

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 27 septembrie 2013 la ora 12. în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"METODE DE ÎNVĂȚARE AUTOMATĂ DESTINATE CLASIFICĂRII DE PARAMETRI DIN PROCESE ALE INDUSTRIEI CHIMICE"

Elaborată de domnul ing. **Suditu Gabriel Dan**
în vederea conferirii titlului științific de doctor.

COMISIA DE DOCTORAT ESTE ALCĂTUITĂ DIN:

- | | |
|---|------------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. DAN CAȘCAVAL
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | președinte comisie |
| 2. Prof.univ.dr.ing. SILVIA CURTEANU
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Conf.univ.dr.ing. IONEL HUMELNICU
Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iași | referent oficial |
| 4. Conf.univ.dr.ing. FLORIN LEON
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | referent oficial |
| 5. C.P.I dr. MARIA CAZACU
Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași | referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

Prof.univ.dr.ing. **ION GHEURMA**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagi

CUPRINS

1. Introducere	3
1.1. Obiectivele tezei	3
1.2. Structura tezei	4
3.1. Modelare cu rețele neuronale	7
3.1.1. Modelarea eficienței procesului de îndepărtare a ionilor de metale grele prin adsorbția pe turbă.....	7
3.1.1.1. Aspecte generale.....	7
3.1.1.2. Descrierea procesului.....	8
3.1.1.3. Modelarea cu rețele neuronale a procesului de sorbție	8
3.1.1.4. Rezultate și discuții	10
3.1.2. Modelarea transmitanței în procesul de fotocataliză a colorantului RB5	14
3.1.2.1. Partea experimentală	15
3.1.2.2. Procesarea datelor experimentale.....	16
3.1.2.3. Modelare cu rețele neuronale.....	17
3.2. Modelarea proceselor cu date lipsă sau incomplete	19
3.2.1. Descrierea procesului de coroziune a aliajelor pe bază de titan	19
3.2.2. Modelare bazată pe rețele neuronale	19
3.2.2.1. Abordări similare din literatură pentru aliaje pe bază de titan	19
3.2.2.2. Metodologie de modelare bazată pe rețele neuronale	19
3.2.2.3. Rezultatele modelării neuronale	20
3.2.3. Modelul de regresie.....	22
3.2.3.1. Metodologia de modelare	22
3.2.3.2. Rezultate furnizate de modelul de regresie	23
4. Clasificarea proceselor din ingineria chimică.....	23
4.1. Clasificare cu rețele neuronale.....	23
4.1.1. Clasificarea parametrilor unui proces de sorbție a metalelor grele pe turbă	23
4.1.2. Clasificarea parametrilor de intrare a unui proces de degradare fotocatalitică	25
4.1.3. Clasificarea instanțelor pentru un proces de eliminare a poluanților gazoși	26
4.1.4. Clasificarea instanțelor procesului de coroziune a aliajelor pe bază de titan	27
4.2. Clasificare cu algoritmi specializați.....	28
4.2.1. Eliminarea ionilor de metale grele prin sorbție pe turbă	29
4.2.1.1. Utilizarea clasificatorului NNGE.....	29
4.2.1.2. Clasificatorul Random Tree - RT.....	30
4.2.1.3. Clasificatorul meta.Decorate - mD.....	31
4.2.1.4. Clasificatorul PART.....	31
4.2.1.5. Clasificatorul Best-First Decision Tree - BFTree.....	32
4.2.1.6. Clasificatorul J48 pruned tree	32
4.2.1.7. Compararea rezultatelor furnizate de clasificatorii utilizați	33
4.2.2. Degradarea fotocatalitică a RB5	34
4.2.2.1. Clasificatorul trees.M5P.....	34
4.2.2.2. Clasificatorul meta.Bagging.....	34
4.2.2.3. Clasificatorul meta.RegressionByDiscretization	35
5. Tehnici neuro-evolutive utilizate în optimizare	35
5.1. Optimizare cu algoritmi genetici	35
5.1.1. Optimizarea procesului de fotocataliză a unei soluții de colorant RB5	36
5.1.1.1. Strategia de optimizare	36
5.1.1.2. Rezultatele optimizării	36
5.1.2. Optimizarea procesului de eliminare a metalelor grele din apele uzate.....	36
5.1.2.1. Strategia de modelare și optimizare	37
5.1.2.2. Rezultatele modelării și optimizării	37
5.2. Optimizarea rețelelor neuronale cu algoritmul evoluție diferențială	38
5.2.1. Utilizarea DE în studiul procesului de depoluare a unor fluxuri gazoase ce conțin COV	38
5.2.2. Descrierea procesului de înlăturare a unor compuși volatili	39
5.2.3. Metodologie de optimizare și modelare	39
5.2.4. Rezultate ale modelării	40
5.2.4.1. Modelarea cu rețele neuronale.....	40
5.2.4.2. Comparații cu modelarea clasică.....	41
5.3. Optimizarea modelelor neuronale folosind Sisteme Imune Artificiale	42
5.3.1. Dezvoltarea metodologiei SC-RNA	43
5.3.2. Rezultatele simulării	43
5.4. Optimizare bazată pe metodologia suprafeței de răspuns	44
5.4.1. Optimizarea procesului de decolorare fotocatalitică unui efluent ce conține RB5.....	44
5.4.2. Metodologia de optimizare multivariabilă a experimentelor	44
6. Concluzii generale.....	46
6.1. Concluzii referitoare la obiectivele rezolvate în teză	46
6.2. Aspecte originale	49
6.3. Direcții de continuare a cercetărilor	50
7. Bibliografie selectivă	50
Publicații ce vizează obiective rezolvate în teză.....	52

1. Introducere

Inteligența artificială, unul din domeniile cu cea mai spectaculoasă dezvoltare, în special prin diversitatea aplicațiilor în care sunt folosite tehnicile sale, furnizează instrumente eficiente pentru modelarea și optimizarea proceselor chimice, cele mai utilizate fiind rețelele neuronale și algoritmi genetici.

Calculul bazat pe **rețele neuronale artificiale** este unul din domeniile inteligenței artificiale cu cea mai rapidă dezvoltare datorită abilității rețelelor de a memora diferite tipuri de relații. Rețelele neuronale s-au dovedit capabile a aproxima orice funcție neliniară continuă, fiind astfel aplicate modelării sistemelor complexe, neliniare.

Algoritmii evolutivi reprezintă metode eficiente de optimizare globală care folosesc modelul computațional al selecției naturale, bazându-se pe principiile eredității (reproducere, mutație și recombinare) și a supraviețuirii celui mai adaptat individ. Soluțiile candidat ale unei probleme de optimizare joacă rolul indivizilor dintr-o populație, iar funcțiile de fitness determină mediul în care “trăiesc” soluțiile.

Complexitatea sistemelor din ingineria chimică, precum și faptul că numeroase mecanisme de reacție nu sunt complet elucidate, determină dificultățile **proceselor de modelare și optimizare**. Majoritatea abordărilor clasice se bazează pe legile chimice și fizice ce guvernează procesele, acestea fiind dificil de cuantificat prin formalismul matematic ce reprezintă modele aplicate la nivel macroscopic sau molecular. Dificultăților de obținere a modelelor li se adaugă dificultăți de rezolvare, în majoritatea cazurilor modelele fiind reprezentate de ecuații diferențiale neliniare. Comparativ cu alte domenii ingineresti, optimizarea proceselor din industria chimică ridică probleme deosebite legate de modelul, metoda de rezolvare și de natura multi-obiectiv a aplicațiilor. În consecință, implementarea metodelor clasice de modelare și optimizare necesită software specializat, adesea dificil de manevrat și care implică costuri ridicate. În plus, nu este totdeauna garantată eficiența metodei și acuratețea rezultatelor.

În aceste condiții, apare evidentă necesitatea utilizării unor noi abordări bazate pe resursele computaționale (hard și soft) de ultimă generație. Rețelele neuronale s-au dovedit a fi alternative utile și eficiente în modelarea proceselor chimice, iar algoritmi de inspirație biologică sunt optimizatori puternici și flexibili, recomandați pentru optimizarea multi-obiectiv. Dezvoltarea unor configurații hibride soft-computing care să beneficieze de performanțe îmbunătățite determinate de componentele individuale reprezintă avantaje suplimentare ale sistemelor din ingineria chimică și protecția mediului.

1.1. Obiectivele tezei

Lucrarea „**Metode de învățare automată destinate clasificării de parametri din procese ale industriei chimice**” are ca temă principală utilizarea unor instrumente ale inteligenței artificiale, în

particular rețele neuronale, algoritmi evolutivi și algoritmi de clasificare, pentru modelarea și optimizarea unor procese selectate din ingineria chimică și protecția mediului. În cadrul modelării, se diferențiază ca direcție tematică clasificarea proceselor pe baza unor criterii practice de interes, iar scopul principal al metodologiilor de optimizare este optimizarea instrumentelor folosite drept clasificatori.

Obiectivele principale ale tezei sunt:

- ✚ Elaborarea unor *metodologii de modelare și optimizare eficiente și flexibile*, create într-o formă cât mai generală, astfel încât să poată fi adaptate diferitelor procese și sisteme.
- ✚ Utilizarea *diferitelor tipuri de rețele neuronale*, feed-forward și recurente, în *diferite tipuri de aplicații*: modelare directă, modelare inversă, clasificare.
- ✚ Dezvoltarea modelelor neuronale prin diferite metode, începând cu metoda încercărilor succesive și continuând cu diferite variante ale unor algoritmi evolutivi.
- ✚ Implementarea unor *metode destinate îmbunătățirii performanțelor rețelelor neuronale*.
- ✚ Testarea *diferiților algoritmi de clasificare* și evaluarea comparativă a rezultatelor acestora, în corelație cu procesele considerate drept studii de caz.
- ✚ Elaborarea unor *proceduri neuro-evolutive* bazate pe funcționarea eficientă a rețelelor neuronale în combinație cu algoritmi de inspirație biologică.
- ✚ Dezvoltarea unor *metodologii de optimizare uni și multi-obiectiv*, folosind instrumente soft-computing (rețele neuronale, algoritmi evolutivi, algoritmi imunologici).
- ✚ Utilizarea de *software specializat* pentru implementarea tehnicilor bazate pe instrumente ale inteligenței artificiale (*NeuroSolutions, Weka, Matlab*).
- ✚ Utilizarea unor *metodologii convenționale de modelare și optimizare*, comparativ cu tehnicile inteligenței artificiale.
- ✚ Asocierea strategiilor de modelare și optimizare cu *diferite procese din domeniul ingineriei chimice*, în vederea simulării unor caracteristici de proces sau proprietăți ale produselor obținute.

1.2. Structura tezei

Teza este organizată pe trei direcții principale: **modelarea, clasificarea și optimizarea** unor modele și procese. În cadrul fiecărei secțiuni sunt aplicate și discutate comparativ *diferite metode, tipuri de aplicații și studii de caz* reprezentate de procese selectate din domeniul ingineriei chimice și al protecției mediului.

Principalele instrumente abordate sunt reprezentate de **rețele neuronale, algoritmi de clasificare și algoritmi de inspirație biologică**.

Un aspect esențial al prezentei lucrării îl reprezintă aplicarea și adaptarea metodologiilor

neuro-evolutive diferitelor procese din ingineria chimică și protecția mediului:

-  sorbția metalelor grele din apele uzate folosind turbă;
-  evaluarea rezistenței la coroziune a unor aliaje pe bază de titan;
-  îndepărtarea colorantului RB5 din ape uzate folosind fotocataliza;
-  adsorbția unor compuși organici volatili din aer pe diferite materiale polimerice și pe cărbune activ.

O parte din aceste procese au fost abordate cu instrumente diferite, iar rezultatele obținute au fost comparate, atât din punct de vedere al preciziei, cât și al accesibilității metodei.

Figura 1.1 prezintă schematic problematica abordată în lucrare.

Din punct de vedere structural, teza este constituită din 7 capitole dintre care capitolul 1 reprezintă introducerea, capitolul 2 cuprinde aspecte privind fundamentele teoretice și realizările relevante în domeniu, iar următoarele (capitolele 3 - 6) contribuția propriu-zisă a tezei. Fiecare capitol se încheie cu o secțiune de concluzii, iar capitolul 6 cuprinde concluziile generale. Ultimul capitol prezintă bibliografia studiată pentru realizarea tezei.

Lucrarea conține o serie de scheme ce sintetizează în format grafic subiectele abordate și principalele rezultate obținute, astfel încât este ușor de urmărit modul de organizare a problemelor tratate (considerând concluziile parțiale, concluziile finale și schemele).

Rezultatele obținute în această teză, desfășurată pe parcursul a 215 de pagini, au fost sistematizate cu ajutorul a 98 figuri și grafice și 52 tabele. Rezumatul a păstrat numerotarea folosită în documentul original. La sfârșit sunt prezentate alfabetic cele 368 de referințe parcurse, acestea fiind reprezentate de articolele, cărțile consultate și de lucrările proprii (derivate din conținutul prezentei teze), publicate sau în curs de apariție (**5 articole ISI publicate** și 3 articole trimise spre publicare în reviste cotate ISI).

Vreau să mulțumesc dascălilor, colegilor și tuturor celor care m-au susținut și încurajat în munca mea și s-au dovedit plini de înțelegere în momentele dificile pe care le-am parcurs până la finalizarea lucrării.

Consider cuvintele insuficiente pentru a le arata toată considerația mea celor care m-au sprijinit și, din acest motiv, las întreaga muncă pe care am adunat-o în aceste pagini să le fie mulțumire adusă din tot sufletul.

*Cu alese mulțumiri,
Autorul*

METODĂ IA	TIP INSTRUMENT	TIP APLICAȚIE	STUDIU DE CAZ
Rețele neuronale	MNN	Modelare	1. Eliminarea metalelor grele din ape uzate folosind adsorbția pe turbă
	GFF	Modelare	2. Evaluarea rezistenței la coroziune a unor aliaje pe bază de titan
	MLP	Modelare directă	2. Evaluarea rezistenței la coroziune a unor aliaje pe bază de titan
		Modelare inversă	1. Eliminarea metalelor grele din ape uzate folosind adsorbția pe turbă
		Clasificare	1. Eliminarea metalelor grele din ape uzate folosind adsorbția pe turbă
			2. Evaluarea rezistenței la coroziune a unor aliaje pe bază de titan
Algoritmi de clasificare	RANDOM TREE	Clasificare	1. Eliminarea metalelor grele din ape uzate folosind adsorbția pe turbă
	meta. Decorate		
	NNGE		
	PART		
	BFTree		
	J48		
	TREE M5P	Clasificare	3. Îndepărtarea colorantului RB5 din ape uzate folosind fotocataliza
	BAGGING		
	Regression By Discretization		
Algoritmi evolutivi	AG	Optimizare proces	3. Îndepărtarea colorantului RB5 din ape uzate folosind fotocataliza
	DE	Optimizare model	4. Adsorbție compuși organici volatili pe materiale polimerice sau cărbune
	AIS	Optimizare model	1. Eliminarea metalelor grele din ape uzate folosind adsorbția pe turbă

Figura 1.1. Structura tezei

3. Modelarea proceselor din ingineria chimică

3.1. Modelare cu rețele neuronale

În general, pentru probleme din lumea reală, sunt disponibile modele fenomenologice și empirice. Alegerea uneia dintre aceste două categorii este legată, în principal, de problemele abordate, cunoștințele disponibile, scopul simulării, ambele tipuri având avantaje și dezavantaje.

3.1.1. Modelarea eficienței procesului de îndepărtare a ionilor de metale grele prin adsorbția pe turbă

3.1.1.1. Aspecte generale

Pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate industriale, în literatura de specialitate sunt descrise numeroase metode, cum ar fi: precipitarea chimică, flotația, schimbul ionic, procese de membrană, tehnici electrochimice etc. Eficiența scăzută, mai ales în cazul concentrațiilor mici de metale grele, presupune utilizarea unor reactivi chimici scumpi, precum și dificultăți legate de eliminarea deșeurilor secundare. Acestea sunt principalele dezavantaje ale metodelor convenționale folosite pentru îndepărtarea metalelor din ape uzate [Febrianto ș.a., 2009].

Reținerea poluanților pe adsorbenți solizi este considerată o metodă mult mai bună, care poate fi utilizată eficient pentru îndepărtarea metalelor grele din apele uzate industriale, datorită simplității și eficienței ridicate. Pentru aceasta este necesară utilizarea unor adsorbenți ieftini și eficienți. Astfel, materialele naturale disponibile în cantități mari sau deșeurile provenite din agricultură sau industrie, denumite generic adsorbenți „low-cost”, s-au dovedit a fi adecvate acestui scop. Turba este un exemplu de astfel de sorbent.

Simularea bazată pe rețele neuronale artificiale nu necesită cunoștințe despre proces (mecanism), modelele dezvoltate fiind de tip „cutie neagră”, deci folosesc numai seturi de date intrare-ieșire. Metoda poate lua în considerare simultan mai mulți parametri experimentali care afectează procesul de adsorbție a ionilor metalici, reducând astfel semnificativ timpul de lucru și numărul de experimente necesare pentru realizarea unui studiu complet de adsorbție. În plus, metoda de simulare este sensibilă la influența pe care un anumit parametru experimental o are asupra procesului de adsorbție, permițând luarea în considerare a particularităților unui sistem dat.

Abordarea din această secțiune se referă la *procesul de biosorbție a metalelor grele din ape uzate*, folosind ca *biosorbent turbă*. A fost studiată prin simulare influența unor parametri de operare (natura metalului, doza de sorbent, pH-ul, temperatura, concentrația inițială a ionului metalic, timpul de contact) asupra cantității de ioni metalici reținuți pe unitatea de masă de sorbent. S-a lucrat cu o serie formată din cinci metale: plumb, mercur, cadmiu, nichel și cobalt, cuantificarea naturii metalului făcându-se prin electronegativitate.

Noutatea acestui studiu constă, pe de o parte, în faptul că pentru eliminarea ionilor metalici

din soluții apoase s-a utilizat un biosorbent disponibil la scară largă în regiunea noastră – turba românească de la Poiana Stampei, iar pe de altă parte că s-au folosit rețelele neuronale pentru predicția randamentului de eliminare a poluantului în condiții diferite față de cele realizate practic. S-a utilizat o bază de date de dimensiuni considerabile (931 de date), obținând-se, după o modelare neuronală condusă sistematic, erori de predicție sub 5%.

3.1.1.2. Descrierea procesului

Prin studiul experimental al eliminării metalelor din apele uzate cu ajutorul turbei s-a obținut o bază de date cu 931 de valori ce cuprinde cinci serii de date, corespunzătoare celor cinci ioni metalici analizați: cadmiu, cobalt, nichel, mercur și cupru. O serie de date cuprinde rezultatele determinărilor făcute pentru stabilirea condițiilor optime de adsorbție a ionului respectiv, incluzând evaluarea influenței parametrilor procesului asupra eficienței reținerii ionilor metalici pe turbă.

Parametrii analizați și limitele lor de variație au fost:

- tipul metalului, cuantificat prin electronegativitate; având în vedere natura acestui parametru, intervalul de variație conține doar cinci valori și anume 1.69 pentru Cd, 1.88 pentru Co, 1.91 - Ni, 2 - Hg și 2.33 - Cu;
- doza de sorbent: 3.06 – 40.03 g turbă·L⁻¹;
- pH-ul soluției inițiale: 1.75 – 6;
- temperatura soluției: 6 – 64.53 °C;
- concentrația inițială a soluției ionilor metalici: 0.38 – 519.36 mg·L⁻¹;
- timpul de contact, 0 – 24 ore.

3.1.1.3. Modelarea cu rețele neuronale a procesului de sorbție

Complexitatea procesului de adsorbție pe turbă (mecanism necunoscut încă în totalitate) a determinat aplicarea modelării neuronale pentru predicția capacității de adsorbție în funcție de natura metalului poluant și a altor condiții de reacție. Cuantificarea metalului a fost făcută prin intermediul electronegativității Pauling. Alegerea rețelelor neuronale s-a făcut având în vedere complexitatea și precizia modelului, interesul fiind orientat spre rețele neuronale simple, cu timp de antrenare rezonabil și capacitate de generalizare semnificativă. Timpul de antrenare scurt este o cerință a utilizării on-line a unui model neuronal; altfel, aceasta operație de învățare se realizează o singură dată, iar modelul obținut se poate utiliza ori de câte ori sunt necesare predicții. Capacitatea de generalizare este un deziderat legat de obținerea de rezultate precise, care să conducă la predicții credibile, capabile să înlocuiască experimentele consumatoare de timp, energie și materiale.

În prezentul studiu s-au realizat două tipuri de modelări:

- 1. Modelarea neuronală directă**, având drept scop obținerea unor rețele neuronale care să

realizeze predicții ale randamentului de îndepărtare a ionilor metalici din apele uzate funcție de condițiile de lucru. În acest caz, se disting două moduri de lucru:

a) folosind datele experimentale corespunzătoare fiecărui metal, deci dezvoltând modele neuronale separate pentru fiecare metal (Cd, Co, Hg, Ni, Pb) și

b) utilizând întreaga bază de date, pentru toate metalele considerate, caz în care modelul poate fi utilizat pentru orice tip de metal sau combinații de metale aflate în apele uzate.

Utilizarea unuia dintre modele, respectiv a uneia dintre cele două variante de modelare, este determinată de considerente practice: compoziția apei și aplicația în care va fi integrat modelul.

2. Modelarea neuronală inversă, prin care s-a urmărit rezolvarea următoarelor probleme:

a) determinarea valorilor dozei de sorbent și a temperaturii soluției care conduc la un grad ridicat de îndepărtarea a ionilor metalici din apele uzate și

b) stabilirea tipului de ion metalic (pe bază de electronegativitate) și a temperaturii de operare pentru eliminarea maximă a poluantului.

Ca mărimi de intrare pentru rețelele neuronale s-au stabilit: doza de sorbent, pH-ul inițial, temperatura soluției, concentrația inițială și timpul de contact (cazul **1a**), iar mărimea de ieșire considerată a fost cantitatea de ion metalic reținută pe unitatea de masă de sorbent. Pentru cazul **1b** a fost adăugată ca mărime de intrare electronegativitatea după Pauling, pe baza căreia se identifică tipul de metal. Observațiile experimentale au recomandat acești parametri ca fiind semnificativi pentru adsorbția metalului poluant pe turbă.

În cazul modelării inverse, parametrii de ieșire sunt reprezentați de parametrii pentru care se caută valorile optime ce conduc la eficiență ridicată (impusă): doza de sorbent și temperatura de lucru (**2a**) și, respectiv, electronegativitatea și temperatura (**2b**). La intrare se află eficiența procesului și toate celelalte condiții de lucru identificate ca fiind importante pentru proces.

Datele experimentale (total 931) au fost împărțite în date de antrenare (85%), destinate dezvoltării modelului neuronal și validare (15%), pentru verificarea capacității de generalizare a modelului care condiționează utilizarea practică a acestuia.

Au fost testate două tipuri de rețele neuronale de tip feed-forward: *perceptron multistrat* (MLP) și *rețele neuronale modulare* (MNN). O rețea de tip MLP constă din mai multe straturi de neuroni, într-un graf orientat, cu fiecare strat complet conectat la următorul. Cu excepția nodurilor de intrare, fiecare neuron (element de prelucrare) are atașată o funcție de activare neliniară. Principalul avantaj al acestui tip de rețea constă în faptul că este ușor de utilizat și că poate aproxima orice dependență intrare/ieșire. Dezavantajul principal este reprezentat de instruirea înceată și faptul că este necesar un număr mare de date de antrenare.

Determinarea celei mai bune rețele neuronale s-a făcut printr-o metodă bazată pe încercare și eroare. Astfel, s-a urmărit stabilirea tipului de rețea (MLP sau MNN), a numărului de straturi ascunse și a numărului de neuroni dintr-un strat, având drept criteriu de alegere a celei mai bune rețele parametrul

eroare medie pătratică (MSE). Paralel, s-au urmărit și corelația datelor experimentale cu cele furnizate de rețea (r) și eroarea relativă procentuală (E_r). Deși s-a aplicat o metodă bazată pe încercări succesive, căutarea a fost condusă sistematic, având în vedere complexitatea modelului și acuratețea rezultatelor.

3.1.1.4. Rezultate și discuții

Se consideră mai întâi modelarea **1a**, respectiv modelarea directă realizată pentru îndepărtarea unui anumit metal precizat. Ca mărimi de intrare pentru modelele neuronale s-au stabilit: doza de sorbent, pH-ul inițial, temperatura soluției, concentrația inițială și timpul de contact, iar mărimea de ieșire considerată a fost cantitatea de ion metalic reținut pe unitatea de masă de sorbent. Prin urmare au fost testate rețele neuronale feed-forward, cu unul sau două straturi ascunse, MLP(5:x:y:1), în care numărul de neuroni de intrare corespunde celor 5 mărimi alese, x și y reprezintă numărul de neuroni din straturile ascunse (pot fi unul – x – sau două – x, y – straturi intermediare), iar 1 corespunde numărului de ieșiri considerate, respectiv eficienței procesului de îndepărtare a ionilor de metal greu din apele uzate.

Pentru fiecare metal au fost selectate câte două rețele, cu unul și, respectiv, două straturi. Ca regulă de învățare s-a folosit metoda momentului, iar funcția de activare a fost TanhAxon.

Stabilirea numărului minim de epoci s-a făcut cu metoda crossover, încercând să se obțină un timp cât mai scurt de antrenare, în condițiile realizării unei performanțe satisfăcătoare. Metoda a fost aplicată pentru fiecare metal (fiecare serie de date), iar figurile 3.3 – 3.7 prezintă variația MSE funcție de numărul de epoci pentru toate cele cinci metale studiate.

Tabelul 3.1. Performanțele la antrenare ale rețelelor neuronale de tip MLP dezvoltate pentru predicția cantității de metal reținută pe turbă (modelare **1a**)

Metal	Tip rețea	MSE	r	E_r %
Cd	MLP(5:10:1)	0.00009	0.9998	4.49
	MLP(5:9:3:1)	0.000069	0.9999	3.14
Co	MLP(5:30:1)	0.000288	0.9992	1.93
	MLP(5:21:7:1)	0.000216	0.9994	1.74
Hg	MLP(5:20:1)	0.001723	0.9962	3.32
	MLP(5:18:6:1)	0.03978	0.9911	3.73
Ni	MLP(5:10:1)	0.000183	0.9995	1.49
	MLP(5:9:3:1)	0.000221	0.9994	1.70
Pb	MLP(5:25:1)	0.000324	0.9995	4.35
	MLP(5:30:10:1)	0.000069	0.9999	2.07

Valorile obținute în punctele de over-training [Leardi, 2003] (marcate prin punctele de culoare neagră în figurile 3.3 – 3.7) sunt următoarele: Cd – 2900 epoci; Ni – 8000 epoci; Pb – 9000 epoci; Co – 6800 epoci; Hg – 7500 epoci.

Din punct de vedere al antrenării se observă că numărul de epoci ales corespunde minimului curbei, după acest punct eroarea la antrenare începând să crească. În ceea ce privește validarea, după

punctul de over-training, MSE încă continuă să scadă. Dacă antrenarea s-ar prelungi, câștigul în micșorarea erorii la validare ar fi relativ mic și s-ar face în dauna timpului de antrenare care ar crește considerabil (de la 10 până la 30 ori, funcție de metal).

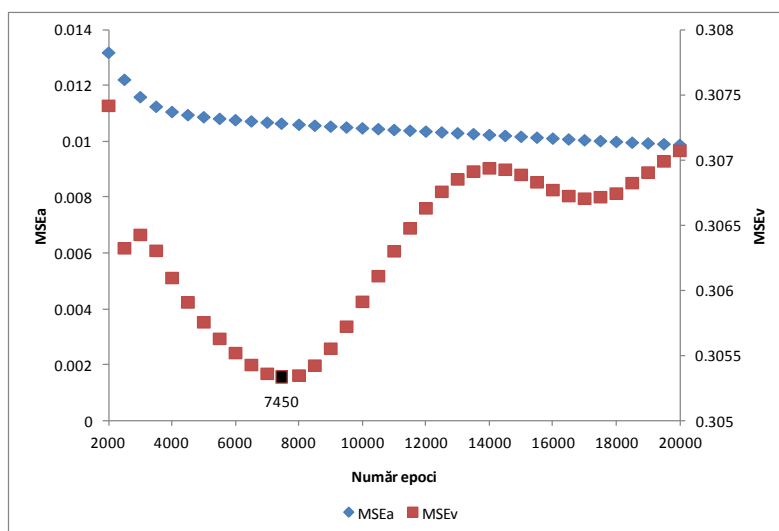


Figura 3.5. Variația MSE cu numărul de epoci pentru mercur, în fazele de antrenare și validare, obținută cu o rețea cu un strat ascuns de neuroni

De exemplu, pentru Cd, eroarea medie la validarea datelor cu rețeaua antrenată 100000 de epoci este 5.45 %, iar în cazul validării cu rețeaua antrenată 2900 de epoci este de 5.62 %. Acest lucru este vizibil și în exemplul din figura 3.8 (pentru Cd), în care este reprezentată corelația între datele experimentale și predicția modelului, în condițiile în care modelul MLP(5:10:1) a fost antrenat 100000 epoci sau 2900 epoci. Performantele ușor îmbunătățite nu justifică prelungirea antrenării peste 2900 epoci.

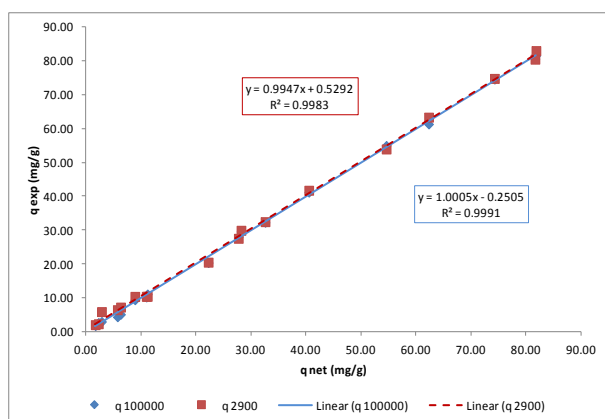


Figura 3.8. Rezultate obținute la validare pentru cadmiu în condițiile antrenării 100000 epoci și 2900 epoci

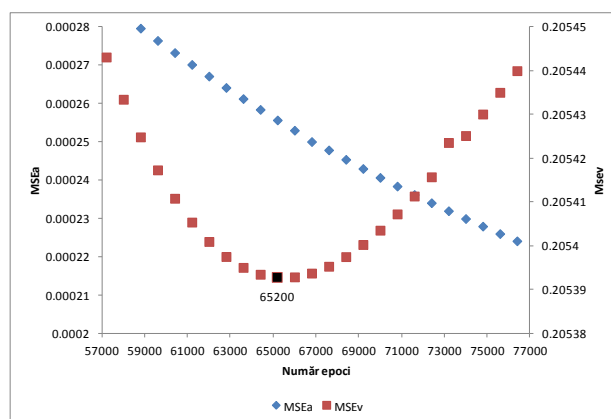


Figura 3.14. Variația MSE cu numărul de epoci pentru cobalt, în fazele de antrenare și validare, obținută cu o rețea cu două straturi ascunse

Pentru celelalte patru metale, comparațiile dintre valorile obținute prin antrenarea timp de 100000 de epoci și numărul de epoci corespunzător, rezultat din figurile 3.4 – 3.7, sunt prezentate în figurile 3.9 -3.12. Se observă clar că prelungirea timpului de antrenare până la 100000 de epoci nu este justificată în nici unul din cazuri, creșterea abaterii medii pătratice fiind de 0.08 % pentru Co, 0.38 %

pentru Hg, 0.09 % pentru Ni și 0.23 % pentru Pb.

Similar s-a procedat și în cazul rețelelor neuronale cu două straturi pentru stabilirea timpului de antrenare. Astfel, pentru cazurile cadmiului și cobaltului, de exemplu, au fost obținute următoarele valori: cadmiu – 15000 de epoci și cobalt – 62500 epoci de antrenare.

În cazul modelării **1b**, s-au luat în considerare datele reunite de la toate metalele studiate. Pe lângă cele 5 intrări menționate în cazul anterior, pentru diferențierea tipului de metal, s-a utilizat și electronegativitatea Pauling.

Pentru rețelele de tip MLP, metoda de învățare Momentum s-a dovedit mai eficientă. Încercările făcute pentru rețelele MLP cu un strat ascuns sunt vizualizate în figura 3.17.

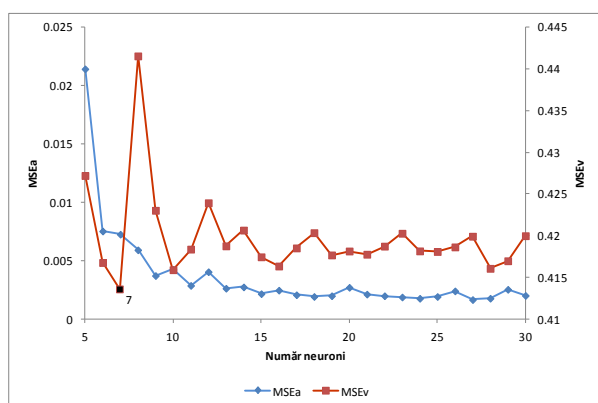


Figura 3.17. Determinarea numărului de neuroni pentru o rețea MLP cu un singur strat, folosind regula de învățare Momentum

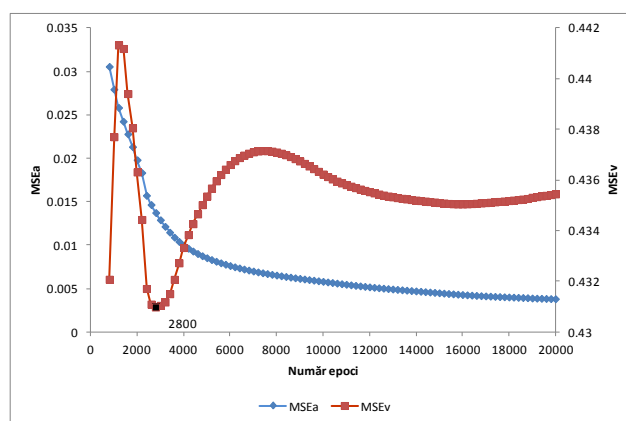


Figura 3.18. Determinarea numărului de epoci de antrenare pentru o rețea MLP cu un singur strat, cu 15 neuroni, folosind regula de învățare Momentum

De aici se observă ca variante posibile 7, 10, 15 sau 16 neuroni intermediari, aceștia conducând la erori minime la antrenare și validare. Analizând atât valorile MSEv (MSE la validare) cât și r și E_r %, pentru aceste situații s-a observat că cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul rețelei cu 15 neuroni. Pentru toate cazurile s-a testat și variația MSE cu numărul de epoci, rezultatul pentru 15 neuroni fiind prezentat în figura 3.18.

Cei mai buni timpi de antrenare corespund valorilor de 2800 epoci pentru 15 neuroni intermediari și 14500 de epoci pentru 7 neuroni intermediari. Rezultatele obținute în faza de validare au determinat alegerea, ca variantă aproape optimă, a rețelei cu 15 neuroni, care a avut următoarele caracteristici: $MSE = 0.4175$, $r = 0.9978$, $E_r = 10.37$ %.

Folosind același procedeu (înregistrarea și reprezentarea grafică a MSE față de numărul de neuroni și față de numărul de epoci) s-au testat și rețele MLP cu 2 straturi. Cea mai buna rețea a fost MLP(6:24:8:1), predicțiile sale față de date de antrenare și validare fiind prezentate în figurile 3.19 și 3.20, în care comparația datelor experimentale cu cele de simulare este prezentată punct cu punct.

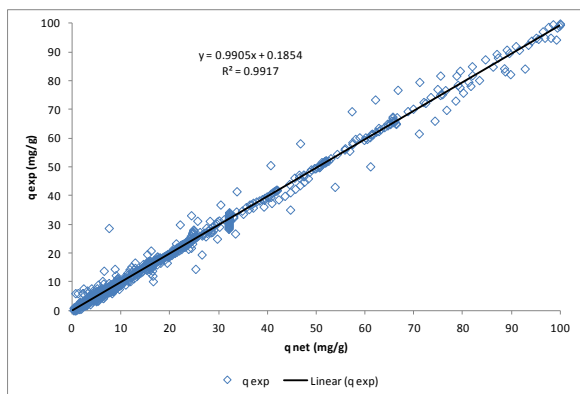


Figura 3.19. Predicții la antrenare ale modelului MLP(6:24:8:1), comparativ cu datele experimentale

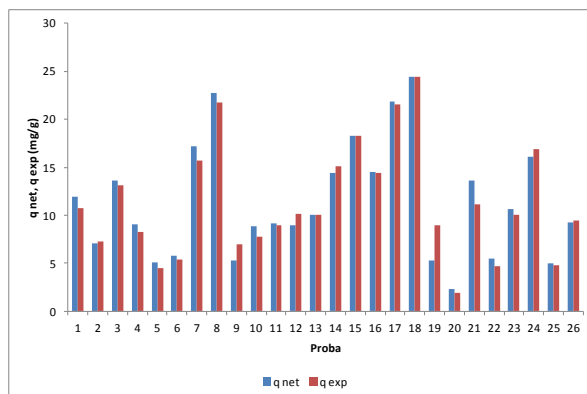


Figura 3.20. Predicții la validare ale modelului MLP(6:24:8:1), comparativ cu datele experimentale

Pentru rețelele de tip MNN, cel mai eficient algoritm de învățare s-a dovedit Levenberg-Marquardt. Figura 3.21 arată că numărul de neuroni care ar duce la MSE minim, dacă s-ar considera un singur strat de neuroni și regula de învățare Levenberg-Marquardt, ar fi 11 sau 14, în varianta v4 a topologiei (figura 3.2). Diferența dintre cele două tipuri de rețele este dată de eroarea procentuală, mai mică la număr mai mare de neuroni, respectiv 2.64 % față de 3.98 %.

Pentru o verificare suplimentară a modelelor MLP(6:24:8:1) și MNN(6:14:7:1), au fost făcute o serie de determinări practice în scopul eliminării plumbului dintr-o apă uzată artificială. S-au impus condiții de lucru și s-a determinat valoarea coeficientului de îndepărtare a poluantului, atât pe cale experimentală, cât și prin predicții efectuate de modelele neuronale. Analizele cantităților inițiale și finale de poluant au fost realizate prin spectroscopie atomică de absorbție cu aparatul Atomic Absorption Spectrometer GBS Avanta 2008. Condițiile de lucru impuse și rezultatele analizelor sunt prezentate în tabelul 3.4. Temperatura de lucru a fost menținută la 15 °C (temperatura mediului ambiant la momentul efectuării determinărilor), pH-ul a fost reglat în jurul valorii de 5.5 (valoare la care adsorbția plumbului pe turbă este maximă), iar timpul de contact și doza de sorbent au fost alese aleatoriu, în limitele intervalelor inițiale de antrenare a rețelelor.

Se poate afirma că s-au obținut rezultate bune pe baza utilizării modelului neuronal MLP(6:24:8:1). Diferențele mari dintre valorile prezise de rețea și cele obținute practic sunt datorate cantităților mici de sorbent impuse rețelei în faza de validare. De precizat este faptul că doza de sorbent este factorul limitativ în proces deoarece influența pH-ului a fost înlăturată prin stabilirea acestuia la valoarea optimă. În schimb, erorile relative înregistrate de modelul de tip MNN sunt sub 9 %, mai mici decât în cazul modelului MLP.

2. Modelarea inversă s-a folosit pentru determinarea valorilor unor parametri care conduc la valori prestabilite ale cantității de ion metalic adsorbit pe unitatea de masă de turbă. Figura 3.1 conține schema de principiu a modelării inverse. Sunt evidențiate cele două cazuri (**2a** și **2b**), respectiv intrările și ieșirile care corespund celor două probleme rezolvate.

Tabelul 3.4. Verificarea experimentală a modelelor MLP(6:24:8:1) și MNN(6:14:7:1), destinate simulării îndepărtării plumbului din ape uzate

Nr. crt.	Doza de sorbent · 10 ³ , g·L ⁻¹	pH	Temp. °C	Conc. inițială, g·L ⁻¹	Timp contact, min	q _{experim}	q _{MLP}	q _{MNN}	E _{r MLP} , %	E _{r MNN} , %
1	17.3832	5.6575	15	503.173	4.6708	91.3	98.81	99.18	8.23	8.63
2	6.6512	5.6575	15	402.539	11.5718	87.1	76.92	91.62	11.69	5.19
3	13.0064	5.7166	15	301.904	10.2533	91.3	87.62	91.63	4.03	0.36
4	18.766	5.7352	15	201.269	14.5705	93.8	87.95	102.19	6.24	8.94
5	6.2204	5.5228	15	100.635	13.0762	95.8	83.24	102.72	13.11	7.22

Pentru a găsi cele mai bune modele neuronale, afectate de cele mai mici erori, s-a aplicat metodologia folosită în cazul modelării directe, urmărindu-se variația MSE cu numărul de neuroni și numărul de epoci, în fazele de antrenare și validare. În ambele situații (**2a** și **2b**), rezultatele cele mai bune au fost furnizate de rețele MNN(5:20:2) (tabelul 3.5). Astfel, în cazul **2a**, modelul neuronal furnizează predicții pentru doza de sorbent și temperatura de lucru care conduc la valori impuse eficienței procesului (exprimată prin cantitatea de ion metalic adsorbit), în condițiile fixării unor parametrii experimentali (pH, concentrație inițială, timp de contact, electronegativitate), cu valorile MSE, r și E_r din tabelul 3.5, linia **2a**. Similar, o rețea neuronală MNN(5:20:2) efectuează predicții pentru electronegativitate (care identifică tipul de metal) și temperatură, pentru realizarea adsorbției cu eficiență prestabilită. Se impun condiții de lucru determinate de pH, concentrație inițială, timp de contact și doza de sorbent, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.5, linia **2b**.

Tabelul 3.5. Rezultate la antrenare și validare furnizate de modelele MNN(5:20:2) în modelarea inversă

Rețea		Antrenare			Validare		
		MSE	r	E_r	MSE	r	E_r
MNN(5:20:2)	2a	0.002537	0.987239	3.629567	0.364981	0.9903	3.3889
	2b	0.005070	0.982863	3.313026	0.258958	0.9803	3.4238

Figurile 3.25 și 3.26 redau predicțiile la validare ale rețelei MNN(5:20:2), pentru cele două ieșiri considerate în cazul **2a** (temperatura și doza de sorbent), evidențiind concordanta datelor experimentale cu cele de modelare.

Modelarea inversă reprezintă un caz particular de optimizare, iar modelările propuse la punctele a) și b) reprezintă exemple de realizare a acesteia. Metodologia poate fi însă adaptată și aplicată și pentru alte seturi de parametri, considerate intrări (ieșiri) ale modelelor neuronale.

3.1.2. Modelarea transmitanței în procesul de fotocataliză a colorantului RB5

În acest studiu se propune o procedură bazată pe rețele neuronale destinată estimării condițiilor optime pentru un proces de tratare a apelor uzate ce conțin coloranți; tratarea se face printr-o metodă de oxidare fotocatalitică eterogenă.

A fost proiectată o rețea neuronală feed-forward cu un singur strat ascuns pentru predicția evoluției în timp a procesului de decolorare a apei uzate. Modelul neuronal a fost ulterior inclus într-o

procedură de optimizare, rezolvată cu un algoritm genetic simplu, cu scopul obținerii condițiilor optime de reacție (timpul de iluminare și cantitățile de reactivi), care asigură o valoare impusă pentru transmitanță.

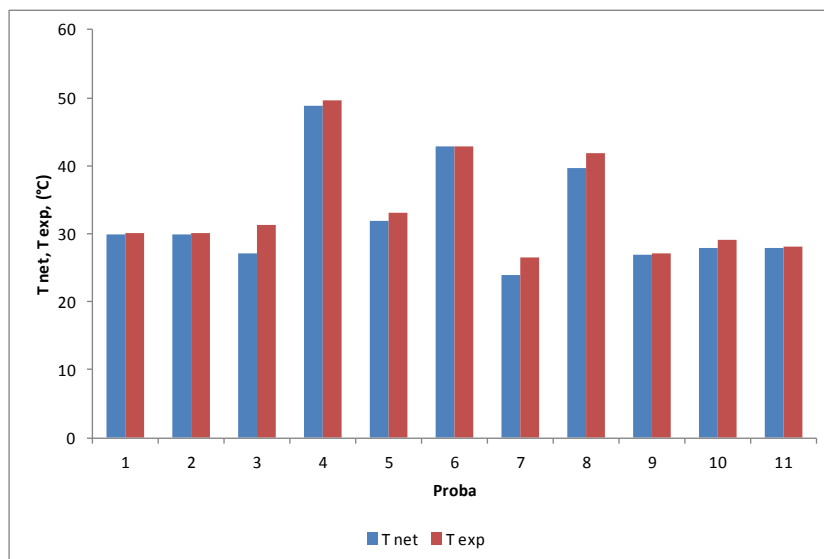


Figura 3.25. Predicții la validare obținute cu rețeaua MNN(5:20:2) la modelarea **2a** pentru parametrul temperatura

3.1.2.1. Partea experimentală

Un efluent simulat care conține colorantul azoic Reactiv Black 5 (RB5) este decolorat printr-o reacție fotocatalitică folosind TiO₂ P-25 drept catalizator, în prezență de Fe⁺³ și H₂O₂. Metodele eterogene și omogene de detoxifiere fotocatalitică solară (TiO₂ / H₂O₂, Fe⁺³ / H₂O₂) au furnizat, în general, rezultate promițătoare în ceea ce privește tratarea apelor uzate industriale, a apelor subterane și a aerului contaminat. În plus, procesul fotocatalitic, mediat de materiale semiconductoare, a demonstrat un potențial semnificativ pentru dezinfectarea aerului și a apei, făcând astfel posibilă o serie de aplicații [Peral ș.a., 1997; Alfano ș.a., 2000; Malato ș.a., 2003].

Apa sintetică a fost preparată în conformitate cu rețeta folosită pentru vopsirea țesăturilor din bumbac și a avut următoarea compoziție: 0.07 g L⁻¹ RB5, 0.1 g L⁻¹ HCOOH, 0.250 g L⁻¹ perhidrol FHB 15 %, 0.375 g L⁻¹ sequion, 0.5 g L⁻¹ Na₂CO₃, 0.5 g L⁻¹ NaOH, 3 g L⁻¹ de NaCl. Apa uzată a avut o valoare inițială a pH-ului de 12 și un conținut de carbon organic dizolvat de 0.12 g L⁻¹.

TiO₂ P-25 utilizat pentru toate experimentele fotocatalitice a fost produs de Degussa (raportul anatase/rutile = 3.6/1, suprafața specifică 56 m² g⁻¹ neporos). Toți ceilalți reactivi - FeCl₃ · 6 H₂O, H₂O₂ etc., au fost cumpărați de la Merck și au fost utilizați fără alte purificări.

Datele experimentale au fost obținute într-o instalație (figura 3.28) compusă din:

- reactor fotocatalitic (1) din sticla Pyrex;
- tub pentru barbotarea oxigenului (2);
- capacul (3) folosit pentru a evita pierderile de soluție ce ar putea apărea ca urmare a agitării intense;

- tub din sticlă de cuarț (4), cu rol în a proteja lampa ce emite radiație UV;
- sursa de alimentare (5) a lămpii ce emite radiație UV;
- cameră obscură (6) pentru a preveni activarea catalizatorului în procesul inițial de preamestecare;
- lampa de iradiere (7), Osram Delux S 9W/78 UV-A;
- agitator magnetic (8), folosit pentru omogenizarea soluției analizate;
- agitator magnetic (9) cu plită (10).

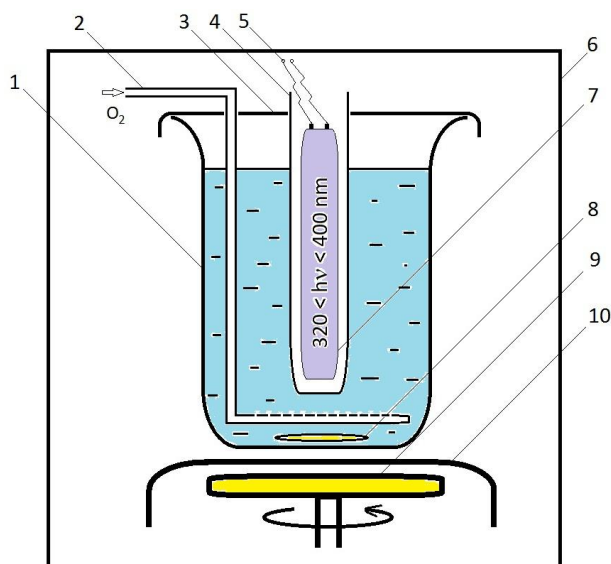


Figura 3.28. Instalația de fotocataliză

Dependența dintre concentrația inițială a colorantului și densitatea optică este de tip liniar la lungimea de undă de 585 nm. Din acest motiv, fotodescompunerea a fost monitorizată prin spectrofotometrie la această lungime de undă.

Valorile pH-ului soluției au fost monitorizate cu ajutorul unui pH-metru Metrohm, iar temperatura de lucru a fost menținută constantă la valoarea de $25 \pm 0,1$ °C.

3.1.2.2. Procesarea datelor experimentale

Tabelul 3.6 prezintă rezultatele experimentale obținute în diferite condiții de concentrații inițiale de RB5, TiO_2 P-25, H_2O_2 și Fe^{+3} . În prima coloană a tabelului 3.6 sunt date intervale de timp la care au fost colectate datele. Pentru primele zece minute, probele au fost colectate din două în două minute, apoi intervalul de timp a crescut la cinci minute. Tabelul 3.6 conține, în ultima coloană, concentrația RB5 din eșantion, calculată funcție de transmitanță, folosind drept referință curba de etalonare 3.29.

Influența condițiilor de reacție asupra gradului de eliminare a colorantului pentru cele 16 serii de date experimentale prezentate în tabelul 3.6 a fost evidențiată printr-o serie de reprezentări grafice. Astfel, figurile 3.30 și 3.31 evidențiază influența raportului dintre H_2O_2 și Fe^{+3} asupra procesului de

decolorare, în prezența a 0.25 g L⁻¹ TiO₂ P-25 (figura 3.30) și 1 g L⁻¹ TiO₂ P-25 (figura 3.31). Cele mai bune rezultate - cel mai scurt timp de reacție - au fost obținute, în ambele cazuri, la raportul corespunzător valorilor maxime ale componentelor, respectiv 800 mg L⁻¹ H₂O₂ și 56 mg L⁻¹ Fe⁺³.

Influența cantității de TiO₂ P-25 asupra cantității de colorant eliminată este prezentată în figura 3.32. Cel mai bun rezultat a fost obținut pentru 1.08 g catalizator L⁻¹.

Tabelul 3.6. Rezultatele experimentale obținute în urma decolorării fotocatalitice a unui efluent simulat în diferite condiții (pH₀ = 3.2) - parțial

Timp, min.	Transmitanță, I	I/I ₀	D (densitate optică)	Concentrație RB5, ppm	C/C ₀
Seria 1. 1 g/L TiO ₂ + 800 ppm H ₂ O ₂ + 56 ppm Fe ³⁺					
0	6	0.06	1.221	54.939	1
2	84	0.84	0.075	3.4047	0.0619
4	97	0.97	0.013	0.5947	0.0108
6	97	0.97	0.013	0.5947	0.0108
8	97	0.97	0.013	0.59479	0.0108
10	100	1	0	0.00	0.00
Seria 15. 0.625 g/L TiO ₂ + 500 ppm H ₂ O ₂ + 31.5 ppm Fe ³⁺					
0	7	0.07	1.1549	51.929	1
2	67.5	0.675	0.1706	7.6751	0.1478
4	95	0.95	0.0222	1.0016	0.0192
6	97	0.97	0.0132	0.5947	0.0114
8	98	0.98	0.0087	0.3945	0.0075
10	100	1	0	0	0

Figura 3.33 prezintă influența cantităților de Fe⁺³ și de catalizator asupra procesului de epurare a apelor uzate, cu cantitatea maximă de H₂O₂ (800 mg L⁻¹). Timpul minim consumat pentru decolorarea apei uzate corespunde cazului în care în soluție există 1 g L⁻¹ TiO₂ P-25 și cantitatea maximă de Fe⁺³ (56 mg L⁻¹). Influența aceluiași factori, dar pentru cantitatea minimă de H₂O₂ (200 mg L⁻¹), este prezentată în figura 3.34. Cel mai bun rezultat este obținut în aceleași condiții ca și în cazul precedent, respectiv pentru 1 g L⁻¹ TiO₂ P-25 și 56 mg de Fe⁺³. Mai mult, comparând figurile 3.33 și 3.34, pentru 1 g L⁻¹ TiO₂ P-25 și 56 mg de Fe⁺³, se poate observa că după 2 minute, 94 % din colorant este eliminat (figura 3.33), caz în care cantitatea de H₂O₂ a fost de 800 mg L⁻¹ față de 92 % pentru 200 mg L⁻¹ H₂O₂ (figura 3.34).

3.1.2.3. Modelare cu rețele neuronale

Datele experimentale din tabelul 3.6 au fost folosite pentru a instrui diferite rețele neuronale care modelează transmitanța în funcție de condițiile de reacție. 10 % din aceste valori au reprezentat setul de date de validare, iar cele rămase au fost folosite pentru antrenare.

O problemă majoră în dezvoltarea modelului cu rețele neuronale este determinarea arhitecturii rețelei, adică a numărului de straturi ascunse și a numărului de neuroni din fiecare strat ascuns. În primul rând, trebuie identificate potențialele topologii cu performanțe acceptabile. Pentru

determinarea acestora s-a folosit metoda încercare și eroare, care presupune testarea mai multor arhitecturi de rețea și compararea erorilor de predicție. Erori mai mici indică arhitecturi potențial bune, adică topologii ale rețelelor neuronale cu șanse mai mari de a fi bine instruite și, posibil, cu capacitate bună de generalizare. [Fernandes și Lona, 2005].

În acest studiu, au fost considerate patru intrări pentru modelele neuronale: timpul (min), cantitatea de catalizator (TiO_2 P-25, g L^{-1}), concentrațiile de H_2O_2 și Fe^{3+} (mg L^{-1}), iar ca ieșire - transmitanța (%).

Tabelul 3.7 conține diferite topologii de tip feed-forward, precum și valorile criteriilor de performanță - MSE, r și E_p - pentru faza de antrenare.

Tabelul 3.7. Diferite topologii testate pentru rețele neuronale feed-forward

Topologie rețea	MSE	r	E_p , %
MLP(4:5:1)	0.001603	0.9984	10.3904
MLP(4:10:1)	0.000678	0.9992	5.2863
MLP(4:20:1)	0.000420	0.9995	3.3562
MLP(4:30:1)	0.000347	0.9996	2.3251

Un aspect cheie în procesul de modelare pe bază de rețele neuronale îl reprezintă robustețea sau capacitatea de generalizare a modelelor dezvoltate, adică cât de bine modelul poate fi verificat cu informații neincluse în setul de antrenare („nevăzute” de rețea). Predicțiile rețelei pentru datele de validare sunt prezentate în tabelul 3.8.

Se poate observa o bună concordanță între seturile de date experimentale și predicțiile rețelei neuronale, cu o eroare relativă medie de 1.3083, eroarea relativă maximă mai mică de 4 % și o corelație de 0.9982. Din acest motiv, modelul neuronal proiectat poate fi folosit pentru a face predicții în condiții de reacție diferite, înlocuind experimentele care sunt consumatoare de timp, energie și materiale.

Tabelul 3.8. Predicțiile rețelei MLP(4:10:1) pentru datele de validare

Timp, min.	TiO_2 , g L^{-1}	H_2O_2 , mg L^{-1}	Fe^{3+} , mg L^{-1}	Transmitanța experimentală, %	Predicție transmitanță, %	E_r
6	1	800	56	97.2	98.05	0.8760
2	0.25	800	56	66	66.07	0.1106
4	1	800	7	90	92.35	2.6111
2	1	200	56	80	79.61	0.4886
15	0.25	200	56	96	96.02	0.0208
8	1	200	7	94	93.85	0.1595
10	0.25	200	7	97	96.8	0.2061
4	0.625	500	1.7325	37	35.90	2.9729
4	0.625	135.5	31.5	85	88.10	3.6470
8	0.625	500	31.5	98.1	98.70	0.6079
Eroare relativă medie						1.3083
Corelație						0.9982

3.2. Modelarea proceselor cu date lipsă sau incomplete

Utilizarea rețelelor neuronale în cazul seturilor de date neadekvate presupune operații suplimentare pentru a obține rezultate satisfăcătoare. Un exemplu îl reprezintă diferitele modalități de preprocesare a datelor.

O altă metodologie de modelare considerată în situațiile în care numărul datelor experimentale este insuficient sau datele nu sunt uniform repartizate pe domeniul investigat se bazează pe regresie, mai precis pe algoritmul cel mai apropiat vecin de ordin k (*k Nearest Neighbor*).

Drept studiu de caz s-a considerat investigarea comportamentului electrochimic al aliajelor ZrTi în salivă artificială, pentru diferite pH-uri și concentrații de NaF, cu adaos de proteină (albumina). Rezistența la coroziune a aliajelor a fost evaluată cantitativ prin rezistența de polarizare, estimată cu metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS). Analiza prin microscopie electronică de scanare (SEM) a fost utilizată suplimentar pentru a observa efectele coroziunii pe suprafața aliajelor. A fost efectuat un studiu de simulare bazat pe un model de regresie adaptiv, AKNN, proiectat pentru experimente cu date insuficiente sau lipsă.

3.2.1. Descrierea procesului de coroziune a aliajelor pe bază de titan

Saliva artificială Fusayama folosită ca electrolit de testare electrochimică a constat din 0.4 g NaCl, 0.4 g KCl, 0.795 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.78 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.005 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 1.0g NH_2CONH_2 și apă distilată până la 1000 ml. pH-ul a fost măsurat cu un analizor multiparametric CONSORT 831C. pH-ul acestei salive, care corespunde și primului mediu, a fost de 5.6. Pentru simularea concentrației de fluor obținută prin utilizarea apei de gură care conține fluorură și/sau a pastei de dinți comerciale, au fost adăugate la salivă artificială diferite concentrații de NaF (0.05, 0.1 și 0.2 % masice). Valoarea pH-ului salivei artificiale fluorurată acidulată a fost fixat la 3.4. Pe de altă parte, pentru a evalua efectul proteinei albumină asupra comportamentului electrochimic al aliajelor, la saliva artificială fluorurată acidulată a fost adăugată 0.6 % albumină, soluția obținută fiind folosită, de asemenea, ca electrolit de testare electrochimic.

3.2.2. Modelare bazată pe rețele neuronale

3.2.2.1. Abordări similare din literatură pentru aliaje pe bază de titan

Se pot menționa din literatura de specialitate câteva abordări bazate pe utilizarea rețelelor neuronale artificiale la studiul unor procese ce implică determinarea caracteristicilor unor aliaje pe bază de titan.

3.2.2.2. Metodologie de modelare bazată pe rețele neuronale

Baza de date utilizată, respectiv datele experimentale prezentate în secțiunea precedentă, cuprinde un număr de 90 de serii obținute în diferite condiții de lucru prin varierea pH-ului, a timpului

de contact, a concentrațiilor de albumină și NaF și pentru diferite tipuri de oțeluri pe bază de Ti, cu adaos de Ni și Nb.

Datele au fost împărțite în 3 serii:

- Antrenare, 70 % din valorile inițiale;
- Testare, 20 de valori (22.2 %);
- Cross-validation, diferența până la 30 % din datele inițiale, separate pentru validare (7 valori).

Prin acest studiu s-a urmărit găsirea unor rețele neuronale artificiale care să modeleze și să poată face predicții asupra procesului de coroziune a aliajelor pe bază de Ti cu adaos de Ni și Nb, folosite ca materiale pentru implanturile dentare. Rezistența la coroziune a fost astfel studiată în diferite condiții în vederea stabilirii comportamentului electrochimic al aliajelor de Ti și a fost cuantificată cu ajutorul rezistenței la polarizare (R_p).

Rețelele testate în acest studiu au fost de tip MLP, GFF și MNN cu unul sau 2 straturi ascunse de neuroni, având ca funcție de transfer TahnAxon și utilizând regulile de învățare Momentum sau Levenberg-Marquardt.

Oprirea antrenării s-a făcut în funcție de eroarea medie pătratică (MSE). Finalizarea instruirii strict în funcție de numărul de epoci a fost setată la valoarea de 100000 de epoci. Pentru a evita ajungerea rețelelor la over-training, s-a impus ca învășarea să se termine în funcție de nivelul de eroare dorit.

Noutatea acestui studiu constă în modalitatea de pregătire a bazei de date pentru modelare, în condițiile în care se consideră că domeniul experimental investigat nu este uniform acoperit prin puncte disponibile.

Având în vedere condițiile de obținere a datelor (perioadă foarte mare de timp – 270 ore – necesară obținerii a 30 % din rezultate) și structura lor (fiecare parametru a fost investigat prin măsurarea a 3 valori), datele folosite la antrenarea rețelelor au fost interpolate prin metoda grafică pentru a mări gradul de acoperire a domeniului studiat. De exemplu, pentru seria de valori obținută la pH = 3.4 și 1000 ppm NaF (tabelul 3.12), s-a utilizat un program specializat pentru aproximarea curbilor în plan (Curve Expert), obținându-se ecuații de regresie prin care numărul datelor de antrenare a fost crescut la 668. De menționat faptul că datele reținute pentru validare conțin numai valori experimentale și nu valori calculate prin interpolare.

3.2.2.3. Rezultatele modelării neuronale

În figura 3.37 sunt prezentate predicțiile la antrenare obținute cu rețele selectate.

În urma validării rețelelor selectate (cu datele experimentale originale care au fost inițial separate din setul de antrenare și care nu au fost „văzute” de rețele în procesul de antrenare), s-au obținut rezultatele din tabelul 3.16.

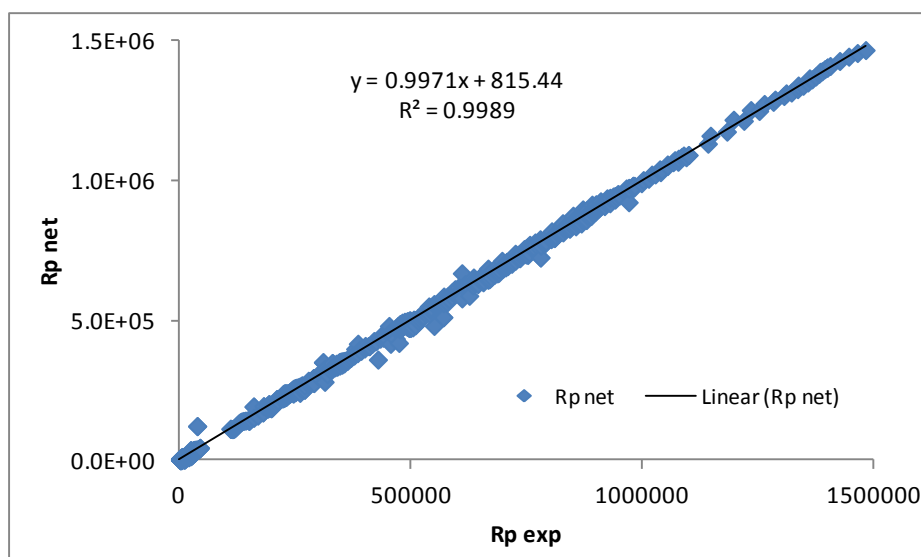


Figura 3.37. Predicțiile la antrenare obținute cu rețeaua MLP(6:25:1) folosind regula de învățare Levenberg-Marquardt

Predicțiile la validare pentru cele trei modele alese sunt prezentate în figurile 3.40 – 3.42.

Pentru a putea extrage câteva concluzii cu privire la acest studiu, a fost construit tabelul centralizator 3.17 în care sunt comparate performanțele obținute cu cele trei rețele.

În tabelul 3.17 se poate observa faptul că cele mai bune performanțe au fost obținute cu o rețea neuronală de tip MNN(6:6:6:1) varianta 4 (conform figurii 3.2). Aceasta a prezentat rezultate satisfăcătoare atât în procesul de antrenare, având erori minime la cross-validare și testare ($MSE_{CV} = 1.997 \cdot 10^{-5}$ iar $MSE_T = 2.942 \cdot 10^{-6}$), cât și în faza de validare, așa cum se poate observa din figurile 3.39 și 3.42.

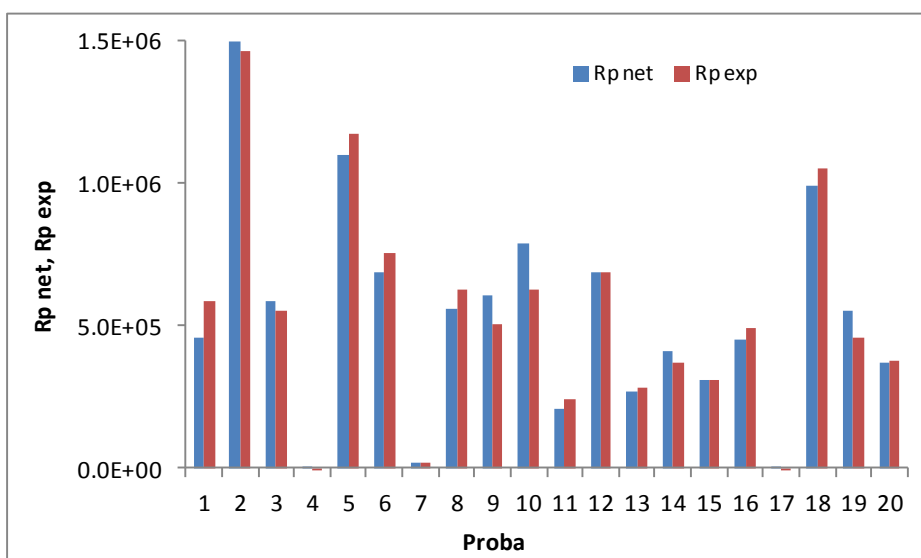


Figura 3.40. Predicțiile la validare obținute cu rețeaua MLP(6:25:1) folosind regula de învățare Levenberg-Marquardt

Ținând cont și de valoarea mare a coeficientului de corelației (0.9999) precum și de faptul că eroarea procentuală este mai mică de 5 % se poate afirma că rețeaua aleasă, MNN(6:6:6:1), poate

caracteriza foarte bine procesul studiat, putând fi folosită pentru a face predicții asupra rezistenței la coroziune a aliajelor pe bază de Ti îmbogățite cu Ni și Nb.

Tabel 3.17. Tabel centralizator cu performanțele rețelelor neuronale selectate din tabelul 3.16

Tip rețea	Regulă învățare	Număr straturi	Număr neuroni	Număr epoci	Timp, min	Antrenare						Validare	
						CV			Test			MSE	%
						r	MSE	%	r	MSE	%		
MLP	LM	1H	25	276	2.65	0.9924	$9.734 \cdot 10^{-4}$	24.07	0.9976	$9.918 \cdot 10^{-4}$	42.34	0.2893	49.77
		2H	15_5	337	3.53	0.9942	$10.54 \cdot 10^{-4}$	26.54	0.9999	$3.831 \cdot 10^{-4}$	5.67	0.2959	50.57
MNN	LM	2H	6_6	396	4.30	0.9999	$1.997 \cdot 10^{-5}$	7.8971	0.9999	$2.942 \cdot 10^{-6}$	3.52	0.2897	49.73

3.2.3. Modelul de regresie

3.2.3.1. Metodologia de modelare

Metodele de regresie încercă să găsească relația dintre o variabilă dependentă și una sau mai multe variabile independente, fiind utilizate pe scară largă pentru predicție și prognoză.

Regresia KNN a fost dezvoltată în variantă autoadaptivă, denumită AKNN, care nu necesită ca parametrii să fie reglați de către utilizator, ea având nevoie de un parametru intern a cărui valoare este găsit în mod adaptiv. Singurul parametru al algoritmului de regresie este coeficientul α al nucleului, scopul principal fiind acela de a obține în mod automat o valoare pentru α care ar trebui să asigure atât o bună potrivire a datelor de instruire, cât și o capacitate corespunzătoare de generalizare.

Pentru a construi modelul AKNN, datele au fost mai întâi normalizate.

Setul de date a fost împărțit în mod automat într-un set de instruire, folosit pentru a găsi modelul și un set de testare, folosit pentru a verifica capacitatea de generalizare a acestuia. Raportul dintre dimensiunile celor două subseturi este controlat de un parametru, $\lambda \in [0,1]$.

Pentru o anumită valoare a lui λ , parametrul α a nucleului este reiterat în mod automat între α_{min} și α_{max} , cu o creștere de α_{step} .

Trebuie subliniat faptul că metoda AKNN propusă nu necesită nici un parametru care să fie stabilit sau reglat de către utilizator. Valoarea α^* este găsită adaptiv de algoritm, folosind metoda cross-validation statistică.

Principalul avantaj al acestui model este că ia în considerare toate informațiile disponibile în setul de antrenare deoarece este o tehnică de regresie bazată pe exemple și, prin urmare, se poate aplica bine pe seturi mici de date. Caracteristicile originale sunt căutarea automată adaptivă pentru valoarea optimă a singurului parametru intern al modelului, precum și un criteriu simplu, combinat, pentru a crește linearitatea datelor efective ca funcție a datelor dorite.

3.2.3.2. Rezultate furnizate de modelul de regresie

Indicatorii de performanță luați în considerare în acest studiu de caz sunt următorii: c - criteriul utilizat pentru găsirea automată a valorii optime a parametrului intern, r - coeficientul de corelare și eroarea medie pătratică pentru datele normalizate, folosind valoarea α^* . Fiecare dintre aceste valori au fost aplicate atât pentru setul de testare (ca o medie a peste 1000 de partiții ale setului de date), cât și pentru întreg setul de date (obținut prin unirea seturilor de instruire și de testare).

Figura 3.52 prezintă datele furnizate de model în funcție de valorile preconizate, atunci când se utilizează un raport de instruire de 67 %, ceea ce corespunde la un raport de divizare de 2/3 - 1/3.

4. Clasificarea proceselor din ingineria chimică

Problemele de clasificare necesită gruparea unor obiecte descrise prin caracteristicile lor (vectori de trăsături) în clase predefinite. Clasificatorii se construiesc pornind de la exemple de clasificare corectă printr-un proces de învățare (numită învățare supervizată spre deosebire de cazul învățării nesupervizate unde clasele nu sunt predefinite).

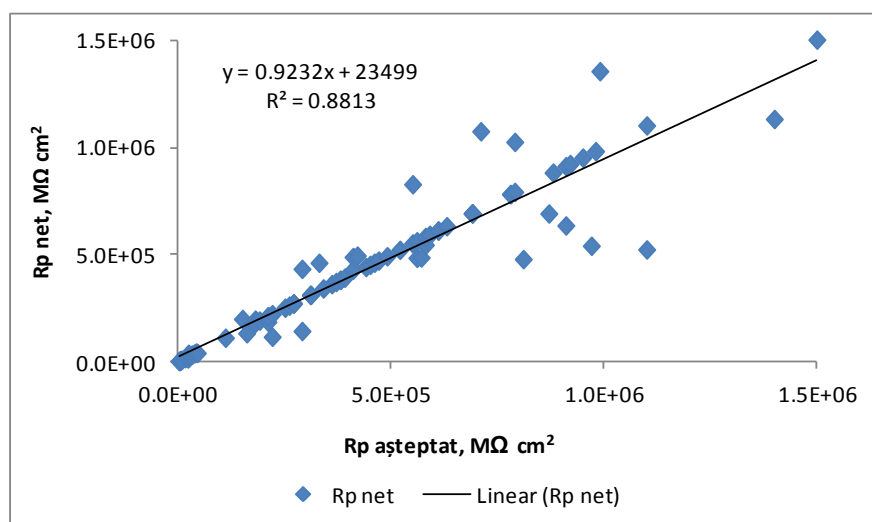


Figura 3.52. Datele de regresie funcție de cele prezise pentru un raport de antrenare/testare $\lambda = 67 \%$

4.1. Clasificare cu rețele neuronale

Pentru rezolvarea problemelor de clasificare, arhitectura cea mai frecvent folosită este cea feed-forward. Procesul de antrenare este controlat printr-o tehnică de validare încrucișată (cross-validation) care constă în divizarea aleatoare a setului inițial de date în trei subseturi: pentru antrenarea propriu-zisă, pentru controlul învățării (validare) și pentru evaluarea calității clasificatorului (testare).

Din perspectiva identificării corecte a unei clase, calitatea unui clasificator se măsoară folosind informațiile din matricea de autenticitate (eng. *confusion matrix*)

4.1.1. Clasificarea parametrilor unui proces de sorbție a metalelor grele pe turbă

Datele folosite în acest studiu au fost prezentate și descrise în capitolul 3.1.1., referindu-se la

procesul de biosorbție a metalelor grele din ape uzate pe turbă (plumb, mercur, cadmiu, nichel și cobalt). A fost studiată prin simulare influența unor parametri de operare (natura metalului, doza de sorbent, pH-ul, temperatura, concentrația inițială a ionului metalic, timpul de contact) asupra eficienței procesului cuantificată prin gradul de eliminare a ionilor metalici. Pentru a determina care este influența pe care o are unul din cele șase intrări, a fost aplicată analiza de sensibilitate care arată în ce măsură fiecare parametru determină o îmbunătățire a procesului de sorbție pe turbă.

Au fost antrenate și testate un număr de 165 de rețele neuronale cu 1 strat ascuns conținând 1 până la 15 neuroni intermediari și cu două straturi ascunse cu 1 până la 15 și, respectiv, 1 până la 10 neuroni pe cele două straturi. Departajarea rețelelor s-a făcut în funcție de valoarea funcției de fitness. Rețeaua care a avut valoarea maximă a funcției de fitness a fost aleasă ca fiind cea mai bună.

Cea mai bună rețea a fost de tip MLP și are arhitectura 6:13:9:5. Ea a fost obținută folosind un algoritm de antrenare de tip Quick Propagation. Rețeaua 6:15:10:5 are valoarea funcției de fitness apropiată de cea a rețelei alese, dar numărul de ponderi realizate pentru atingerea acestui rezultat este mai mare cu aproximativ 20 % (320 față de 267). În afară de acest motiv, un alt factor care a determinat alegerea primei rețele ca fiind cea mai bună, a fost numărul de neuroni. Ca și în cazul ponderilor, numărul de neuroni este mai mare pentru cea de-a doua rețea, ceea ce a determinat alegerea structurii MLP(6:13:9:5).

Din matricele de autenticitate se observă că rețeaua aleasă poate să clasifice foarte bine datele supuse analizei, clasificând corect peste 90 % din datele de antrenare (621 valori – 90.13 %) și peste 85 % din datele de validare (127 valori – 85.23 %). În ceea ce privește setul de date de testare, rețeaua a clasificat corect 118 valori din cele 149, adică aproape 80 % (79.19%) din datele prelucrate. Dacă ne referim la tot setul de date, procentul de clasificare corectă a fost de 88.14 %, fiind clasificate corect 870 de valori din cele 987 analizate.

TRN	1	2	3	4	5
1	301	2	1	0	0
2	10	23	9	3	1
3	1	0	36	12	1
4	0	0	3	12	8
5	0	0	0	11	141

VLD	1	2	3	4	5
1	85	0	1	1	1
2	5	2	2	0	0
3	0	1	9	5	0
4	0	0	1	15	1
5	1	0	0	3	16

TST	1	2	3	4	5
1	70	0	1	0	1
2	1	1	4	1	2
3	0	1	3	13	1
4	0	0	0	24	0
5	0	0	0	2	24

ALL	1	2	3	4	5
1	456	2	3	1	2
2	16	26	15	4	3
3	1	2	48	36	2
4	0	0	4	159	9
5	1	0	0	16	181

Figura 4.3. Rezultate la clasificare furnizate de rețeaua 6:13:9:5 pentru seturile TRN, TST, VLD și ALL.

Influența fiecărui parametru normalizat asupra procesului este prezentată în tabelul 4.3. Se poate observa o distribuție relativ uniformă a importanței parametrilor de intrare, o influență mai

scăzută asupra clasificării având-o doza de sorbent, cea mai mare importanță având-o timpul de contact. Deoarece procesul de reținere a ionilor de metale grele pe turbă este unul complex, ce presupune realizarea de legături atât chimice cât și fizice între participanții la acest proces, putem afirma că analiza a furnizat date corecte, acordând prioritate factorului *timp de contact*, care, prin mărire conduce la o eliminare mai ridicată a poluanților.

Tabelul 4.3. Influența parametrilor asupra procesului de clasificare

Intrare	Parametru	Importanță, %
I0n	electronegativitate	14.603455
I1n	doză sorbent	7.057843
I2n	pH	14.271196
I3n	temperatură	14.615321
I4n	concentrație inițială	21.277781
I5n	timp de contact	28,174404

4.1.2. Clasificarea parametrilor de intrare a unui proces de degradare fotocatalitică

În acest studiu au fost clasificați, cu ajutorul rețelelor neuronale, parametrii de intrare într-o RNA ce modelează un proces de degradare fotocatalitică a colorantului RB5, date ce au fost prezentate detaliat în capitolul 3.1.2.

Pentru găsirea celei mai bune topologii a rețelei cu care s-a făcut clasificarea, au fost antrenate 330 de rețele cu unul și două straturi de neuroni. Primul strat a fost format din unul până la 30 de neuroni, iar cel de-al doilea a avut 1 până la 10 neuroni. Metoda de determinare a arhitecturii optime a fost căutarea exhaustivă, iar evaluarea rețelelor testate s-a făcut folosind drept criteriu de fitness eroarea la testarea inversă, pentru o perioadă de 2500 de iterații. Cea mai bună rețea (figura 4.4), care a avut valoarea maximă a funcției de fitness, a fost cea cu arhitectura MLP(4:7:3:5), așa cum se vede și din tabelul 4.8.

TRN	1	2	4	5	3
1	24	0	0	0	0
2	0	11	0	1	1
4	0	0	17	2	0
5	0	0	0	14	0
3	0	0	0	0	9

VLD	1	2	4	5	3
1	3	0	0	0	0
2	0	2	0	0	0
4	0	0	2	1	1
5	0	0	2	3	1
3	0	0	0	1	1

TST	1	2	4	5	3
1	6	0	0	0	0
2	1	2	0	0	0
4	0	0	1	3	0
5	0	0	0	2	0
3	0	0	0	0	0

ALL	1	2	4	5	3
1	33	0	0	0	0
2	1	15	0	1	1
4	0	0	20	6	1
5	0	0	2	21	1
3	0	0	0	1	10

Figura 4.8. Rezultate la clasificare furnizate de rețeaua MLP(4:7:3:5) pentru seturile TRN, TST, VLD și ALL

Rezultatele obținute în urma clasificării cu această rețea, sunt prezentate sub formă de matrice de autenticitate, pentru seturile TRN, VLD, TST și ALL în figura 4.8. Cu toate că în faza de antrenare au fost clasificate aproape 95 % din date (75 de valori, 94.936 %), în etapa de validare doar circa 65 % din valori, în număr de 11, au fost clasificate corect.

Acest lucru poate fi explicat prin numărul mic de date folosite la antrenarea rețelei, ceea ce are repercursiuni asupra capacității de generalizare a acesteia. Din acest motiv doar aproximativ 76 % din datele folosite pentru testare (13 valori reprezentând 76.471 %) au fost corect clasificate. Cu toate acestea, folosind toate cele trei seturi de date, sunt clasificate corect 99 dintre valorile analizate, adică 87.611 %.

Pentru a determina care este influența fiecărui parametru de intrare asupra procesului de eliminare a colorantului, a fost efectuată o analiză de sensibilitate, care a furnizat următoarele rezultate:

Tabelul 4.9. Importanța fiecărui parametru de intrare asupra transmitanței

Parametru de intrare	Importanța, %
Timp	52.24
Catalizator	15.39
H ₂ O ₂	18.27
Fe ³⁺	14.08

Se poate observa că ultimii trei parametri au o importanță aproape egală (aproximativ 48%) spre deosebire de *Timp* care influențiază procesul în procent de 52%, lucru dovedit și prin determinările practice, care au arătat că o creștere a intervalului de expunere a colorantului la acțiunea radiațiilor UV conduce la o eliminare totală a acestuia.

4.1.3. Clasificarea instanțelor pentru un proces de eliminare a poluanților gazoși

Pentru clasificarea parametrilor ce influențează procesul de adsorbție a compușilor organici volatili pe diferiți adsorbanți s-a utilizat baza de date ce va fi descrisă în capitolul 5.2.1. Având în vedere complexitatea procesului, clasificarea nu a mai fost făcută cu ajutorul unor valori discrete ci utilizând intervale continue de valori. Astfel, intervalul de valori pentru parametrul de ieșire c_i/c_t a fost împărțit în 10 subintervale, cu un pas de scalare de 0.1 unități (tabelul 4.11).

Cea mai bună rețea neuronală (cu eroarea absolută cea mai mică în faza de testare) a fost de tip MLP(5:13:3:1). Ea a fost selectată după o căutare exhaustivă dintr-un număr de 117 rețele cu unu sau două straturi ascunse cu 1 până la 13 respectiv 1 până la 8 neuroni pe fiecare strat. Funcția de activare a straturilor ascunse a fost de tip Hyperbolic Tangent iar pentru parametrul de ieșire s-a utilizat funcția Logistic. Coeficientul de corelație a datelor în faza de antrenare a fost de 0.9975.

Acest lucru ne permite să utilizăm această rețea pentru clasificarea parametrilor d intrare din procesul de reținere a compușilor organici volatili din fluxurile gazoase cu concentrații ridicate de poluant

pe adsorbanții AC20, MN202 și MN205. În urma clasificării a fost obținută matricea de autenticitate din figura 4.12, care are clasificate corect 647 de instanțe, adică un procent de 95.99%.

	0.0 - 0.1	0.1 - 0.2	0.2 - 0.3	0.3 - 0.4	0.4 - 0.5	0.5 - 0.6	0.6 - 0.7	0.7 - 0.8	0.8 - 0.9	0.9 - 1.0
0.0 .. 0.1	147	3	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1 .. 0.2	1	28	1	0	0	0	0	0	0	0
0.2 .. 0.3	0	2	24	3	0	0	0	0	0	0
0.3 .. 0.4	0	0	2	26	1	0	0	0	0	0
0.4 .. 0.5	0	0	0	1	24	0	0	0	0	0
0.5 .. 0.6	0	0	0	0	1	28	0	0	0	0
0.6 .. 0.7	0	0	0	0	0	2	35	1	0	0
0.7 .. 0.8	0	0	0	0	0	0	2	41	1	0
0.8 .. 0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	68	3
0.9 .. 1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	226

Figura 4.12. Matricea de autenticitate obținută cu ajutorul rețelei MLP(5:13:3:1)

Influența fiecărui parametru de intrare asupra procesului de adsorbție a compușilor organici volatili a fost determinată cu ajutorul analizei de sensibilitate, care a furnizat rezultatele din tabelul 4.13:

Tabelul 4.13. Importanța parametrilor de intrare asupra raportului de reținere a COV-urilor

Parametru de intrare	Importanța, %
Timp	45.46
Concentrație inițială	19.87
Suprafață specifică	1.56
Înălțime adsorbant	30.99
Temperatură	2.10

Se poate observa că *Suprafața specifică* a adsorbanților și *Temperatura* de lucru au o importanță redusă (mai mică de 4%) asupra procesului, spre deosebire de restul parametrilor, *Timp*, *Înălțime adsorbant* și respectiv *Concentrație inițială* care influențiază procesul, în ordinea menționată. *Timpul* de staționare a poluantului în coloana de reținere a avut o importanță de două ori mai mare decât *concentrația inițială* a compușilor organici volatili în influența gazos și cu aproximativ 50% decât cea manifestată de *înălțimea* stratului adsorbant.

4.1.4. Clasificarea instanțelor procesului de coroziune a aliajelor pe bază de titan

Procesul de coroziune a aliajelor pe bază de titan cu adaos de nichel și niobiu a fost descris detaliat în capitolul 3.2.1., în această secțiune utilizând pentru clasificare datele experimentale obținute prin experimentul descris anterior.

Factorii care pot influența creșterea sau scăderea rezistenței la polarizare a aliajelor titanului sunt timpul de contact dintre aliaj și mediul coroziv – salivă umană artificială, procentul masic de nichel și de titan din compoziția materialului studiat, pH-ul soluției, cantitatea de NaF și de albumină.

Rețeaua aleasă a fost testată cu ajutorul setului de date de testare și au fost analizate

importanțele parametrilor de intrare. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 4.15.

Tabelul 4.15. Importanța parametrilor de intrare asupra raportului de reținere a COV-urilor

Parametru de intrare	Importanța, %
Timp	14.474
Ni	8.624
Ti	25.626
pH	29.708
NaF	4.666
Albumină	16.901

Se poate observa influența dominantă a *pH*-ului, urmată de cele ale concentrației de *albumină* și procentului masic de *titan*. Procentul masic de *nichel* și ionii *fluorură* au o importanță scăzută, sub 10%.

Pentru a determina dacă adugarea de niobiu are efecte asupra rezistenței la polarizare a aliajelor pe bază de titan, rețele similare, cu același număr de straturi și de neuoni pe strat au fost antrenate și testate, folosind baze de date din care una sau două dintre intrări (doar dintre cele referitoare la compoziția aliajului) a fost eliminată. Pentru o comparație generală a fost antrenată și o rețea cu ajutorul unui set de date care conține toate intrările care țin de compoziția materialului. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.16.

Tabelul 4.16. Centralizatorul importanței parametrilor de intrare dispuși în deverse configurații

Parametru de intrare	Importanța, %						
	Ti	Ni	Nb	TiNi	TiNb	NiNb	TiNiNb
Timp	31.039	9.209	26.547	14.474	26.726	18.159	31.612
Ni	0	39.250	0	8.625	0	5.193	9.248
Ti	10.804	0	0	25.626	1.561	0	10.372
Nb	0	0	2.682	0	4.142	6.927	5.316
pH	30.237	21.391	34.061	29.708	23.043	30.861	16.353
NaF	5.628	2.786	8.425	4.666	16.581	7.225	3.087
Albumină	22.292	27.364	28.285	16.901	27.947	31.635	24.012

Se poate observa că în primele șase situațiile în care sunt testate doar câte unul sau două metale, *pH*-ul este unul dintre cei mai importanți parametri. Parametrul *albumină* joacă un rol important în procesul de pasivare a aliajelor, lucru dovedit și de valoarea ridicată a importanței acestei intrări. Al treilea parametru important din proces este *timpul*, care, cu excepția cazurilor când a fost testat *nichelul*, determină o creștere a valorii rezistenței la polarizare. Analizând influența directă a introducerii *niobiului* se poate afirma că aceasta este scăzută, dar în momentul în care sunt analizați câte doi sau toți parametrii de intrare, se poate observa că prezența lui duce la scăderea importanței *pH*-ului cu 50%.

Matricea de autenticitate obținută în urma clasificării este prezentată în figura 4.13.

4.2. Clasificare cu algoritmi specializați

Capacitatea de adaptare matematică a algoritmilor de clasificare îi recomandă ca un puternic instrument pentru sortări și pentru determinarea modelelor predictive. Un avantaj major al acestor

algoritmi este capacitatea lor de a învăța și a stabili dependențe neliniare între variabilele dependente și cele independente folosind funcții matematice.

Învățarea pe bază de instanțe reduce efortul de învățare prin simpla stocare a exemplurilor prezentate la agentul de învățare și clasifică noile instanțe pe baza apropiării de „vecinii” acestora, adică instanțe întâlnite anterior cu valoare similară a atributului.

$\cdot 10^3$	1 .. 150.9	150.9 .. 300.8	300.8 .. 450.7	450.7 .. 600.6	600.6 .. 750.5	750.5 .. 900.4	900.4 .. 1050.3	1050.3 .. 1200.2	1200.2 .. 1350.1	1350.1 .. 1500
1 .. 150.9	20	0	1	0	0	0	0	0	0	0
150.9 .. 300.8	2	12	3	0	0	0	0	0	0	0
300.8 .. 450.7	0	0	14	1	0	0	0	0	0	0
450.7 .. 600.6	0	0	1	11	0	0	0	0	0	0
600.6 .. 750.5	0	0	0	1	6	0	0	0	0	0
750.5 .. 900.4	0	0	0	0	1	6	0	0	0	0
900.4 .. 1050.3	0	0	0	0	0	1	6	0	0	0
1050.3 .. 1200.2	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
1200.2 .. 1350.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1350.1 .. 1500	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2

Figura 4.13. Matricea de autenticitate obținută pentru întreg setul de instanțe cu ajutorul rețelei MLP(6:14:10:1)

4.2.1. Eliminarea ionilor de metale grele prin sorbție pe turbă

Prezentul studiu oferă oportunitatea de a dovedi utilitatea și eficiența algoritmilor de categorizare (CA) pentru rezolvarea problemelor de clasificare

Baza de date și procesul au fost descrise într-un capitol anterior, respectiv în capitolul 3.1.1.

Pentru clasificarea condițiilor de îndepărtare a ionilor metalici analizați s-au folosit o serie de codificări, prezentate mai jos. Astfel la stabilirea parametrilor de ieșire s-a notat cu „1” posibilitatea turbei de a reține o cantitate de poluant mai mică de 80%, cu „2” reținerea unei cantități de până la 85%, cu „3” – < 90%, cu „4” – < 95% și cu „5” pentru cazul în care adsorbantul reține până la 100% ionul metalic.

Pentru clasificarea instanțelor au fost utilizați șase clasificatori și anume: Non-Nested Generalized Exemplar (NNGE), Random Tree (RT), meta.Decorate (mD), PART, Best-First Decision Tree (BFTree) și J48.

4.2.1.1. Utilizarea clasificatorului NNGE

Rezultatele parțiale obținute cu ajutorul clasificatorului NNGE pentru datele normalizate sunt reprezentate de următoarele reguli:

Schema utilizată: weka.classifiers.rules.NNge -G 5 -I 5

Număr de instanțe: 987

Modalitate de testare: split 66.0% train, remainder test

```
class 1 IF : En=48.4375 ^ DS=5.248649 ^ pH=100.0 ^ Temp=37.58904 ^ C0=9.054915 ^ timp=100.0 (1)
class 3 IF : En=34.375 ^ DS=5.248649 ^ pH=100.0 ^ Temp=25.62889 ^ C0=9.415502 ^ 1.919194<=timp<=3.232326 (4)
class 3 IF : En=29.6875 ^ DS=5.248649 ^ pH=100.0 ^ Temp=25.62889 ^ C0=9.144012 ^ 2.777778<=timp<=4.040403 (4)
class 3 IF : En=100.0 ^ DS=5.248649 ^ pH=100.0 ^ Temp=40.15193 ^ 5.758667<=C0<=6.472113 ^ timp=100.0 (2)
class 1 IF : En=0.0 ^ DS=2.543941 ^ pH=88.22549 ^ Temp=41.00622 ^ C0=8.366126 ^ 1.904762<=timp<=2.142857 (2)
class 5 IF : En=100.0 ^ DS=18.77219 ^ pH=65.29617 ^ Temp=37.58904 ^ C0=32.55376 ^ timp=100.0 (1)
class 5 IF : En=34.375 ^ DS=5.248649 ^ pH=100.0 ^ 84.41678<=Temp<=100.0 ^ C0=18.831 ^ timp=16.66667 (5)
class 1 IF : En=0.0 ^ DS=10.38476 ^ pH=88.22549 ^ Temp=20.50311 ^ C0=7.981034 ^ timp=100.0 (1)
class 1 IF : En=29.6875 ^ DS=5.248649 ^ pH=100.0 ^ 4.552545<=Temp<=11.56495 ^ C0=9.144012 ^ timp=16.66667 (3)
class 4 IF : En=0.0 ^ DS=2.543941 ^ pH=88.22549 ^ Temp=73.20448 ^ C0=4.328435 ^ timp=25.0 (1)
```

Aceste reguli de clasificare a datelor normalizate pot fi interpretate astfel: “class 4 IF : En=0.0 ^ DS=2.543941 ^ pH=88.22549 ^ Temp=73.20448 ^ C0=4.328435 ^ timp=25.0 (1)” înseamnă că dacă o instanță are pentru *En* valoarea 0.0, *DS* = 2.543941, *pH* = 88.22549, *Temp* = 73.20448, *C0* = 4.328435 și timpul = 25, atunci clasa acelei instanțe este 4, deci procentul de reținere este cuprins între 90 și 95 %, conform cuantificării făcute anterior, iar regula este formată dintr-un set cu o instanță de antrenare.

În cazul în care sunt folosite toate datele pentru antrenare sunt clasificate corect toate instanțele. În cadrul metodei divizării datelor – 66 % pentru antrenare și 34 % pentru validare - din cele 336 instanțe folosite pentru validare au fost clasificate corect 280 (deci un procent de 83.33 %) și 56 au fost clasificate greșit.

4.2.1.2. Clasificatorul Random Tree - RT

Modalitatea de testare abordată în acest studiu a fost “cross validation 10 folds”. În urma aplicării acestui algoritm setului de date obținute pentru ionul Cd^{2+} a fost obținut un arbore de decizie, prezentat parțial mai jos:

Schema utilizată: weka.classifiers.trees.RandomTree -K 0 -M 1.0 -S 1

Număr de instanțe: 162

Mod de testare: 10-fold cross-validation

```
C0 < 67.43
| pH < 3.84 : 1 (21/0)
| pH >= 3.84
| | timp < 0.77
| | | timp < 0.54 : 1 (9/0)
| | | timp >= 0.54 : 2 (4/0)
| | | timp >= 0.77
| | | | timp < 15
| | | | | Temp < 51.75
| | | | | Temp < 30.45
| | | | | Temp < 28.6 : 4 (4/0)
| | | | | Temp >= 28.6
| | | | | | timp < 1 : 3 (4/0)
| | | | | | timp >= 1 : 4 (18/0)
```

Arborele rezultat poate fi interpretat astfel: dacă *C0* este mai mic decât 67.43, atunci se verifică dacă *pH* este mai mic decât 3.48, iar dacă sunt îndeplinite aceste două condiții, atunci clasa este 1. În această categorie se înscriu 21 de valori (21/0). În caz contrar, dacă *pH* este mai mare sau egal decât 3.48, se verifică dacă valoarea pentru *timp* este mai mică decât 0.77. Dacă instanțele care îndeplinesc această condiție au valoarea pentru *timp* mai mică decât 0.54 ele fac parte din clasa 1 (9

instanțe). Dacă valoarea pentru timp este mai mare sau egală decât 0.54, dar mai mică decât 0.77, condiție impusă pe ramura anterioară superioară, atunci instanțele fac parte din clasa 2 (4 valori), ș.a.m.d.

Dacă sunt folosite toate datele pentru testare, sunt clasificate corect toate instanțele. În cazul metodei *cross-validation*, din cele 162 instanțe folosite pentru testare au fost clasificate corect 145 (decu un procent de 89.51 %). Șaptesprezece au fost clasificate greșit, considerându-se că fac parte din alte clase decât cele corecte.

4.2.1.3. Clasificatorul meta.Decorate - mD

Prin aplicarea acestui clasificator setului de date obținute la eliminarea ionului de Co^{2+} , s-au obținut următoarele rezultate, prezentate parțial:

```
Schema de clasificare:      weka.classifiers.meta.Decorate -E 10 -R 1.0 -S 1 -I 10 -W
weka.classifiers.trees.J48 -- -C 0.25 -M 2
număr de instanțe:      203
modalitatea de testare:    split 66.0% train, remainder test
Decorate base classifiers:
J48 pruned tree
C0 <= 108.784
| pH <= 5.58: 1 (26.0)
| pH > 5.58
| | timp <= 0.558
| | | timp <= 0.352: 1 (13.0)
| | | timp > 0.352: 2 (2.0)
| | | timp > 0.558
| | | Temp <= 19.153: 1 (12.0/3.0)
| | | Temp > 19.153
| | | | C0 <= 68.024
| | | | Temp <= 21.433
| | | | | timp <= 0.97: 3 (4.0)
| | | | | timp > 0.97: 4 (18.0)
| | | | | Temp > 21.433
| | | | | DS <= 5
| | | | | DS <= 4.038: 1 (2.0)
| | | | | DS > 4.038: 5 (30.0)
| | | | | DS > 5
| | | | | DS <= 11.259: 3 (5.0/1.0)
| | | | | DS > 11.259
| | | | | DS <= 17.99: 4 (6.0)
| | | | | DS > 17.99: 5 (4.0)
```

Interpretarea arborelui de decizie este similară cu cea de la RT. Dacă sunt folosite toate instanțele pentru testare sunt clasificate corect 202 valori, adică 99.51 % din instanțe, una fiind clasificată incorect (0.49 %) - fiind considerată ca făcând parte din clasa 3, în realitate aparținând clasei 2. Dacă la testare se folosește regula *percentage split 66 %*, acest clasificator a ordonat corect 82.61 % din datele de testare (57 de instanțe), restul de 12 instanțe, adică 18.39 % fiind atribuite altor clase.

4.2.1.4. Clasificatorul PART

PART este un algoritm destul de simplu care nu efectuează optimizări globale pentru a produce reguli de mare acuratețe, ci adoptă o strategie „separă și cucerește”, adică formează o regulă, șterge instanțele acoperite de aceasta și continuă recursiv crearea de reguli pentru instanțele rămase până la

epuizarea instanțelor.

Folosind ca exemplu pentru clasificare cu acest tip de algoritm rezultatele experimentale obținute la adsorbția ionului de Hg^{2+} pe turbă, s-a obținut următorul set de reguli, prezentate parțial:

Schema utilizată: weka.classifiers.rules.PART -M 2 -C 0.25 -Q 1
Număr de instanțe: 198
Modalitatea de testare: 10-fold cross-validation
timp <= 4: 1 (114.0/1.0)
C0 <= 38.477: 1 (22.0)
pH <= 3.333 AND
Temp > 27 AND
C0 > 93.6 AND
DS <= 16.152: 3 (5.0)

Analizând aceste reguli se poate spune că atunci când parametrul *timp* are valoarea mai mică sau egală cu 4, adică în cazul a 114 instanțe, acestea fac parte din clasa 1. Dacă C_0 este mai mic sau egal cu 38.477, atunci 22 de instanțe fac parte din clasa 1, ș.a.m.d.. Dacă la testare se folosesc toate datele de antrenare sunt clasificate corect 94.95 % din date. Folosind metoda de testare 10-fold cross-validation, sunt clasificate corect 84.34 % din date, adică 167 de instanțe, restul de 31 de instanțe fiind atribuite altor clase.

4.2.1.5. Clasificatorul Best-First Decision Tree - BFTree

La utilizarea algoritmului BFTree pentru clasificarea datelor obținute la eliminarea ionilor de Ni^{+} din apele uzate se obține un arbore de decizie care se interpretează similar celor două anterioare. Rezultatul parțial al clasificării cu BFTree este prezentat mai jos:

Schema utilizată: weka.classifiers.trees.BFTree -S 1 -M 2 -N 5 -C 1.0 -P POSTPRUNED
Număr de instanțe: 204
Modalitatea de testare: 10-fold cross-validation
| | Temp >= 29.186
| | | C0 < 73.35: 5(16.0/0.0)
| | | C0 >= 73.35
| | | | Temp < 54.267
| | | | | Temp < 42.8665
| | | | | | Temp < 33.746: 2(2.0/0.0)
| | | | | | Temp >= 33.746: 3(4.0/0.0)
| | | | | Temp >= 42.8665: 4(5.0/0.0)
| | | | Temp >= 54.267: 5(5.0/0.0)
| | C0 >= 120.099
| | | Temp < 47.427: 1(33.0/0.0)
| | | Temp >= 47.427
| | | | Temp < 61.1075: 2(6.0/0.0)
| | | | Temp >= 61.1075: 3(2.0/0.0)

Prin testarea cu toate datele de antrenare, BFTree clasifică corect 93.58 % din cele 204 instanțe, 3 dintre acestea fiind clasificate greșit. Folosind metoda de testare *cross-validation 10-fold*, BFTree clasifică corect 86.27 % (176 instanțe), restul de 28 fiind atribuite unor clase greșite.

4.2.1.6. Clasificatorul J48 pruned tree

Utilizând datele obținute din procesul de reținere a ionului de plumb pe turbă, la testarea tuturor datelor au fost clasificate corect 214 instanțe, restul de 6 (2.73 %) au fost clasificate incorect.

Arborele de decizie rezultat este prezentat parțial mai jos:

```
Schema utilizată:      weka.classifiers.trees.J48 -C 0.25 -M 2
Număr de instanțe:    220
Modalitatea de testare: 10-fold cross-validation
pH <= 3.895
| pH <= 3.474: 1 (24.0)
| pH > 3.474
| | CO <= 67.63: 1 (2.0/1.0)
| | CO > 67.63: 3 (4.0/1.0)
pH > 3.895
| CO <= 26.203
| | CO <= 18.792: 1 (19.0)
| | CO > 18.792: 2 (2.0)
| CO > 26.203
| | timp <= 2.397
| | | timp <= 0.787: 1 (8.0)
| | | timp > 0.787: 4 (16.0)
| | timp > 2.397
| | | CO <= 259.678
| | | | pH <= 4.526
| | | | CO <= 67.63: 3 (3.0/1.0)
| | | | CO > 67.63: 4 (6.0/1.0)
```

Folosind ca modalitate de testare metoda *cross-validations 10 folds* au fost clasificate incorect 30 de instanțe, adică 13.64 % dintre valori.

4.2.1.7. Compararea rezultatelor furnizate de clasificatorii utilizați

În compararea celor 6 algoritmi, NNGE, RT, mD, PART, RFTree și J48 s-au luat în considerare următoarele erori apărute în urma clasificării:

- *Incorrectly Classified Instances* care arată direct numărul de instanțe din setul de validare care nu au fost clasificate corect (tabelul 4.17).

- *Root mean square error* ce reprezintă rădăcina erorii medii pătratice (tabelul 4.17).

Analizând tabelul centralizator, se poate afirma că dintre cei șase clasificatori cea mai bună comportare o are algoritmul RT cu ajutorul căruia s-au obținut valori minime la numărul de instanțe clasificate incorect în cazul a trei ioni metalici (Cd, Hg și Pb), iar pentru alte două (Co și Ni) valorile au fost foarte apropiate de valorile minime obținute cu alți algoritmi.

Deși metoda cu arborele de decizie este mai puțin eficientă, ea are ca avantaj faptul că furnizează modelul explicit de clasificare. În general, algoritmi cu structură arborescentă au erori și pot generaliza în limite acceptabile față de setul de antrenare.

Metoda NNGE, comparativ cu RT, furnizează reguli explicite. Toate instanțele de antrenare sunt memorate, iar noile instanțe sunt clasificate calculând „apropierea” de una sau mai multe instanțe din memorie.

În general, se poate afirma că algoritmi aplicați au furnizat rezultate bune la clasificarea condițiilor de reacție utilizate la îndepărtarea ionilor metalici din apele uzate, considerând drept criteriu (clase) procentul de îndepărtare a poluantului.

4.2.2. Degradarea fotocatalitică a RB5

Pentru clasificarea rezultatelor obținute în procesul de decolorare au fost utilizați următorii clasificatori, care fac parte din clasa arborilor de decizie și cea a meta-algoritmilor:

- algoritmul *trees.M5P*, este un clasificator de tip arbore de decizie;
- algoritmii *Bagging* și *RegressionByDiscretization*, ce aparțin categoriei *meta* clasificatorilor.

Rezultatele obținute cu cei trei algoritmi sunt prezentate detaliat în secțiunile următoare.

4.2.2.1. Clasificatorul *trees.M5P*

Schema de clasificare: weka.classifiers.trees.M5P -M 4.0

Mod de testare: 10-fold cross-validation

Reguli generate (prezentare parțială):

```
T <= 7.5 :
| T <= 2.5 : LM1 (16/9.95%)
| T > 2.5 : LM2 (16/32.402%)
T > 7.5 :
| T <= 17.5 :
| | Fe3 <= 29.425 :
| | | TiO2 <= 70.575 : LM3 (6/6.258%)
| | | TiO2 > 70.575 : LM4 (4/7.419%)
| | Fe3 > 29.425 :
| | | TiO2 <= 29.425 : LM5 (6/5.867%)
| | | TiO2 > 29.425 : LM6 (16/3.394%)
| T > 17.5 : LM7 (49/3.79%)
```

LM num: 1
RB5 =
-5.1448 * T
- 0.0829 * TiO2
- 0.0282 * H2O2
- 0.0502 * Fe3
+ 85.1915

LM num: 2
RB5 =
-5.1448 * T
- 0.1371 * TiO2
- 0.0826 * H2O2
- 0.1574 * Fe3
+ 70.2313

LM num: 3
RB5 =
-0.578 * T
+ 0.006 * TiO2
- 0.0058 * H2O2
- 0.0387 * Fe3
+ 18.674

Number of Rules : 7

=== Cross-validation ===

Correlation coefficient	0.9649
Mean absolute error	7.9688
Root mean squared error	11.472
Relative absolute error	31.6587 %
Root relative squared error	34.1431 %
Total Number of Instances	113

4.2.2.2. Clasificatorul *meta.Bagging*

Schema aplicată: weka.classifiers.meta.Bagging -P 100 -S 1 -I 10 -W

Mod de testare: 10-fold cross-validation

=== Modelul clasificării === - parțial

REPTree - Size of the tree : 5
=====

```
T < 2.5 : 96.79 (6/18.87) [4/24.13]
T >= 2.5
| T < 7.5 : 28.46 (12/234.29) [5/839.25]
| T >= 7.5 : 2.18 (57/27.11) [29/8.53]
```

REPTree - Size of the tree : 5
=====

```
T < 2.5
| TiO2 < 29.43 : 100 (5/0) [1/0]
| TiO2 >= 29.43 : 91.84 (9/19.12) [3/17.71]
T >= 2.5 : 5.38 (61/157.57) [34/49.95]
```

=== Cross-validation ===

Correlation coefficient	0.9747
-------------------------	--------

Mean absolute error	3.8079
Root mean squared error	7.4293
Relative absolute error	15.128 %
Root relative squared error	22.1111 %
Total Number of Instances	113

Mărimea arborelui de decizie : 99

4.2.2.3. Clasificatorul meta.RegressionByDiscretization

Schema de clasificare: weka.classifiers.meta.RegressionByDiscretization -B 10 -W

weka.classifiers.trees.J48 -- -C 0.25 -M 2

```

T <= 0: '(90-inf)' (16.0/3.0)
T > 0
| T <= 10
| | Fe3 <= 0: '(30-40]' (2.0/1.0)
| | Fe3 > 0
| | | TiO2 <= 8.85
| | | | T <= 5
| | | | H2O2 <= 8.85: '(40-50]' (2.0)
| | | | H2O2 > 8.85: '(30-40]' (3.0/1.0)
| | | | T > 5
| | | | H2O2 <= 8.85: '(10-20]' (2.0)
| | | | H2O2 > 8.85: '(-inf-10]' (3.0/1.0)
| | | TiO2 > 8.85: '(-inf-10]' (20.0/4.0)
| T > 10: '(-inf-10]' (65.0/1.0)

```

Correlation coefficient	0.9564
Mean absolute error	5.0469
Root mean squared error	9.7928
Relative absolute error	20.0503 %
Root relative squared error	29.1454 %
Total Number of Instances	113

5. Tehnici neuro-evolutive utilizate în optimizare

Pentru optimizarea unui proces din domeniul ingineriei chimice este necesar un model matematic bun. În general, pot fi utilizate două tipuri de modele: modele mecaniciste, bazate pe caracteristicile fizice și chimice ale procesului și modelele empirice, care lucrează cu seturi de date de intrare-ieșire. Rețelele neuronale artificiale reprezintă un instrument alternativ pentru modelarea proceselor complexe în cazul în care nu sunt disponibile informații complete despre acestea. Deși necesită o cantitate mare de date, cu o distribuție uniformă, RNA sunt frecvent folosite în modelare și optimizare, fiind capabile să efectueze predicții exacte asupra comportamentului procesului. Cu toate că modelarea cu RNA este o abordare complet empirică, ea poate reda cu ușurință și fără încărcare suplimentară a calculului procese nedefinite, neliniare. Mai mult decât atât, odată ce modelul RNA este instruit, se pot efectua oricât de multe predicții, în timp relativ scurt și, prin urmare, aceste modele sunt foarte potrivite pentru utilizare on-line [Dam ș.a., 2006].

5.1. Optimizare cu algoritmi genetici

Algoritmii genetici (AG) reprezintă un instrument de optimizare eficient, cu o capacitatea

crescută de a obține un optim global, chiar și atunci când în zona de căutare nu există alte informații decât funcția obiectiv, care atribuie o valoare pentru orice soluție.

5.1.1. Optimizarea procesului de fotocataliză a unei soluții de colorant RB5

5.1.1.1. Strategia de optimizare

Soluția generală a unei probleme de optimizare poate fi obținută considerând următoarele patru elemente: un model precis al procesului, un număr de variabile de control, o funcție de obiectiv și o metodă numerică adecvată pentru rezolvarea problemei specificate.

5.1.1.2. Rezultatele optimizării

Mai multe testări au condus la următoarele valori: $pop_size = 50$ (mărimea populației inițiale), $max_gen = 100$ (numărul maxim de generații), $cross_rate = 0.9$ (probabilitatea de crossover) și $mut_rate = 0.03$ (probabilitatea mutației).

Funcția de fitness a AG este funcția obiectiv a procedurii de optimizare. Rezultatele optimizării sunt reprezentate de valorile variabilelor de decizie (timp de iluminare, cantități de catalizator, H_2O_2 și Fe^{+3}) care conduc la o valoare minimă a funcției obiectiv, ceea ce înseamnă îndeplinirea valorii impuse pentru transmitanță.

Procedura de optimizare a fost implementată în Matlab cu un software original, cu funcții specifice programate pentru fiecare fază a algoritmului genetic. Domeniile de variație a variabilelor de decizie sunt reprezentate de constrângerile (5.4). Prin impunerea diferitelor valori pentru transmitanță în intervalul $75\% \div 100\%$, au fost obținute, prin procedura de optimizare cu AG.

Au fost făcute calcule suplimentare pentru datele din tabelul 5.1 în ceea ce privește energia necesară pentru procesul de decolorare (energia consumată de sursa de lumină și energia necesară pentru agitarea amestecului), iar datele au fost sistematizate și ordonate în sens descrescător al consumului de energie utilă (tabelul 5.2). În tabelul 5.2, au fost marcate cu benzi gri două valori, având un necesar redus de energie și valori relativ ridicate pentru transmitanță (raportul mic c/c_0 , în care c este concentrația finală de colorant și c_0 - concentrația inițială de colorant).

Tabelul 5.2. Energia necesară pentru procesul de decolorare atașată datelor din **tabelul 5.1**

D_d , [%]	Timpul, [min]	TiO_2 , [g L ⁻¹]	H_2O_2 , [mg L ⁻¹]	Fe^{+3} , [mg L ⁻¹]	c/c_0	Energia, [kJ]
93	5.86	0.37	398.20	45.51	0.03	3.16
88	5.31	0.48	250.71	41.69	0.05	2.87
82	5.12	0.75	275.49	16.72	0.07	2.76
76	5.10	0.62	495.93	13.72	0.10	2.75
77	4.98	0.57	549.10	13.67	0.09	2.69
92	4.73	0.61	297.71	30.68	0.03	2.55

5.1.2. Optimizarea procesului de eliminare a metalelor grele din apele uzate

Scopul principal al acestui studiu a fost elaborarea unei proceduri generale de optimizare, prin

combinarea unei rețele neuronale cu arhitectură simplă cu un algoritm genetic, aplicată la optimizarea procesului de îndepărtare a ionilor de metale grele din soluții apoase, folosind turbă (de la Poiana Stampei, România) în calitate de adsorbant. Datorită complexității procesului de adsorbție, stabilirea condițiilor optime necesare pentru îndepărtarea eficientă a poluantului pe turbă implică un studiu experimental laborios. Acesta include evaluarea influenței temperaturii, a timpului de contact, a concentrației inițiale a ionilor de metale grele, a pH-ului soluției și a dozei de turbă asupra eficienței procesului de adsorbție.

5.1.2.1. *Strategia de modelare și optimizare*

Au fost testate o multitudine de combinații între parametri menționați mai sus, înregistrând MSE, corelația (r) între predicțiile rețelei și datele experimentale și eroarea procentuală (E_p). Apoi, cea mai bună configurație a fost considerată ca un compromis între precizie și simplitate. Au fost proiectate și testate topologii MLP(6:x:y:1) - perceptron multistrat cu șase variabile de intrare, x și, eventual y , neuroni intermediari și o variabilă de ieșire (eficiența procesului). Acest model a fost inclus în procedura de optimizare și poate fi reprezentat prin ecuația 5.5:

$$\text{RNA [Intrări: } E, C_p, \text{ pH, T, } C_0, t; \text{ Ieșiri: } q] \quad (5.5)$$

Metoda aleasă pentru rezolvarea problemei de optimizare pentru găsirea condițiilor optime de lucru care conduc la eficiență maximă a depoluării a fost un AG simplu. Determinarea principalilor parametri AG se bazează pe încercări succesive. Pentru codificare s-a ales versiunea reală deoarece aceasta oferă precizie arbitrară la căutarea soluției optime și elimină procesele de codare și decodare, ducând astfel la o creștere a vitezei de convergență a algoritmului.

Când este atins numărul maxim de generații (pre-stabilit), algoritmul se oprește. Acesta este criteriul de oprire particular folosit în acest studiu. În plus, natura stocastică a algoritmului (inițializare aleatorie) implică repetarea de mai multe ori a fiecărei rulări AG pentru ca soluțiile sale să fie de încredere.

5.1.2.2. *Rezultatele modelării și optimizării*

Pe baza performanțelor sale a fost selectată o rețea neuronală de tip MPL(6:21:7:1) care are MSE = 0.000536, $r = 0.00846$, și $E_p = 4.769\%$.

Modelul MLP(6:21:7:1) a fost asociat cu AG pentru determinarea condițiilor optime de lucru (electronegativitatea metalului, doza de turbă, pH-ul, temperatura, concentrația inițială de ion metalic și timpul), care conduc la o eficiență maximă a procesului de adsorbție. În simulările bazate pe AG, q_d a fost stabilit la 100 %. Înainte de a oferi soluția, au fost efectuate o serie de rulări pentru a stabili cele mai bune valori ale parametrilor de control ai algoritmului. Tabelul 5.4 prezintă o serie de rezultate de optimizare obținute pentru zinc ($E = 1.65$), cu diferite valori ale parametrilor AG.

Un pas important în procedura de optimizare este validarea rezultatelor obținute. În tabelul 5.5, rezultatele simulării cu AG au fost obținute pentru pop_size = 100, max_gen = 400, cross_rate = 0,9 și mut_rate = 0.03. De asemenea, s-au impus unele constrângeri (limitări ale intervalelor de valori pentru variabile de decizie) pe baza unor considerente practice. Acestea sunt prezentate în tabelul 5.6.

Tabelul 5.4. Rezultate de optimizare obținute cu diferite valori pentru parametrii de control ai AG

Parametrul de control AG	pop_size	100	300	400	200	800	200	900
	max_gen	50	300	100	400	100	300	100
	cross_rate	0.9	0.9	0.9	1.3	0.6	1.5	1.7
	mute_rate	0.03	0.03	0.03	0.03	0.1	0.9	0.2
Variabila de decizie								
Electronegativitatea metalului		1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
Doza de turbă		23.09	22.79	10.85	23.94	26.48	21.78	11.02
pH		4.13	4.21	4.98	4.18	3.93	5.36	4.09
Temperatura		41.74	41.49	16.90	39.99	39.38	22.75	46.71
Concentrația inițială		67.25	69.94	206.86	75.02	55.38	118.67	53.03
Timpul		11.75	11.68	11.96	10.88	11.20	5.29	14.04

O concluzie importantă este aceea că rezultatele experimentale sunt în concordanță cu datele de optimizare oferite de AG (q_f comparativ cu q_d).

Tabelul 5.5. Validarea condițiilor optime de lucru obținute cu procedura RNA – AG

No.	Metal	q_d	E	$C_p(g \cdot L^{-1})$	pH	$T, (^{\circ}C)$	$C_0(mg \cdot L^{-1})$	t, (min)	q_f
1	Pb	99.95	2.33	6.23	5.52	12.5	100	13.08	95.80
2	Zn	100	1.65	10.8527	4.98	40.9	206.86	11.96	98.79
3	Zn	100	1.65	14.0552	5.08	16.9	504.53	10.25	88.925
4	Cu	100	1.9	15.0765	3.65	29.5	109.58	11.59	98.27
5	Cu	100	1.9	12.549	4.82	17.4	506.85	12.33	86.48

Din tabelul 5.5 se poate observa că atunci când sunt impuse limitări doar la domeniul pH-ului (simulările 2 și 4) rezultatele furnizate de AG sunt în strânsă concordanță cu valorile experimentale, eroarea maximă fiind de doar 1.73 %. Aceste erori cresc în cazul în care se impun (din considerente practice) constrângeri și asupra altor parametri ai procesului.

Tabelul 5.6. Limitările impuse simulărilor prezentate în tabelul 5.5

Nr. simulării	pH	$T, (^{\circ}C)$	$C_0(mg \cdot L^{-1})$
2, 4	4 – 6	-	-
3, 5	4 – 6	6 - 20	490 – 519.36
1	5.5 – 6	10 - 20	-

Având în vedere faptul că o temperatură de aproximativ 40 de grade (valoare furnizată de algoritmul genetic în cazul simulării 2) se poate întâlni destul de rar în practică, în cazul simulării 3 a fost impus intervalul 6 – 20 °C pentru temperatură, ceea ce a dus la o creștere a erorii

5.2. Optimizarea rețelelor neuronale cu algoritmul evoluție diferențială

5.2.1. Utilizarea DE în studiul procesului de depoluare a unor fluxuri gazoase ce conțin compuși organici volatili

Modelarea procesului de depoluare a unor fluxuri de gaz care conțin compuși organici volatili

(COV) a fost rezolvată folosind o abordare neuro-evolutivă care constă într-o combinație hibridă a unui algoritm evolutiv diferențial și o procedură de căutare locală, aplicată pentru a determina un model neuronal optim.

5.2.2. Descrierea procesului de înlăturare a unor compuși volatili

Făcând referire la procesul de adsorbție ca fiind unul dintre cele mai folosite mijloace de îndepărtarea a COV, complexitatea lui derivă din faptul că este influențat de: tipul și concentrația COV-urilor în debitul inițial de poluant, debitul de gaz, umiditatea relativă a fluxului de gaz, natura și caracteristicile fizico-chimice ale absorbantului, lungimea patului adsorbant în coloană, timpul de staționare și temperatura procesului de adsorbție.

Compusul organic volatil folosit a fost n-hexan, cu un grad de puritate de 99.9 %, achiziționat de la Chemical Company și utilizat fără altă purificare. Dinamica adsorbției vaporilor de n-hexan a fost studiată comparativ, pe două tipuri de adsorbanți: pe cărbune activ granulat AC 20 (de origine bituminoasă) și pe cele două rășini polimerice reticulate nefuncționalizate Hypersol-Macronet TM, MN 202 și, respectiv, MN 250. Ambii polimeri constau în polistiren macroporos reticulat cu divinilbenzen fără grupări funcționale.

Pentru a studia efectul concentrației asupra timpului de străpungere și a capacității de adsorbție, concentrația de vapori de n-hexan în curentul gazos a fost variată la 7, 11 și 16 mg/L, la debitul de 130 mL/min. Lungimea stratului de adsorbant în coloană a fost 1 cm pentru toate cele trei materiale studiate.

Pentru a determina efectul înălțimii patului de adsorbant asupra timpului de străpungere și a capacității de adsorbție a vaporilor de n-hexan, au fost efectuate experimente cu 20 mg/L de n-hexan trecut la debitul de 130 mL/min, la diferite valori ale lungimii patului de MN 202, MN 250 și, respectiv, AC 20, adică 1, 1.5 și 2 cm.

Pentru a examina efectul temperaturii asupra procesului de adsorbție a n-hexanului, temperatura a fost menținută la valorile de 30, 40 și 50 °C, la o concentrație de 11 mg/L de n-hexan, un debit de 130 mL/min și 1 cm lungime a stratului pentru toți cei trei adsorbanți.

5.2.3. Metodologie de optimizare și modelare

Simplitatea utilizării RNA este înșelătoare deoarece instruirea este o sarcină dificilă atunci când se dorește obținerea unei arhitecturi optimizate. În aceste condiții, determinarea unei topologii optime este o problemă dificilă, în literatura de specialitate existând diferite reguli contradictorii. Pentru a rezolva acest aspect, RNA au fost combinate cu algoritmi evolutivi (EAs), avantajul acestei abordări constând în:

- evoluția simultană a mai multor caracteristici definitorii;
- o definiție flexibilă a criteriului de performanță;

- posibilitatea de cuplare a AE cu un algoritm de învățare [Floreano ș.a. 2008].

Algoritmul diferențial evolutiv (DE) este o tehnică de inspirație biologică capabilă să lucreze cu o varietate de funcții obiectiv, inclusiv funcții nediferențiabile, neliniare sau multimodale [Pant ș.a., 2009]. Este un algoritm de optimizare stohastic, bazat pe populație, puternic și ușor de implementat, care a fost aplicat cu succes pentru a rezolva probleme din diverse domenii, cum ar fi proiectarea, controlul și programarea în inginerie chimică, luarea de decizii sau procesarea imaginilor [Feoktistov, 2006].

După ce au fost colectate datele, a fost aplicată o procedură de normalizare. Aceasta este una dintre metodele cele mai utilizate de pre-procesare ce duce la rezultate bune, deoarece poate reduce eroarea de estimare, timpul de calcul și poate schimba capacitatea de software de risc discriminatoriu ridicat [Leeghim ș.a., 2008].

5.2.4. Rezultate ale modelării

5.2.4.1. Modelarea cu rețele neuronale

După ce datele experimentale au fost colectate și prelucrate cu ajutorul procedurii de normalizare și după ce au fost aplicate considerentele practice legate de antrenarea / testarea rețelelor neuronale, s-a început determinarea unui model optim pentru procesul considerat. Această sarcină a fost realizată prin efectuarea de simulări folosind algoritmul hSADE-NN propus.

Cele mai bune rețele sunt cele care au cea mai mare valoare a funcției de fitness. Valoarea de fitness maximă generată prin folosirea algoritmului hSADE-NN este de 16.478 și corespunde unei structuri 5:18:01.

După cum se poate observa din figura 5.9, după 200 de generații, antrenarea algoritmului poate fi oprită deoarece nu se mai realizează îmbunătățire semnificativă. Pe de altă parte, dat fiind faptul că rezultatul dorit corespunde unei rețele neuronale optime care modelează procesul considerat, numărul de simulări efectuate este de 1000. Generație după generație, $MSE_{antrenare}$ devine tot mai mică, iar $MSE_{testare}$ variază, deși păstrează un trend descendent după cum este indicat de liniile de tendință din Figura 5.9. Această evoluție arată că rețeaua determinată nu este suprainstruită, existentând o bună corelare între datele dorite și cele generate cu rețeaua 15:18:01 în faza de testare (figura 5.10).

Analizând figura 5.9, se poate observa că evoluția MSE în ambele faze, de formare și testare, este similară, înregistrând schimbarea cea mai abruptă în primele 20 % generații din numărul total. În restul de 80 %, rețelele evoluează mai lent, indivizii fiind plasați în optime locale din care algoritmul încearcă să scape.

Se poate observa că MSE în faza de testare, pe durata evoluției ultimelor 10 % generații, are o linie de tendință mai abruptă, ceea ce indică faptul că, dacă se prelungește spațiul maxim permis numărului de generații, poate fi găsită o rețea mai bună. Deoarece această îmbunătățire este relativ mică, iar resursele de calcul consumate cresc, se consideră ca un compromis între precizie și complexitate că rețea MLP(5:18:1) este un model adecvat pentru procesul de depoluare a unor fluxuri

gazoase care conțin compuși organici volatili.

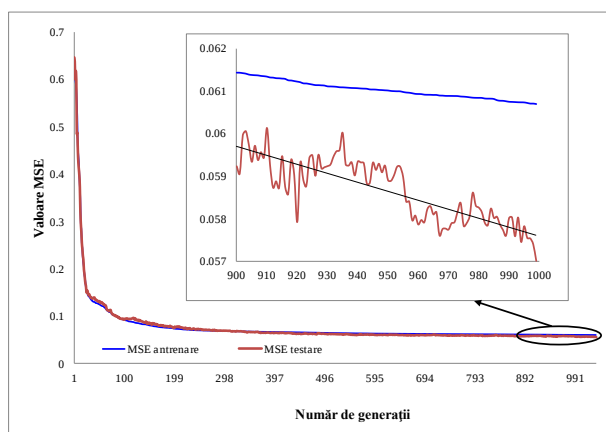


Figura 5.9. Evoluția erorilor $MSE_{antrenare}$ și $MSE_{testare}$ pe parcursul determinării modelului rețelei neuronale utilizând algoritmul hSADE-NN

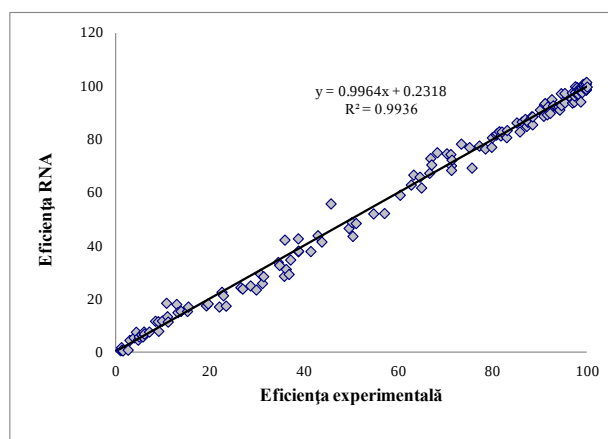


Figura 5.10. Datele experimentale în funcție de predicțiile rețelei MLP(5:18:1), în faza de testare

Linia de tendință mai accentuată observată în hSADE-NN este rezultatul introducerii celui de al doilea algoritm de căutare locală. Prin alternarea a doi algoritmi locali diferiți, probabilitatea de a crea un individ care poate introduce o nouă direcție de căutare în faza mutația este mai mare. În consecință, spațiul de căutare este mai bine scanat pentru zonele fezabile în care optimul poate fi găsit.

5.2.4.2. Comparații cu modelarea clasică

Pentru a investiga comportamentul vaporilor de n-hexan la adsorbția pe cele trei adsorbanti, AC20, MN 202 și MN250, a fost aplicat și modelul dezvoltat de Yoon și Nelson - un model descriptiv care utilizează date experimentale pentru a calcula parametrii modelului. Ecuația care descrie modelul este:

$$\ln \frac{C_{out}}{C_{in} - C_{out}} = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN} \quad (5.10)$$

unde, k_{YN} este constanta de viteză (min^{-1}), τ este timpul necesar pentru străpungerea a 50 % din adsorbant (min), și t este timpul de străpungere (probă) (min).

Valorile k_{YN} și τ au fost determinate din dependența $\ln[C_{out}/(C_{in}-C_{out})]$ - t , la debitul de 130 cm^3/min , la o înălțime a patului de sorbent de 1 cm pentru fiecare adsorbant utilizat și viteza spațială de 2.75 s^{-1} . Aceste valori sunt listate în tabelul 5.9 pentru sorbenții MN 202, MN 250 și AC 20.

Tabelul 5.9. Parametrii Yoon-Nelson pentru adsorbanții MN202, MN 250 și AC 20 [Buburuzan ș.a., 2010]

Adsorbant	Parametrii Yoon-Nelson	
	k_{YN} (min^{-1})	τ (min)
MN 202	0.1393	27.4064
MN 250	0.1242	39.583
AC 20	0.1367	34.1902

Comparând rezultatele obținute în urma modelării cu cele două tipuri de metode, algoritmul DE și Yoon-Nelson, se poate vedea o bună corelație a rezultatelor obținute practic cu cele care rezultă în urma predicției cu modelele menționate (figura 5.11).

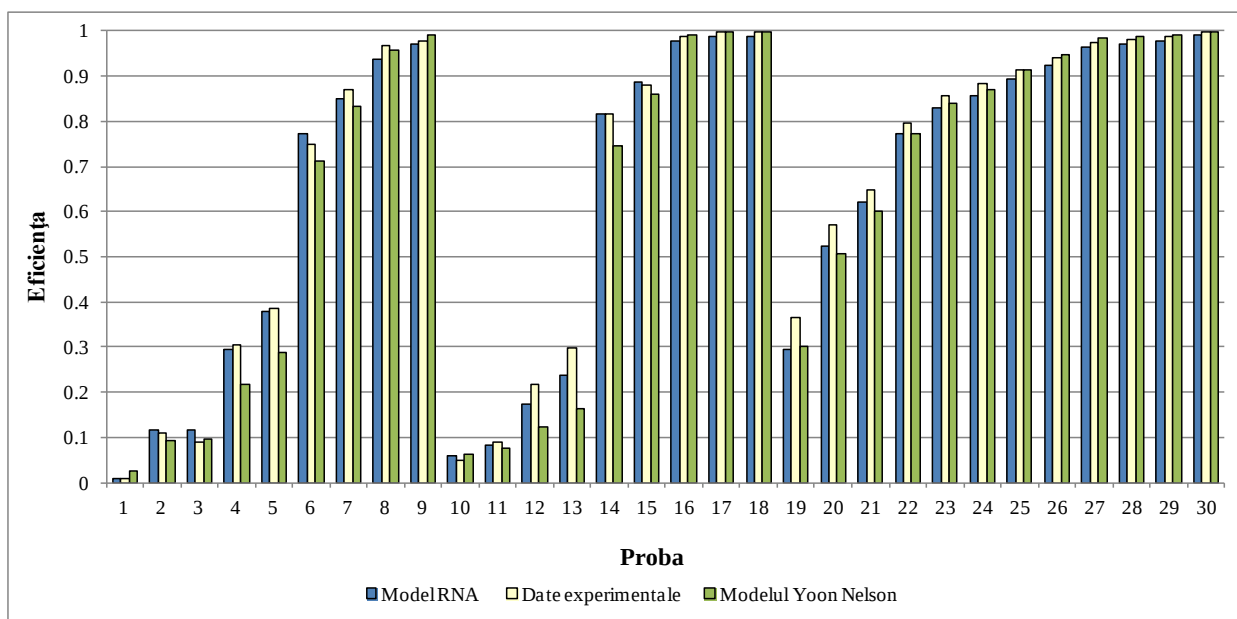


Figura 5.11. Comparații între seturile de date experimentale și cele obținute în urma predicțiilor făcute cu modelele Yoon Nelson și MLP(5:18:1)

Coeficientul de corelație al datelor experimentale cu predicțiile rețelei neuronale are valoare 0.9972, iar pentru predicțiile obținute prin modelarea Yoon-Nelson acesta este de 0.9926, ceea ce indică o redare (simulare) bună a procesului prin utilizarea modelării cu rețele neuronale. În figura 5.12 sunt prezentate pentru comparație ecuațiile liniilor de tendință și coeficientul de abatere medie patrată pentru datele prezise de modelele neuronal și Yoon-Nelson. Se poate observa și din aceste grafice că modelarea neuronală poate face predicții bune, furnizând valori mai precise, comparativ cu modelarea Yoon-Nelson.

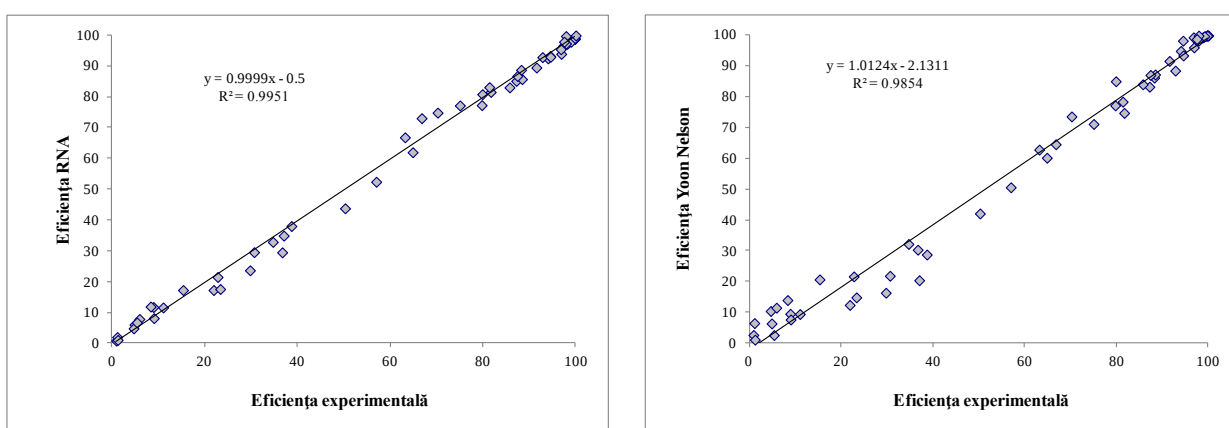


Figura 5.12. Comparații între predicțiile făcute cu RNA și cu modelul Yoon-Nelson, pentru $T = 30^\circ\text{C}$ și o grosime a stratului adsorbant de 1 cm, pentru toate cele trei concentrații inițiale.

5.3. Optimizarea modelelor neuronale folosind sisteme imune artificiale

Din clasa algoritmilor evolutivi, algoritmi genetici (AG) au fost folosiți ca metodă preferată pentru proiectarea arhitecturii optime a rețelelor neuronale.

Algoritmul Selecție Clonală (SC), cel mai utilizat reprezentant al clasei SIA, imită următoarele

mecanisme: selecție clonală, expansiune clonală și maturarea afinității. Algoritmii SC au fost dezvoltați ca mecanisme eficiente de căutare și de optimizare [Cutello ș.a., 2011]. Celulele sunt supuse unor procese de clonare, mutație și selecție, concept care este foarte asemănător cu cel al evoluției folosit în algoritmii evolutivi.

Având în vedere că metalele grele conținute în apele reziduale au un efect toxic pronunțat și că acestea au tendința de a se acumula (fapt care pune în pericol nu numai ecosistemele, ci și sănătatea populației care trăiește în imediata apropiere), se cere o analiză atentă a metodelor utilizate pentru îndepărtarea lor. Pe de altă parte, crearea de modele matematice care pot efectua predicții asupra diferitelor aspecte ale acestei probleme și pot oferi soluții alternative optime reprezintă o bună abordare, care poate fi utilizată în scopul de a înlocui experimente. Prin urmare se determină un model neuronal pentru eliminarea metalelor grele din apele uzate, folosind principiul selecției clonale. În domeniul ingineriei, algoritmul SC este rar folosit pentru optimizare, combinația RNA-SC nefiind aplicată pentru modelarea și optimizarea proceselor chimice.

5.3.1. Dezvoltarea metodologiei SC-RNA

În acest studiu s-a utilizat o serie de date experimentale obținute printr-o metodă de sorbție discontinuă care implică amestecarea absorbantului cu un anumit volum de soluție ce conține una din speciile care urmează a fi îndepărtate, cu scopul de a elimina în cantitate cât mai mare poluantul (metalul).

Scopul principal al acestui studiu a fost dezvoltarea unui model optim folosind rețele neuronale care evaluează eficiența procesului de sorbtie în funcție de condițiile de lucru.

5.3.2. Rezultatele simulării

Folosind varianta modificată a selecției clonale descrisă anterior au fost efectuate o serie de simulări în scopul determinării celui mai bun model neuronal pentru caracterizarea procesului de îndepărtare a metalelor grele din apele reziduale. Pentru a rula aceste simulări, un set de parametri legați de optimizatorul SC a fost setat la valori fixe. Astfel, procentul populației care este clonată în fiecare generație (Cl) este de 30, pentru fiecare individ selectat sunt generate un număr de 10 clone (Cli), anticorpii nou elaborați care sunt introduși în populație (Na) reprezintă 5% din populația actuală, factorul de mutație (MF) este de 20, iar numărul de generații (G) este setat la 2500.

Pentru cea mai bună rețea neuronală obținută, diferențele dintre datele așteptate și cele prezise sunt prezentate în figura 5.14.

Comparația între datele experimentale și predicțiile furnizate de către RNA optimă dezvoltată cu metodologia SC-RNA prezintă o concordanță acceptabilă. În consecință, această tehnică poate fi considerată utilă pentru proiectarea de modele precise pentru diferite procese aparținând domeniului

ingineriei chimice. În plus, metoda SC-RNA asigură rezultate de încredere pentru rețelele neuronale dezvoltate, cu șanse reale de a fi obținute în variante optime, comparativ cu bine cunoscuta și frecvent utilizata tehnică încercare-și-eroare.

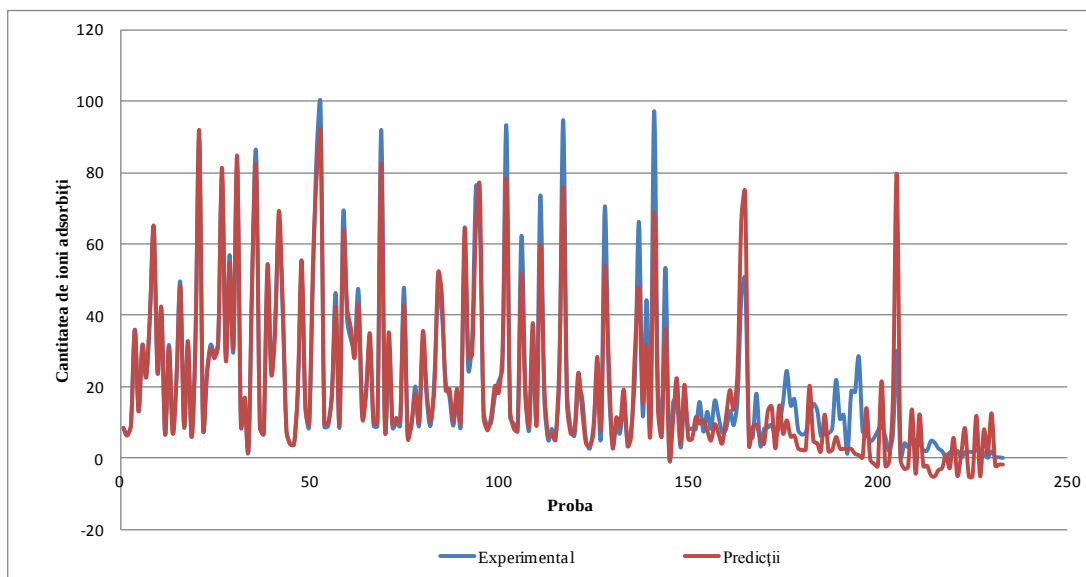


Figura 5.14. Date experimentale (așteptate) comparate cu predicțiile celei mai bune rețele neuronale în faza de testare

5.4. Optimizare bazată pe metodologia suprafeței de răspuns

5.4.1. Optimizarea procesului de decolorare fotocatalitică unui efluent ce conține RB5

Pentru procesul de degradare fotocatalitică a apelor uzate ce conțin colorantul RB5, a fost aplicată pentru optimizare și metodologia suprafeței de răspuns, MSR (față de RNA – GA prezentată anterior).

În secțiunea curentă, s-a realizat optimizarea parametrilor de reacție a fotodegradării RB5 prin metodologia suprafeței de răspuns și proiectare experimentală. Eficiența îndepărtării colorantului a fost selectată ca răspuns pentru procesul de optimizare, iar relația funcțională între răspuns și variabilele independente cele mai semnificative (factori de proces) a fost stabilită prin proiectare experimentală. Cei mai importanți factori luați în considerare în proiectarea experimentală au fost doza de TiO_2 și concentrațiile inițiale de H_2O_2 și Fe^{3+} .

5.4.2. Metodologia de optimizare multivariabilă a experimentelor

Pentru modelarea suprafeței de răspuns și optimizarea procesului de fotodegradare a fost folosită metoda de proiectare a experimentelor compozit centrată. Factorii experimentali luați în considerare au fost următorii: cantitatea de catalizator TiO_2 și concentrația inițială a ionului Fe^{3+} și a H_2O_2 . Intervalele de lucru și nivelele variabilelor independente sunt prezentate în tabelul 5.13.

Pentru modelarea cu MSR, a fost utilizată o metodă de proiectare experimentală 2^3 - factorial central compozită, cu șase puncte axiale ($\alpha = 1.215$) și două replici de la punctul central ($n_0 = 2$) care

conduce la un număr total de 16 de experimente.

Condițiile de operare inițiale au fost planificate în funcție de proiectarea experimentelor și a fost determinată cinetica decolorării fotocatalitice a apei uzate artificiale ce conține RB5 în funcție de condițiile planificate. Eficiența îndepărtării colorantului, Y (%), a fost considerată ca fiind mărimea de ieșire din procesul de optimizare.

Rezultatele experimentale ale eficienței îndepărtării colorantului Y (%) au fost determinate în concordanță cu condițiile inițiale planificate și sunt prezentate în ultima coloană a tabelului 5.14.

Din analiza rezultatelor obținute în urma planificării experimentelor se poate observa o concordanță foarte bună între repetările experimentelor C1 și C2. De asemenea, valorile experimentelor S1 și S5 sunt foarte apropiate. Se observă că influențele $[\text{TiO}_2]$ și $[\text{H}_2\text{O}_2]$ asupra funcției obiectiv sunt similare. Acest lucru ar putea fi explicat luând în considerare răspunsurile similare obținute pentru ambii factori, la același nivel de variație din experimentele planificate.

Cu ajutorul metodei de regresie liniară multiplă [Akhnazarova și Kafarov, 1982; Neddermeijer ș.a., 2000] a fost dezvoltată o ecuație pătratică de regresie pe baza proiectării statistice experimentale. Importanța tuturor coeficienților de regresie a fost verificată prin intermediul testului Student t. Modelul de regresie final, în termeni de factori codificați, este prezentat în ecuația 5.15:

$$Y = 93.66 + 2.75 x_1 + 5.114 x_2 + 2.205 x_3 + 3.079 x_1^2 - 7.165 x_2^2 + 3.105 x_3^2 \quad (5.15)$$

cu limitele $-\alpha \leq x_j \leq +\alpha$, $j = 1, 2, 3$ ($\alpha = 1.215$).

În ceea ce privește factorii reali, eficiența eliminării culorii este exprimată prin ecuația de regresie 5.16:

$$Y = 84.16 - 20.036[\text{TiO}_2] + 0.961[\text{Fe}^{3+}] - 0.027[\text{H}_2\text{O}_2] + 21.895[\text{TiO}_2]^2 - 0.012[\text{Fe}^{3+}]^2 + 3.45 \times 10^{-5}[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (5.16)$$

pentru intervalele: $0.169 \leq [\text{TiO}_2] \leq 1.081$ [mg L^{-1}]; $1.732 \leq [\text{Fe}^{3+}] \leq 61.267$ [mg L^{-1}] și $135.5 \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 864.5$ [mg L^{-1}].

Tabelul 5.15. Condițiile optime (g/L TiO_2 , mg/L Fe^{3+} , $\text{mg/L H}_2\text{O}_2$) pentru obținerea unei eficiențe prezise de 100%, la eliminarea colorantului RB5

x_1^*	$[\text{TiO}_2]^*$ (g L^{-1})	x_2^*	$[\text{Fe}^{3+}]^*$ (mg L^{-1})	x_3^*	$[\text{H}_2\text{O}_2]^*$, (mg L^{-1})	Y^* (%) Experiment	Y^* (%) Prezis
-0.447	0.458	0.357	40.243	1.0843	825.3	99.301	100

* Valorile parametrilor în condiții optime.

Tabelul 5.16. Condițiile optime de eliminare a RB5, furnizate de AG (tabelul 5.2.-parțial)

D_d , [%]	Timpu, [min]	TiO_2 , [g L^{-1}]	Fe^{3+} , [mg L^{-1}]	H_2O_2 , [mg L^{-1}]	c/c_0
93	5.86	0.37	45.51	398.20	0.03
92	4.73	0.61	30.68	297.71	0.03

Comparând cele două tabele, 5.15 și 5.16, respectiv metodele RMS și AG, se poate observa

similitudinea condițiilor de lucru optime determinate. Astfel, în cazul modelării cu metoda suprafeței de răspuns au fost obținute valori ceva mai ridicate pentru cantitățile de reactanți ce trebuie folosite pentru eliminarea colorantului. Timpul necesar atingerii randamentului propus (92% și 93%) este mai ridicat în cazul algoritmului genetic (4.74 și respectiv 5.86 minute) comparativ cu perioada de timp (4 minute) după care au fost determinate valorile folosite la optimizarea cu MSR. Aceste valori au fost furnizate de algoritmul genetic care a rezolvat problema studiată fără a avea vreo constrângere din punctul de vedere al perioadei de distrugere a RB5.

6. Concluzii generale

6.1. Concluzii referitoare la obiectivele rezolvate în teză

Prezenta teză de doctorat propune metodologii de modelare și optimizare bazate, în principal, pe tehnici softcomputing, care sunt testate și adaptate pe procese din ingineria chimică și protecția mediului. Astfel, au fost rezolvate următoarele obiective:

- **Elaborarea unei metodologii de modelare cu rețele neuronale.**

- ◀ Variantele acestei metode rezultă din utilizarea diferitelor *tipuri de rețele neuronale*: feed-forward cu număr diferit de straturi ascunse și neuroni intermediari, feed-forward generalizate și rețele neuronale modulare. În acest fel s-au testat comparativ performanțele acestora, în dependență cu topologia și procesul supus modelării.

- ◀ S-a acordat o atenție deosebită *constituirii bazelor de date* ce provin din experimente, selectării parametrilor de intrare și de ieșire funcție de scopul modelării și pre-procesării datelor. Aceste etape, alături de numărul și calitatea datelor disponibile (precizia determinărilor și repartizarea uniformă în domeniul investigat) sunt condiții esențiale pentru obținerea unor modele capabile să efectueze predicții bune.

- ◀ *Una din metodele de dezvoltare a topologiei modelelor* a fost „încercare și eroare”, dar au fost incluse etape speciale de determinare a celor mai bune valori pentru numărul de neuroni intermediari și numărul de epoci de antrenare, evitându-se astfel overtraining-ul. Criteriile de selectare a celor mai bune rețele au fost erorile medii pătratice și timpul de antrenare.

Metodologia a fost testată pe două studii de caz: îndepărtarea ionilor de metale grele din ape uzate folosind turba ca adsorbent (SC1) și eliminarea colorantului RB5 din ape uzate prin fotocataliză (SC2).

Pentru determinarea structurii optime a modelelor neuronale au fost aplicate și alte metode, respectiv metode bazate pe algoritmi de inspirație biologică: algoritmi genetici, algoritmul evoluție diferențială și algoritmi din clasa sistemelor imune artificiale.

- ◀ În primul caz, notat **SC1**, s-a urmărit modelarea eficienței procesului funcție de condițiile de lucru. S-au realizat două tipuri de modelări: **1. Modelarea neuronală directă**, având drept scop obținerea

unor rețele neuronale care să realizeze predicții ale randamentului de îndepărtare a ionilor metalici din apele uzate funcție de condițiile de lucru. În acest caz, se disting două moduri de lucru: **a)** folosind datele experimentale corespunzătoare fiecărui metal, deci dezvoltând modele neuronale separate pentru fiecare metal (Cd, Co, Hg, Ni, Pb) și **b)** utilizând întreaga baza de date, pentru toate metalele considerate, caz în care modelul poate fi utilizat pentru orice tip de metal sau combinații de metale aflate în ape uzate. **2. Modelarea neuronală inversă**, prin care s-a urmărit rezolvarea următoarelor probleme: **a)** determinarea valorilor dozei de sorbent și a temperaturii soluției care conduc la un grad ridicat de îndepărtare a ionilor metalici din apele uzate și **b)** stabilirea tipului de ion metalic (pe bază de electronegativitate) și a temperaturii de operare pentru eliminarea maximă a poluantului.

Rezultatele obținute la modelare în varianta **1a** evidențiază modele de tip MLP relativ simple, cu performanțe foarte bune (corelație peste 0.996 și erori procentuale sub 9 %). Pentru cazul **1b**, cele mai bune rezultate au fost obținute cu un model MNN(6:14:1) cu următoarele performanțe la validare: 2.72% eroare relativă și 0.9994 corelație. Corespunzător tipului MLP, care înseamnă o structură mai simplă și o antrenare mai rapidă, performanțele pentru MLP(6:24:8:1) sunt, de asemenea, bune: $E_r = 6.52\%$ și $r = 0.9988$. De reținut faptul că timpul de antrenare este de 5 - 6 ori mai mare în cazul rețelelor de tip MNN însoțite de algoritmul Levenberg Marquardt. Prin urmare, alegerea unui model neuronal va fi rezultatul evaluării complexității și preciziei modelului, criteriul considerat fiind funcție de necesități.

Modelarea inversă este, în general, mai dificil de condus în sensul că nu se obțin totdeauna rezultate satisfăcătoare deoarece existența dependenței directe nu garantează și dependența inversă – condiție a unei modelări acceptabile. În cazul de față, s-au obținut rezultate acceptabile cu o rețea mai complexă, MNN(5:20:2), cu r peste 0.98 și eroare relativă sub 3.5 % pentru ambele tipuri de modelare.

◀ Cel de-al doilea studiu **SC2** constă în modelarea transmitanței în procesul de fotocataliză a colorantului RB5. Baza de date s-a obținut realizând experimente într-un reactor fotocatalitic în care colorantul azoic Reactiv Black 5 (RB5) a fost decolorat printr-o reacție fotocatalitică folosind TiO_2 P-25 drept catalizator, în prezență de Fe^{+3} și H_2O_2 . Aplicând metodologia dezvoltată pentru modelare cu RNA, s-au determinat diferite topologii de rețea (diferite tipuri și configurații), cu număr optim de neuroni și epoci de antrenare. Dintre acestea, modelul MLP(4:10:1) a avut $r = 0.9982$ și erori relative sub 4 % în faza de validare.

● Modelarea proceselor cu date lipsă sau incomplete

◀ O altă *metodologie de modelare* consideră situațiile în care numărul datelor experimentale este insuficient sau datele nu sunt uniform repartizate pe domeniul investigat. Metoda se bazează pe regresie, mai precis pe *algoritmul cel mai apropiat vecin de ordin k* (K Nearest Neighbor). Regresia KNN a fost dezvoltată în variantă autoadaptivă, denumită AKNN, în care parametrul intern al algoritmului, coeficientul α al nucleului, este găsit în mod adaptiv.

◀ Drept studiu de caz s-a considerat investigarea comportamentului electrochimic al aliajelor NiTiNb în salivă artificială, pentru diferite pH-uri și concentrații de NaF, cu adaos de proteină (albumina)

(SC3). A fost aplicată atât modelarea cu algoritmul AKNN, cât și modelarea neuronală în cadrul căreia s-a aplicat un procedeu de interpolare pentru creșterea numărului de date de antrenare. Rezultatele au fost bune în ambele cazuri, dar modelarea neuronală a fost mai laborioasă, necesitând timp mai lung și încercări multiple referitoare la configurațiile rețelelor, arhitectură, algoritm de antrenare.

● **Clasificarea proceselor din industria chimică folosind rețele neuronale și clasificatori specializați**

➤ Un caz particular de modelare este considerat *clasificarea datelor*, respectiv încadrarea instanțelor disponibile între limite prestabilite. Problema a fost abordată cu rețele neuronale, folosind metodologiile anterior elaborate și algoritmi de clasificare specializați, cum ar fi: Random tree, Random Forest, J48, NNGE și alții.

➤ S-au efectuat teste pe studiile de caz SC1, SC2, SC3 și SC4, rezultatele obținute fiind satisfăcătoare; ele sunt dependente de combinația proces – algoritm. Totuși se poate afirma că metoda de clasificare bazată pe rețele neuronale este mai dificil de aplicat, deci algoritmi specializați de clasificare sunt alternative recomandate datorită acurateței rezultatelor și a ușurinței în manipulare.

● **Elaborarea unor proceduri de optimizare bazate pe tehnici neuro-evolutive**

➤ O direcție de cercetare esențială a lucrării constă în elaborarea unor metodologii de optimizare care combină rețele neuronale cu algoritmi de inspirație biologică: algoritmi genetici, algoritmul evoluție diferențială (ambii aparținând clasei algoritmilor evolutivi) și algoritmul selecție clonală (component al sistemelor imune artificiale). Rețelele neuronale au reprezentat modele în probleme de optimizare rezolvate cu GA, sau au fost optimizate cu DE și CS. Astfel, problemele de optimizare soluționate au avut un singur obiectiv (legat de proces) și, respectiv, mai multe obiective (structura și parametrii modelului neuronal). Performanțele optimizatorilor globali (în particular DE) au fost îmbunătățite prin combinare cu algoritmi locali de căutare care au rolul de a rafina soluția găsită inițial.

➤ Transmitanța, ca măsură a gradului de eliminare a colorantului RB5 prin fotocataliză (SC2) a fost optimizată (maximizată) cu un algoritm RNA – GA (model neuronal și algoritm genetic ca optimizator), folosind ca variabile de decizie condițiile de reacție.

➤ O metodologie similară RNA - GA a fost aplicată pentru optimizarea (maximizarea) gradului de eliminare a metalelor grele din ape uzate prin adsorbție pe turbă (SC1). Rezultatele obținute în optimizare au fost validate experimental obținându-se erori relative sub 10 %, ceea ce dovedește eficiența metodei.

➤ Un alt studiu de caz, îndepărtarea unor compuși organici volatili din fluxuri gazoase (SC4) a fost abordat cu o metodă RNA – DE, respectiv algoritmul DE a fost folosit pentru a proiecta rețele neuronale optime ca modele pentru eficiența procesului. Mai precis, DE a fost folosit într-o variantă auto-adaptivă în cadrul căreia parametrii algoritmului au fost incluși în variabilele de decizie ale optimizării. În plus, s-a realizat hibridizarea cu algoritmi de căutare locală pentru a spori șansele găsirii

optimului global, respectiv o rețea neuronală cu structura și parametrii optimi. Rezultatul procedurii este o rețea MLP(5:18:1) cu $r = 0.99679$, $MSE = 0.05814$ și eroarea relativă procentuală = 9.22087 %. De remarcat performanțele bune și simplitatea modelului, deși procedura dezvoltată este mai complexă. Predicțiile furnizate de acest model considerat optim sunt însă net superioare celor obținute cu un model fenomenologic al procesului.

◀ Folosind SC1, respectiv baza de date ce conține rezultatele experimentelor de adsorbție a unor ioni de metale grele pe turbă, s-a utilizat o tehnică bazată pe algoritmul CLONALG din clasa sistemelor imune artificiale pentru a obține un model neuronal optim. De asemenea se obține o rețea simplă 6:14:1, cu performanțe bune la validare.

◀ O concluzie sintetică referitoare la determinarea topologiei rețelelor neuronale rezultă din compararea metodologiilor bazate pe încercări succesive cu cele care utilizează optimizatori globali (DE, CS). Prima categorie cuprinde metode mai simple, ușor de dezvoltat și manipulat, care conduc la rezultate satisfăcătoare cu eforturi mai mari (încercări multiple) și care nu garantează determinarea celui mai bun model. Metodele din ce-a doua categorie sunt mai complexe, consumatoare de timp și resurse computaționale, dar au ca rezultat foarte probabil o rețea optimă cu o structură cât mai simplă posibil.

◀ Comparațiile între metodele clasice de modelare (modele fenomenologice) și optimizare (metoda suprafeței de răspuns) și tehnicile bazate pe rețele neuronale și algoritmi evolutivi au demonstrat superioritatea celor din urmă, atât prin acuratețea rezultatelor, cât și prin modul de lucru.

◀ Metodologiile descrise au fost proiectate într-o formă cât mai generală astfel încât să poată fi ușor aplicate și adaptate altor procese și sisteme. În același timp, au fost introduse elemente care țin cont de caracterul specific al fiecărui proces abordat.

6.2. Aspecte originale

- Dezvoltarea unor metodologii de modelare bazate pe rețele neuronale cu mecanisme de evitare a overtrainingului, de determinare a numărului optim de neuroni și a numărului optim de epoci de antrenare.

- Elaborarea unor modele bazate pe regresie pentru cazurile în care sunt disponibile seturi de date incomplete.

- Proiectarea unor tehnici de optimizare bazate pe elemente combinate soft-computing pentru optimizarea proceselor și a rețelelor neuronale.

- Asocierea tehnicilor de modelare și optimizare dezvoltate cu procese din ingineria chimică și protecția mediului printr-un formalism inedit.

6.3. Direcții de continuare a cercetărilor

Dat fiind faptul că principalele repere ale acestei teze sunt reprezentate de tehnici neur-evolutive aplicate pentru modelare și optimizare, se preconizează ca direcții de continuare a cercetărilor:

-  Utilizarea altor tipuri de modele neconvenționale, în special tipuri de rețele neuronale.
-  Testarea altor metode de optimizare din categoria algoritmilor de inspirație biologică.
-  Detectarea de elemente de îmbunătățire a performanțelor algoritmilor în special prin hibridizări și combinații de elemente individuale.
-  Testarea și adaptarea metodologiilor pe noi studii de caz.

7. Bibliografie selectivă

- Abdul Hamid M.B., Abdul Rahman T.K., (2010), Short term load forecasting using an artificial neural network trained by artificial immune system learning algorithm, 12th International Conference on Computer Modelling and Simulation (UKSim), 408-413.
- Afshar M.H., (2010), A parameter free Continuous Ant Colony Optimization Algorithm for the optimal design of storm sewer networks: Constrained and unconstrained approach, *Advances in Engineering Software*, 41(2), 188-195.
- Almeida L.M., Ludermit T.B., (2010), A multi-objective memetic and hybrid methodology for optimizing the parameters and performance of artificial neural networks, *Neurocomputing*, 73, 1438-1450.
- Alviar J.B., Peña J., Hincapié R., (2007), Subpopulation best rotation: a modification on PSO, *Revista Facultad de Ingeniería*, 40, 118-122.
- Angira R., Babu B.V., (2006), Performance of modified differential evolution for optimal design of complex and non-linear chemical processes, *J. Exp. Theor. Artif. In.*, 18, 501-512.
- Arora J.K., Srivastava S., (2010), Neural Network Modeling and Simulation of Sorption of Cd (II) Ions from Waste Water using Agricultural Waste, *Proceedings of the World Congress on Engineering*, Vol III, , London, U.K.
- Asiltürk I., Çunkas M., (2011), Modeling and prediction of surface roughness in turning operations using artificial neural network and multiple regression method, *Expert Systems with Applications*, 38(5), 5826-5832.
- Awad A.R., von Poser I., Aboul-Ela M.T., (2011), Optimal removal of heavy metals pollutants from groundwater using a real genetic algorithm and finite difference method, *Journal of Computing in Civil Engineering*, doi: 10.1061/(ASCE)CP.1943-5487.0000147.
- Bernardino H., Barbosa H., (2011), Inferring Systems of Ordinary Differential Equations Via Grammar-Based Immune Programming Artificial Immune Systems, In: *Lecture Notes in Computer Science*, Lio P., Nicosia G., Stibor T. (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, 198-211.
- Bhatti M.S., Kapoor D., Kalia R.K., Reddy A.S., Thukral A.K., (2011), RSM and ANN modeling for electrocoagulation of copper from simulated wastewater: Multi objective optimization using genetic algorithm approach, *Desalination*, 274, 74-80.
- Biesiekierski A., Wang J., Gepreel M.A.H., Wen C., (2012), A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys, *Acta Biomater.*, 8(5), 1661-1669.
- Bolat G., Mareci D., Iacoban S., Cimpoesu N., Munteanu C., (2013), The estimation of corrosion behaviour of NiTi and NiTiNb alloys using dynamic electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Spectroscopy Article Number: 714920*, DOI: 10.1155/2013/714920.
- Buburuzan A.M., Catrinescu C., Macoveanu M., (2010), Comparative study of the adsorption-desorption cycles of hexane over hypercrosslinked polymeric adsorbents and activated carbon., *Environ. Eng. Manag. J.*, 9(1), 125-132.
- Bulgariu L., Bulgariu D., Macoveanu M., (2010), Kinetics And Equilibrium Study Of Nickel(II) Removal Using Peat Moss, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9(5), 667-674.
- Caramalău C., Bulgariu L., Macoveanu M., (2010), Removal of Nickel(II) from Aqueous Solituons by Adsorption on Peat, *Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy, Section Chemistry and Chemical Engineering*, Tome 56 (1), p. 17-27
- Chen D., Wang J., Zou F., Hou W., Zhao C., (2012), An improved group search optimizer with operation of quantum-behaved swarm and its application, *Applied Soft Computing*, 12, 712-725.
- Curteanu S., Cartwright H., (2012), Neural networks applied in chemistry. I. Determination of the optimal topology of multilayer perceptron neural networks, *Journal of Chemometrics*, 25, 527-549.
- Curteanu S., Leon F., Furtuna R., Dragoi E.N., Curteanu N., (2010a), Comparison between different methods for developing neural network topology applied to a complex polymerization process in: *The 2010 International Joint Conference on Neural Networks IJCNN*, IEEE, 1-8.
- Curteanu S., Nistor A., Curteanu A., Airinei A., Cazacu M., (2010b), Applying soft computing methods to fluorescence modelling of the polydimethylsiloxane/silica composites containing lanthanum, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 117, 3160 – 3169.
- Curteanu S., Piuleac C.G., Godini K., Azaryan G., (2011), Modeling of electrolysis process in wastewater treatment using

different types of neural networks, *Chemical Engineering Journal*, 1(172), 267-276.

Cutello V., Nicosia G., Pavone M., (2011), Real coded clonal selection algorithm for unconstrained global optimization using a hybrid inversely proportional hypermutation operator, *Proc. 2006 ACM symposium on Applied computing (SAC '06)*, New York, 950-954.

Das, S. Suganthan P.N., (2011), Differential Evolution A Survey of the State-of-the-Art. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 15, 4-31.

Drăgoi E.N., Curteanu S., Fissore D., (2012a), Freeze-drying modeling and monitoring using a new neuro-evolutive technique, *Chemical Engineering Science*, 72, 195-204.

Drăgoi E.N., Curteanu S., Fissore D., (2012d), On the use of Artificial Neural Networks to monitor a pharmaceutical freeze-drying process, *Drying Technology*, in press.

Drăgoi E.N., Curteanu S., Galaction A.I., Cascaval D., (2013), Optimization methodology based on neural networks and self-adaptive differential evolution algorithm applied to an aerobic fermentation process, *Appl. Soc. Stud.*, 13, 222-238.

Drăgoi E.N., Curteanu S., Leon F., Galaction A.I., Cascaval D., (2011), Modeling of oxigen mass transfer in the presence of oxygen-vectors using neural networks developed by differential evolution algorithm, *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 24, 1214-1226.

Drăgoi E.N., Curteanu S., Lisa C., (2012b), A neuro-evolutive technique applied for predicting the liquid crystalline property of some organic compounds, *Eng. Optimiz.*, 44, 1261-1277.

Fang J., Z. Cui, X. Cai, J. Zeng, (2010), A hybrid group search optimizer with metropolis rule, *Modelling, Identification and Control (ICMIC)*, the 2-10 International Conference, Okayama.

Furtună R., Curteanu S., Leon F., (2012), Multi-objective optimization of a stacked neural network using NSGAII- QNSNN algorithm, *Applied Soft Computing*, 12(1), 133-144.

Furtună R., Curteanu S., Racleș C., (2011), NSGA-II-JG applied to multiobjective optimization of polymeric nanoparticles synthesis with silicone surfactants", *Central European Journal of Chemistry*, 9(6), 1080 – 1095.

Gholikandi G.B., Delnavaz M., Riahi R., (2011), use of artificial neural network for prediction of coagulation/flocculation process by PAC in water treatment plant, *Environmental Engineering and Management Journal*, 10, 1719-1725.

Gong M., Jiao L., Liu F., Ma W., (2010), Immune algorithm with orthogonal design based initialization, cloning, and selection for global optimization, *Knowledge and Information Systems*, 25, 523-549.

Grandin H.M., Berner S., Dard M., (2012), A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants, *Materials*, 5(8), 1348-1360.

Haktanirlar Ulutas B., Kulturel-Konak S., (2011), A review of clonal selection algorithm and its applications, *Artificial Intelligence Review*, 36, 117-138.

Kang Q., Lan T., Yan Y., Wang L., Wu Q., (2012), Group search optimizer based optimal location and capacity of distributed generations, *Neurocomputing*, 78(1), 55-63.

Kardam A., Raj K.R., Arora J.K., Srivastava M.M., Srivastava S., (2010), Artificial Neural Network Modeling for Sorption of Cadmium from Aqueous System by Shelled Moringa Oleifera Seed Powder as an Agricultural Waste, *J. Water Resource and Protection*, 2, 339-344.

Kicsi A., Cojocar C., Macoveanu M., Bîlbă D., (2010), Response surface methodology applied for zinc removal from aqueous solutions using sphagnum peat moss a sorbent, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 11, 614-622.

Kordík P., Koutník J., Drchal J., Kovářík O., Čepek M., Šnorek M., (2010), Meta-learning approach to neural network optimization, *Neural Networks*, 23, 568-582.

Lahiri S.K., Ghanta K.C., (2010), Regime identification of slurry transport in pipelines - A novel modeling approach using ANN and differential evolution, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 16(4), 329-343.

Lahiri S.K., Khalfe N., (2010), Modeling of Commercial ethylene Oxide Reactor: A Hybrid Approach by Artificial Neural Network & Differential Evolution, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, A4.

Leon F., (2012), *Inteligența artificială: raționament probabilistic, tehnici de clasificare*, Tehnopress, Iasi, ISBN 978-973-702-932-4

Leon F., Lisa C., Curteanu S., (2010), Prediction Of The Liquid Crystalline Property Using Different Classification Methods, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 518(1), 129-148.

Leon F., Piuleac C.G., Curteanu S., Poullos I., (2012), Instance-based regression with missing data applied to a photocatalytic oxidation process, *Cent. Eur. J. Chem.*, 10, 1149-1156.

Lisa G., Apreutesei Wilson D., Curteanu S., Lisa C., Piuleac C.G., Bulacovschi V., (2011), Ferrocene derivatives thermostability prediction using neural networks and genetic algorithms, *Thermochimica Acta*, 521(1-2), 26-36.

Llanos J., Rodrigo M.A., Cañizares P., Popa Furtuna R., Curteanu S., (2013), Neuro-evolutionary modeling of the electrodeposition stage of a polymer-supported ultrafiltration - electrodeposition process for the recovery of heavy metals. *Environ. Modell. Softw.*, 42, 133-142.

Lü W., Zhu Y., Huang D., Jiang Y., (2010), A New Strategy of Integrated Control and On-line Optimization on High-purity Distillation Process, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 18(1) 66-79, 2010.

Maier H.R., Jain A., Dandy G.C., Sudheer K.P., (2010), Methods used for the development of neural networks for the prediction of water resource variables in river systems: Current status and future directions., *Environ. Modell. Softw.*, 25, 891-909.

Mareci D., Chelariu R., Căilean A., Sutiman D., (2012), Electrochemical characterization of Ni47.7Ti37.8Nb14.5 shape memory alloy in artificial saliva, *Mater. Corros.*, 63(9), 807-812.

Montazer-Rahmati M.M., Rabbani P., Abdolali A., Keshtkar A.R., (2011), Kinetics and equilibrium studies on biosorption of cadmium, lead, and nickel ions from aqueous solutions by intact and chemically modified brown algae, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 401-407.

Neri F., Tirronen V., (2010), Recent advances in differential evolution: a survey and experimental analysis., *Artif. Intell. Rev.*, 33, 61-106.

Niinomi M., Nakai M., Hieda J., (2012), Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomater.*, 8(11),

3888-3903.

Okhovat A., Mousavi S.M., (2012), Modeling of arsenic, chromium and cadmium removal by nanofiltration process using genetic programming, *Applied Soft Computing*, 12, 793–799.

Peng L. Wang, Y., (2010), Differential Evolution using Unifor-Quasi-Optimization for Initializing the population. *Information Technology Journal*, 9, 1629-1634.

Piuleac C.G., Curteanu S., Cazacu M., (2010a), Optimization by NN-GA technique of the metal complexing process – potential application in wastewater treatment, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 239-247.

Piuleac C.G., Rodrigo M.A., Canizares P., Curteanu S., Saez C., (2010b), Ten steps modelling of electrolysis processes by using neural networks, *Environmental Modelling and Software*, 25(1), 74-81.

Raj K.R., Kardam A., Arora J.K., Srivastava M.M., Srivastava S., (2010), Neural Network Modeling for Ni(II) Removal from Aqueous System Using Shelled Moringa Oleifera Seed Powder as an Agricultural Waste, *J. Water Resource and Protection*, 2, 331-338.

Raj K.R., Kardam A., Arora J.K., Srivastava S., (2010), Artificial Neural Network design for Hg–Se interactions and their effect on reduction of Hg uptake by radish plant, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 283, 797–801.

Sharma A., Sharma D., (2011), Clonal Selection Algorithm for Classification, In: *Artificial Immune Systems*, Lio P., Nicosia G., Stibor T. (Eds.), Springer Berlin Heidelberg, Lecture Notes in Computer Science, 361-370.

Silva D.N.G., Pacifico L.D.S., Ludermit T.B., (2011), Improved group search optimizer based on cooperation among groups for feedforward networks training with weight decay, *Con. Proc. IEEE Int. Syst. Man Cyber.*, 2133-2138.

Srivastava A.K., (2011), Ann modeling on predictions of biosorption efficiency of zeolites for the removal of Cr (III) and Cr (VI) from waste water, *International Journal of Mathematics Trends and Technology*, 2(1), 23.

Subudhi B., Jena D., (2011), A differential evolution based neural network approach to nonlinear system identification, *Appl. Soft Comput.*, 11, 861-871.

Swain R.K., Barisal A.K., Hota P.K., Chakrabarti R., (2011), Short-term hydrothermal scheduling using clonal selection algorithm, *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 33, 647-656.

Tomczak E.T., Kamiński W.L., (2012), Application of genetic algorithms to determine heavy metal ions sorption dynamics on clinoptilolite bed, *Chemical and Process Engineering*, 33, 103-116.

Yuzgec U., (2010), Performance comparison of differential evolution techniques on optimization of feeding profile for an industrial scale baker's yeast fermentation process, *ISA T.* 49, 167-176.

Zeng S., Li L., (2011), The Particle Swarm Group Search Optimization Algorithm and Its Application on Structural Design, *Advanced Science Letters*, 4(3), 900-905.

Publicații ce vizează obiective rezolvate în teză

Lucrări publicate

1. **G.D. Suditu**, S. Curteanu, L. Bulgariu, Neural networks-based modeling applied to a process of heavy metals removal from wastewaters, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Volume 48, Issue 11, 2013, pages 1399-1412;
2. **G.D. Suditu**, C.G. Piuleac, L. Bulgariu, S. Curteanu, Application of a neuro-genetic technique in the optimization of heavy metals removal from wastewaters for environmental risk reduction, *Environmental Engineering and Management Journal*, Volume 12, Issue 1, 2013, pages 167-174;
3. E.N. Drăgoi, **G.D. Suditu**, S. Curteanu, Modeling methodology based on artificial immune system algorithm and neural networks applied to removal of heavy metals from residual waters, *Environmental Engineering and Management Journal*, Volume 11, Issue 11, 2012, pages 1907-1914;
4. M.S. Secula, **G.D. Suditu**, I. Poullos, C. Cojocaru, I. Cretescu, Response surface optimization of the photocatalytic decolorization of a simulated dyestuff effluent, *Chemical Engineering Journal*, Volume 141, Issues 1–3, 2008, Pages 18–26;
5. **G.D. Suditu**, M.S. Secula, C.G. Piuleac, S. Curteanu, I. Poullos, Genetic algorithms and neural networks based optimization applied to the wastewater decolorization by photocatalytic reaction, *Revista de chimie*, Volume 59, Issue 7, 2008, pages 816-825.

Lucrări trimise spre publicare

6. **G.D. Suditu**, E.N. Drăgoi, A.M. Buburuzan, S. Curteanu, Hybridized Differential Evolution Algorithm for modeling the depollution process of some gaseous streams containing volatile organic compounds, trimisă spre publicare la *Environmental Modelling & Software*;
7. D. Mareci, **G.D. Suditu**, G. Bolat, N. Cimpoesu, F. Leon, S. Curteanu, Prediction of corrosion resistance of Ti based alloys applying artificial neural networks, trimisă spre publicare la *Journal of Materials Science*;
8. **G.D. Suditu**, S. Curteanu, C.D. Bălan, Metode de clasificare a gradului de eliminare cu turbă a ionilor de metale grele, trimisă spre publicare la *Environmental Engineering and Management Journal*.