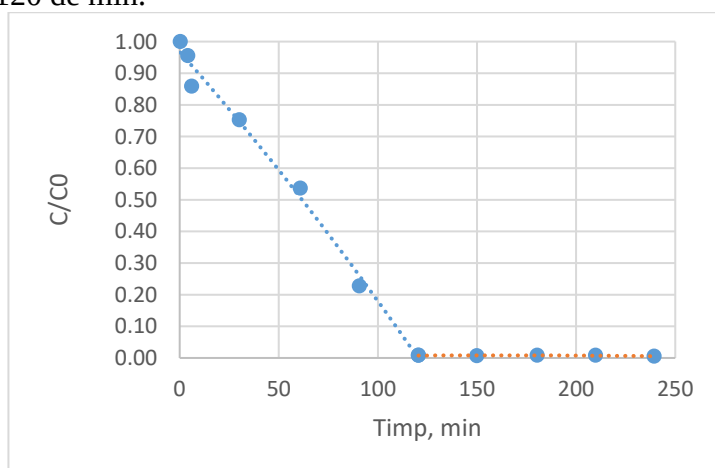


Figura 8 – Variația concentrației de CN^- în timp, în cazul în care viteza de recirculare a fost dublată

1.4.2. 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 următoare (fig. 9). 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 (fig. 10) dotat cu detector VWD (Variable Wavelength Detector G7114A).

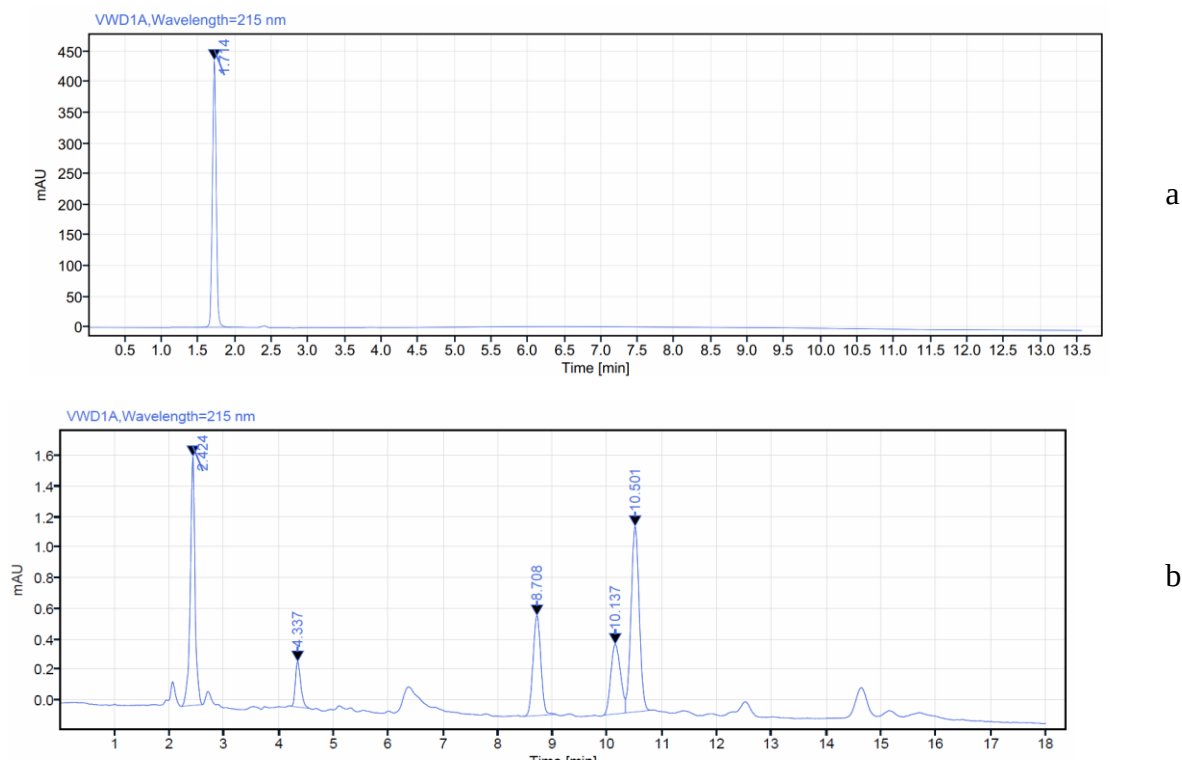


Figura 9 – Evidențierea prezenței eritromicinei în apele uzate: a – standard eritromicină, b – apă uzată



Figura 10 – Cromatograful HPLC Agilent Infinity II 1260

Monitorizarea temperaturii pentru sistemul format din reactoarele foto-chimic și sono-chimic a fost realizată cu un multiparametru Hanna HI5521-02 (fig. 3). 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 (fig. 11) 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.

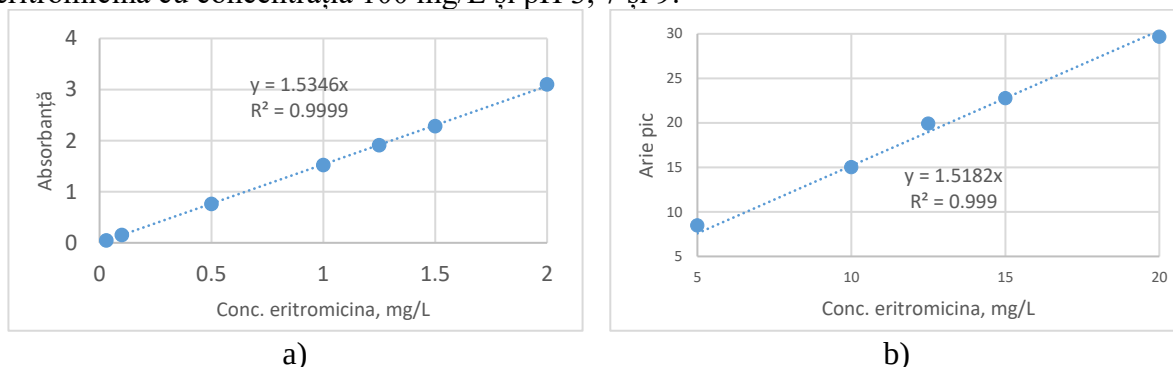


Figura 11 – Curba de calibrare obținută la pH=7 cu: a) spectrofotometrul photoLab® 7600 UV-VIS; b) cromatograful Agilent Infinity II

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 (fig. 12) și cromatograful Agilent Infinity II 1260 (fig. 10).



Figura 12 – Spectrofotometru PhotoLAB 7600 WTW

Rezultatele obținute pentru degradarea eritromicinei din apele contaminate cu antibiotice, primite de la colaboratori (cu pH ajustat la 3, 7, 9), sunt prezentate în fig. 13. Se poate observa că pH-ul neutru favorizează obținerea unui randament de îndepărtare mai bun într-un timp de reacție mai scurt.

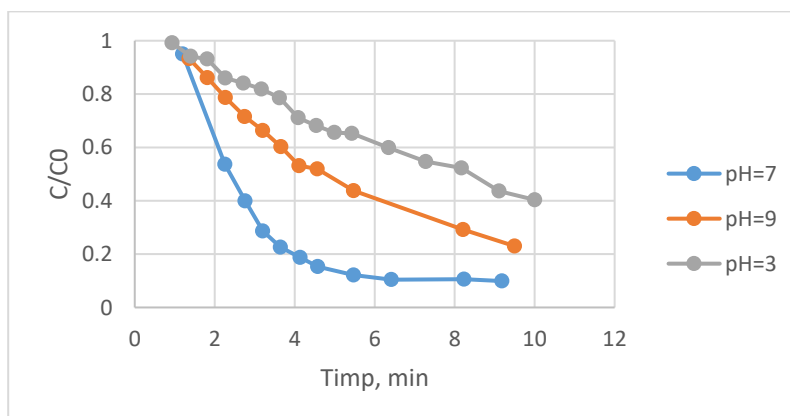


Figura 13 – Reducerea cantității de eritromicina, în funcție de pH

1.4.3. Leșie neagră (T3.2.3)

Industria celulozei și hârtie unul dintre 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 menit să modifice pH-ul sau concentrația vreunui alt component. Totuși, din cauza caracteristicilor soluțiilor de leșiei negre 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 (fig. 14). 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).

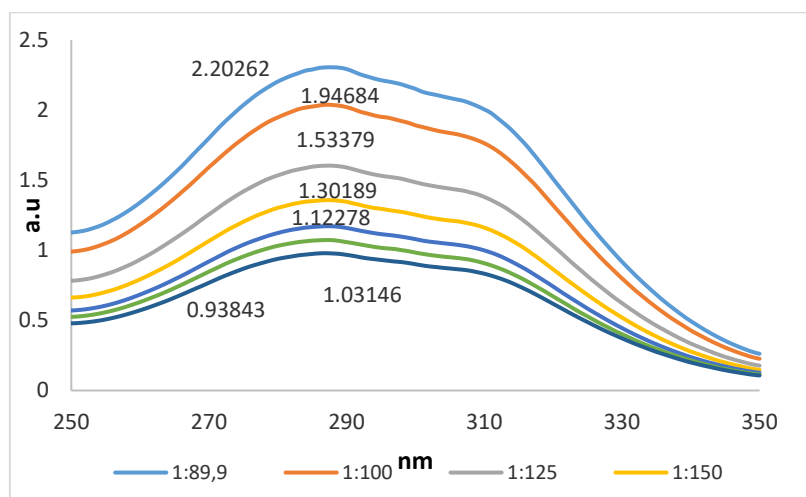


Figura 14 – Spectrele UV-VIS pentru diverse rapoarte de diluție ale leșiei negre

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 (fig. 15).

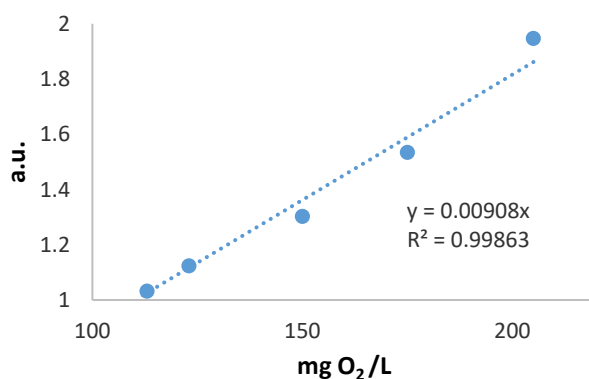


Figura 15 – Curba de etalonare dintre CCO și absorbanta corespunzătoare fiecărei diluții

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 fig. 16 sunt obținute prin variația a doi parametri, la valori constante ale celui de-al treilea parametru după cum urmează: i) fig. 16a – prezintă influența asupra gradului de decolorare a concentrației TiO_2 și a timpului de iradiere UV la intensitate constantă a radiației ; ii) fig. 16b – prezintă influența asupra gradului de decolorare a concentrației TiO_2 și a intensității radiației după 37.5 minute; și iii) fig. 16c – prezintă influența asupra gradului de decolorare a intensității radiației și a timpului de iradiere la 1,5 mg/L TiO_2 .

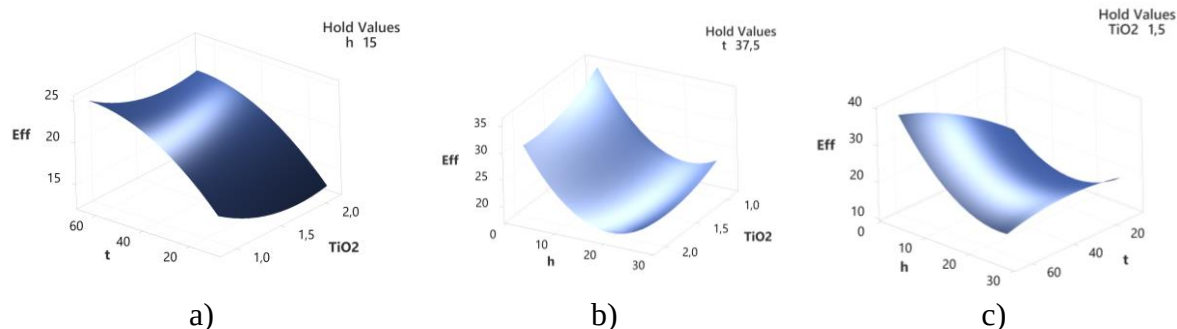


Figura 16 – Grafice 3D prezentând influența parametrilor asupra eficienței decolorării leșiei negre

1.4.4 Analiza posibilităților de transpunere la scară (scale-up)

1.4.4.1. 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 trebuie să nu depășească valorile optime.

Reactorul sonochimic. Funcționarea reactoarelor sonochimice 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 transducerele 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].

1.4.4.2. Analiza combinațiilor de reactoare

Asocierea reactorului chimic cu reactorul fotochimic sau cu cel sonochimic se poate realiza relativ simplu, mai ales dacă se folosesc reactivi caracteristici procedeelor 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 sonochimic, realizată în scopul atingerii sinergismului 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 totale este mai mare decât suma efectelor individuale. În fig. 17 sunt evidențiate rezultatele individuale și cele obținute prin asocierea reactoarelor UV și US.

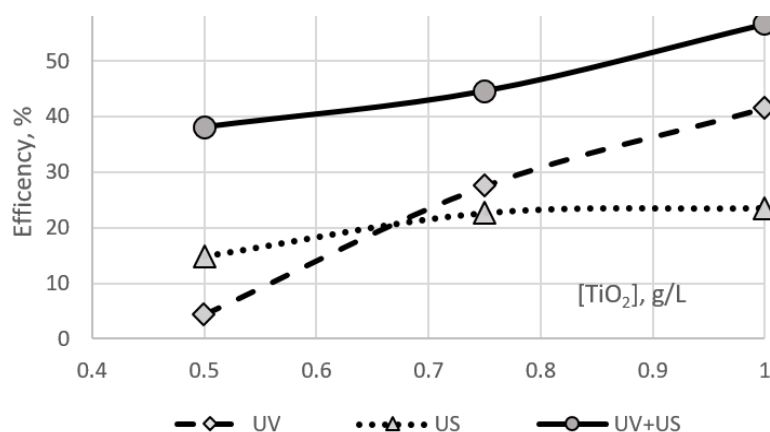


Figura 17 – Randamentul degradării albastrului de metilen în reactoarele US, UV și în reactorul combinat UV și US

Pentru a demonstra experimental posibilitatea atingerii sinergismului 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 sinergismul (tab. 5) au fost folosiți mai mulți indicatori [16-18].

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 (Tabel 5).

Tabelul 5. Sinergism

TiO_2 , g/L	Evidențierea efectului sinergic	Sinergism %	Index de sinergie
	$C_{AM_{UV+US}} > (C_{AM_{UV}} + C_{AM_{US}})$	$\%S = \frac{\%AM_{UV+US} - (\%AM_{US} + \%AM_{UV})}{(\%AM_{US} + \%AM_{UV})} \cdot 100$	$S = \frac{\%AM_{UV+US}}{\%AM_{UV} + \%AM_{US}}$
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, tulburi, 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.

1.5. 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 (fig. 18). Principalele elemente de automatizare sunt: electrovalvele, placa de achiziție, calculatorul de comanda, robinetele manuale, pompa de recirculare, senzorii (nivel, debit, pH, ion specifici, etc.).

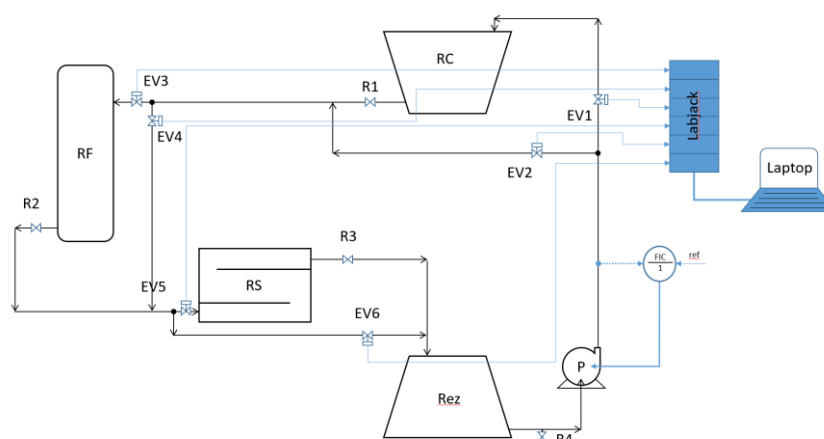


Figura 18 – Schema de automatizare a sistemului REM

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) 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 fig. 19, conform implementării concepute cu ajutorul programului LabView.

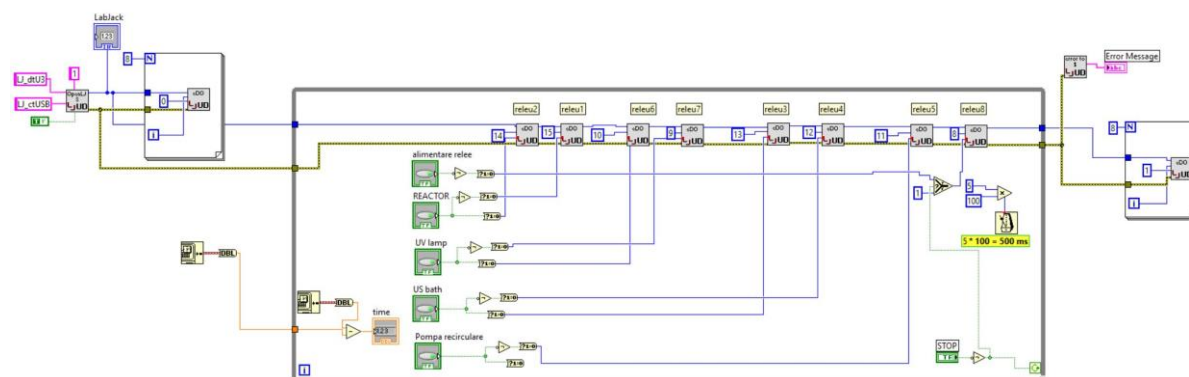


Figura 19 – Schema logică implementată în programul LabView

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 fig. 20.



Figura 20 – Interfața de comandă a automatizării REM

2. Realizare obiective

Toate obiectivele aferente etapei curente au fost îndeplinite iar lista livrabilelor realizate este prezentată în Tabel 6.

Tabelul 6. Centralizator livrabile

Denumire livrabil	Planificat	Grad de realizare (planificat/realizat)	Detalii
D2.4. Metodologie de optimizare	Metodologie de lucru	Îndeplinit(1/1)	Metodologia prezentată în secțiunea 1.1 , Activ 3.1
D3.1. Framework cu software si exemple ilustrative	Aplicație software	Îndeplinit(1/1)	Pe site (link)
D3.2. Plan de automatizare si control	Plan	Îndeplinit(1/1)	Plan prezentat în secțiunea 1.5 , Activ 3.4
D3.3. Raport cu analiza performantei sistemului	Raport	Îndeplinit(1/1)	Raportul științific și tehnic (document curent).
D1.3 Diseminare	4 conferințe internaționale 2 articole ISI de înaltă calitate 1 brevet	Îndeplinit (4/6; 2/3 - 1 publicat; 2 in proces de evaluare; 1/2)	6 manifestări științifice internaționale; 2 brevete trimise spre înregistrare (Tabelul 7) 3 articole ISI (1 în zona roșie și doua în zona galbenă) (Tabelul 8)

Tabelul 7. Participări conferințe și brevete

Nr. crt.	Conferința	Titlu	Autori
1	EUROINVENT, 15th European Exhibition of Creativity and Innovation, Iasi, Romania, 11-13 May 2023	Installation for Wastewater Treatment by Photo-Sono-Chemical Methods (link). Premiat cu medalia de aur.	GD Suditu, MT Nechita, AC Puițel, EN Drăgoi
2	12th International Conference On Environmental Engineering And Management (ICEEM 12), September 13 – 16, 2023, Iași, Romania	Modeling and optimization of the Rifaximin decolorization process using bacterial foraging optimization and grey worm optimization (link)	EN Dragoi, GD Suditu, MT Nechita
3	The 6th International Hybrid Conference “Water resources and wetlands” (WRW2023), September 13-17, 2023, Tulcea, Romania	Optimization of water decolorization processes (link)	EN Drăgoi, GD Suditu, AC Puițel, CD Balan, M Danu, MT Nechita
4	The 6th International Hybrid Conference “Water resources and wetlands” (WRW2023), September 13-17, 2023, Tulcea, Romania	Characterization of microplastic in water samples from natural receptors using thermal analysis (TGA-DSC) (link)	M Danu, CD Balan, AC Puițel, EN Drăgoi, GD Suditu, MT Nechita
5	“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	Searching for the synergistic effect in AOPs. Case study: sonophotocatalytic degradation of methylene blue by anatase nanopowder (link)	GD Suditu, AE Sava, EN Drăgoi, MT Nechita

6	The 22th International Scientific Conference „TEHNOMUS”, November 10th-11th, 2023 „Ștefan cel Mare” University of Suceava – Romania	Foto-decolorization of antibiotics contaminated wastewater (link)	EN Drăgoi, MT Nechita, AC Puițel, GD Suditu
7	Oficiul Roman pentru Drepturi de Autor (ORDA)	Metodologie de optimizare a procesului de decolorare a leșiei negre folosind algoritmi de inspirație biologică	EN Drăgoi, MT Nechita, GD Suditu, AC Puițel,
8	Oficiul Roman pentru Drepturi de Autor (ORDA)	Aplicație Excel pentru cuantificarea impactului asupra mediului	GD Suditu, BM Sluser

Tabelul 8. Publicații în extenso

Nr. crt.	Revista	Zona și FI	Titlul lucrării	Autorii
1	Water 15(16), 2911; https://doi.org/10.3390/w15162911	Q2, 3.4	Technological and Economic Optimization of Wheat Straw Black Liquor Decolorization by Activated Carbon (link)	GD Suditu, EN Dragoi, AC Puitel, MT Nechita
2	International Journal of Energy Research (under review)	Q1, 4.6	Simple anaerobic bioreactor for remote biogas production. Experimental analysis and neuro-evolution modeling	F Ahmadi, MT Samadi, K Godini, S Moradi, EN Dragoi, GD Suditu
3	Processes (under review)	Q2, 3.5	Residence Time Distribution: Literature Survey, Functions, Mathematical Modeling, and Case Study – Diagnosis for a Photochemical Reactor	MT Nechita, GD Suditu, AC Puițel, EN Drăgoi

3. 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.

4. Rezumat executiv al activităților realizate în etapa III

Etapa 3 a proiectului de cercetare „Modelare și optimizare bazată pe inteligența artificială aplicată unui sistem hibrid dezvoltat prin simbioza unor metode de tratare a apelor uzate” a fost axată pe optimizarea și testarea funcționării sistemului REM pentru cazuri reale folosind ape uzate provenite din diferite surse.

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. Totodată, 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 demonstrate condițiile de apariție a sinergismului. Totodată, sistemul REM a fost îmbunătățit prin realizarea unui plan de automatizare și au fost montate componente care să permită acest lucru.

În Tabelul 9 sunt centralizați algoritmi, procedeele și metodele aplicate și modalitățile prin care au fost valorificate rezultate obținute. Indicatorii de diseminare (propus/realizat) sunt următorii: participări conferințe internaționale (4/7), articole ISI de înaltă calitate (2/3), propuneri brevete (1/2). Au fost realizate toate activitățile prevăzute în planul de realizare pentru Etapa III și obiectivele propuse au fost îndeplinite 100 %.

Tabelul 9. Diseminarea rezultatelor corespunzătoare etapei III (2023)

Activitate	Metode utilizate	Observații	Valorificarea rezultatelor	
			Participări conferințe	Articole în extenso
<u>T2.4. Optimizări</u>	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
<u>T3.1. Validări</u>	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 metrice statistice.		
<u>T3.2. Testare pe cazuri reale</u>	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.		
<u>T3.3. Automatizare</u>	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		

Director de proiect,

Sl. dr. ing. Dragoi Elena Niculina