

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI”  
DIN IAȘI**



# **EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE ȘI DE TRANSPORT PENTRU O SERIE DE AMESTECURI LICHIDE MULTICOMPONENTE**

**Ing. Iuliana BÎRGĂUANU**

**Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. habil. ing. Gabriela LISA**

**IAȘI, 2026**

# **EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE ȘI DE TRANSPORT PENTRU O SERIE DE AMESTECURI LICHIDE MULTICOMPONENTE**

Iuliana Bîrgăuanu  
domeniul Inginerie Chimică

Președinte comisie doctorat:  
Conducător de doctorat:  
Referenți oficiali:

Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan  
Prof. univ. dr. habil. ing. Gabriela Lisa  
Conf. univ. dr. chim Ionel Humelnicu  
CSI dr. ing. Maria Bercea  
Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă

Comisia de îndrumare/Comisa de îndrumare  
și integritate academică:

Prof.univ.dr.ing. Silvia Curteanu  
Șef lucrări dr.ing. Maricel Danu  
CSIII dr.chim. Diana Serbezeanu

## CUPRINS

|                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CUPRINS.....                                                                                                                                    | 1  |
| Capitolul I. EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE ȘI DE TRANSPORT PENTRU SISTEME LICHIDE MULTICOMPONENTE (BINARE, TERNARE ȘI CUATERNARE)..... | 9  |
| 1.1 Introducere .....                                                                                                                           | 9  |
| 1.2 Densitatea, indicele de refracție, tensiunea superficială și viscozitatea sistemelor lichide multicomponente.....                           | 11 |
| 1.2.1 Densitatea.....                                                                                                                           | 12 |
| 1.2.2 Indicele de refracție .....                                                                                                               | 12 |
| 1.2.3 Tensiunea superficială .....                                                                                                              | 13 |
| 1.2.4 Viscozitatea .....                                                                                                                        | 15 |
| 1.3 Proprietățile termodinamice de exces pentru sistemele lichide multicomponente.....                                                          | 16 |
| 1.4 Concluzii parțiale .....                                                                                                                    | 21 |
| Capitolul II. PREDICȚIA PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE DE EXCES .....                                                                             | 22 |
| 2.1 Introducere .....                                                                                                                           | 22 |
| 2.2 Modele semi-teoretice .....                                                                                                                 | 24 |
| 2.3 Modele empirice .....                                                                                                                       | 30 |
| 2.4 Instrumente ale inteligenței artificiale .....                                                                                              | 32 |
| 2.5 Concluzii parțiale .....                                                                                                                    | 40 |
| Capitolul III. MOTIVAȚIA ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT .....                                                                                 | 42 |
| 3.1 Motivația tezei de doctorat.....                                                                                                            | 42 |
| 3.2 Obiectivele propuse pentru realizarea tezei de doctorat .....                                                                               | 43 |
| Capitolul IV. MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE.....                                                                                                | 44 |
| 4.1 Materiale utilizate .....                                                                                                                   | 44 |
| 4.1.1 Alcool benzilic (BA) .....                                                                                                                | 44 |
| 4.1.2 <i>n</i> -Hexanol.....                                                                                                                    | 44 |
| 4.1.3 <i>N,N</i> -Dimetilacetamida .....                                                                                                        | 45 |
| 4.1.4 Acetat de <i>n</i> -Butil.....                                                                                                            | 46 |
| 4.2 Metode și echipamente de măsură utilizate pentru realizarea determinărilor experimentale                                                    | 49 |
| 4.2.1 Balanța analitică Mettler Toledo XP105.....                                                                                               | 49 |
| 4.2.2 Densimetru Anton Paar DMA 5000 .....                                                                                                      | 49 |
| 4.2.3 Refractometru digital Abbe .....                                                                                                          | 50 |

|                                                                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.4 Reometru modular Anton Paar, Physica MCR 501 .....                                                                                                            | 50        |
| 4.2.5 Tensiometru Sigma 700 .....                                                                                                                                   | 50        |
| 4.3 Programe software și metode utilizate pentru prelucrarea datelor experimentale în vederea modelării proprietăților termodinamice de exces .....                 | 50        |
| 4.3.1. Baze de date .....                                                                                                                                           | 50        |
| 4.3.2. Prelucrarea statistică a datelor experimentale .....                                                                                                         | 51        |
| 4.3.3. Modelarea cu rețele neuronale artificiale (ANN) .....                                                                                                        | 51        |
| 4.3.4. Modelarea utilizând algoritmi de regresie și învățare automată .....                                                                                         | 54        |
| 4.3.5. Metode avansate de optimizare și algoritmi de inspirație socială .....                                                                                       | 54        |
| 4.4 Concluzii parțiale .....                                                                                                                                        | 55        |
| <b>Capitolul V. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE ȘI DE TRANSPORT PENTRU AMESTECURILE BINARE ȘI TERNARE: ALCOOL BENZILIC – N-HEXANOL – APĂ BIDISTILATĂ .....</b> | <b>56</b> |
| 5.1 Introducere .....                                                                                                                                               | 56        |
| 5.2 Valorile proprietăților fizico–chimice măsurate experimental în cazul substanțelor pure.....                                                                    | 56        |
| 5.3 Determinarea experimentală a indicelui de refracție ( $n$ ) în cazul amestecurilor considerate .                                                                | 57        |
| 5.4 Determinarea experimentală a tensiunii superficiale ( $\gamma$ ).....                                                                                           | 60        |
| 5.5 Determinarea experimentală a viscozității ( $\eta$ ) .....                                                                                                      | 63        |
| 5.6 Determinarea experimentală a densității ( $\rho$ ).....                                                                                                         | 65        |
| 5.7 Concluzii parțiale .....                                                                                                                                        | 67        |
| <b>Capitolul VI. MODELAREA TENSIUNII SUPERFICIALE DE EXCES PENTRU AMESTECURILE BINARE ȘI TERNARE: ALCOOL BENZILIC – N-HEXANOL – APĂ BIDISTILATĂ .....</b>           | <b>68</b> |
| 6.1 Introducere .....                                                                                                                                               | 68        |
| 6.2 Descrierea materialelor și metodelor utilizate pentru realizarea cercetărilor .....                                                                             | 69        |
| 6.2.1 Realizarea determinărilor experimentale .....                                                                                                                 | 69        |
| 6.2.2 Metodologia de modelare a tensiunii superficiale de exces .....                                                                                               | 70        |
| 6.3 Rezultate și discuții .....                                                                                                                                     | 70        |
| 6.3.1 Calculul tensiunii superficiale de exces pentru sistemele binare și ternare .....                                                                             | 70        |
| 6.3.2 Modelarea tensiunii superficiale de exces cu modelul Redlich - Kister .....                                                                                   | 73        |
| 6.3.3 Prelucrarea statistică a bazei de date construită pe baza determinărilor experimentale .                                                                      | 76        |
| 6.3.4 Modelarea tensiunii superficiale de exces cu metoda regresiei liniare multiple MLR .....                                                                      | 76        |
| 6.3.5 Modelarea tensiunii superficiale de exces cu rețele neuronale .....                                                                                           | 79        |
| 6.4 Concluzii parțiale .....                                                                                                                                        | 82        |

**Capitolul VII. MODELAREA DE VIAȚIEI VISCOZITĂȚII PENTRU AMESTECURILE BINARE ȘI TERNARE: ALCOOL BENZILIC – N-HEXANOL – APĂ BIDISTILATĂ ..... 84**

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.1 Introducere .....                                                                                    | 84  |
| 7.2 Descrierea materialelor și metodelor utilizate pentru realizarea cercetărilor .....                  | 85  |
| 7.3 Rezultate și discuții .....                                                                          | 88  |
| 7.3.1 Determinarea experimentală a viscozității pentru sistemele binare și ternare .....                 | 88  |
| 7.3.2 Calculul deviației viscozității pentru sistemele binare și ternare studiate .....                  | 90  |
| 7.3.3 Modelarea deviației viscozității cu modelul Redlich - Kister .....                                 | 93  |
| 7.3.4 Analiza statistică a datelor experimentale și construirea seturilor de antrenare și validare ..... | 95  |
| 7.3.5 Utilizarea metodei regresiei liniare multiple (MLR) .....                                          | 95  |
| 7.3.6 Modelarea cu rețele neuronale artificiale (ANN) .....                                              | 97  |
| 7.3.7 Modelarea viscozității cu diferite metode de regresie.....                                         | 101 |
| 7.4 Concluzii parțiale .....                                                                             | 102 |

**Capitolul VIII. MODELAREA VOLUMULUI MOLAR DE EXCES PENTRU AMESTECURILE BINARE ȘI TERNARE: ALCOOL BENZILIC – N-HEXANOL – APĂ BIDISTILATĂ..... 103**

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 8.1 Introducere .....                                                                        | 103 |
| 8.2 Descrierea materialelor și metodelor utilizate pentru realizarea cercetărilor .....      | 103 |
| 8.3 Rezultate și discuții în urma analizelor experimentale.....                              | 105 |
| 8.3.1 Determinarea experimentală a densității.....                                           | 105 |
| 8.3.2 Calculul volumului molar de exces pentru sistemele studiate.....                       | 107 |
| 8.3.3 Modelarea volumului molar de exces cu modelul Redlich - Kister .....                   | 108 |
| 8.3.4 Prelucrarea statistică a bazei de date construită pe baza determinărilor experimentale | 108 |
| 8.3.5 Utilizarea metodei regresiei liniare multiple - MLR.....                               | 111 |
| 8.3.6 Modelarea volumului molar de exces cu rețele neuronale artificiale - ANN.....          | 112 |
| 8.3.7 Modelarea volumului molar de exces cu algoritmi de regresie.....                       | 115 |
| 8.4 Concluzii parțiale .....                                                                 | 117 |

**Capitolul IX. STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE PENTRU AMESTECURILE BINARE, TERNARE ȘI CUATERNARE: ACETAT DE N-BUTIL – N-HEXANOL – N,N-DIMETILACETAMIDĂ – APĂ BIDISTILATĂ ..... 118**

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.1 Introducere .....                                                                              | 118 |
| 9.2 Valorile proprietăților fizico–chimice măsurate experimental în cazul substanțelor pure....    | 119 |
| 9.3 Determinarea experimentală a indicelui de refracție ( $n$ ) pentru amestecurile studiate ..... | 119 |
| 9.4 Determinarea experimentală a densității ( $\rho$ ) în cazul amestecurilor considerate .....    | 127 |
| 9.5 Concluzii parțiale .....                                                                       | 134 |

|                                                                                                                                                                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Capitolul X. MODELAREA VOLUMULUI MOLAR DE EXCES PENTRU AMESTECURILE BINARE, TERNARE ȘI CUATERNARE: ACETAT DE N-BUTIL – N-HEXANOL – N,N-DIMETILACETAMIDĂ – APĂ BIDISTILATĂ .....</b>                                     | <b>135</b> |
| 10.1 Introducere .....                                                                                                                                                                                                     | 135        |
| 10.2 Descrierea materialelor și metodelor utilizate pentru realizarea cercetărilor .....                                                                                                                                   | 136        |
| 10.2.1 Determinările experimentale .....                                                                                                                                                                                   | 136        |
| 10.2.2. Metodologia de modelare .....                                                                                                                                                                                      | 136        |
| 10.3 Rezultate și discuții .....                                                                                                                                                                                           | 138        |
| 10.3.1 Determinarea experimentală a indicelui de refracție și a densității pentru compuși puri și amestecuri .....                                                                                                         | 138        |
| 10.3.2 Calculul volumului molar de exces pentru sistemele binare, ternare și cuaternare .....                                                                                                                              | 141        |
| 10.3.3 Modelarea volumului molar de exces cu modelul Redlich – Kister pentru sistemele ce conțin acetat de n-butyl, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată .....                                                          | 147        |
| 10.3.4 Prelucrarea statistică a bazei de date construită pe baza determinărilor experimentale pentru sistemele: acetat de n-butyl, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată .....                                           | 147        |
| 10.3.5 Utilizarea metodei regresiei liniare multiple – MLR pentru modelarea volumului molar de exces pentru sistemele: acetat de n-butyl, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată .....                                    | 150        |
| 10.3.6 Modelarea volumului molar de exces cu rețele neuronale artificiale ANN pentru sistemele: acetat de n-butyl, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată .....                                                           | 151        |
| 10.3.7 Prelucrarea statistică a bazei de date pentru sistemele: acetat de n-butyl, n-hexanol, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată .....                                                                                | 155        |
| 10.3.8 Utilizarea metodei regresiei liniare multiple – MLR pentru modelarea volumului molar de exces pentru sistemele: acetat de n-butyl, n-hexanol, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată .....                         | 157        |
| 10.3.9 Modelarea volumului molar de exces cu rețele neuronale artificiale ANN pentru sistemele: acetat de n-butyl, n-hexanol, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată .....                                                | 158        |
| 10.3.10 Modelarea volumului molar de exces cu algoritmi de regresie optimizați cu algoritmi evolutivi de inspirație socială, pentru sistemele: acetat de n-butyl, n-hexanol, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată ..... | 159        |
| 10.4 Concluzii parțiale .....                                                                                                                                                                                              | 162        |
| <b>CONCLUZII GENERALE .....</b>                                                                                                                                                                                            | <b>164</b> |
| <b>ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ .....</b>                                                                                                                                                                                        | <b>166</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIE .....</b>                                                                                                                                                                                                  | <b>168</b> |

Proprietățile termodinamice și de transport sunt parametri esențiali pentru caracterizarea substanțelor pure și a amestecurilor (binare, ternare și cuaternare). Acestea oferă informații despre echilibrul sistemelor, transformările energetice și mecanismele de transfer de căldură și masă, fiind fundamentale pentru înțelegerea interacțiunilor intermoleculare și optimizarea proceselor din ingineria chimică. În cazul amestecurilor lichide, proprietățile termodinamice de exces joacă un rol central în descrierea abaterilor de la idealitate, fiind definite ca diferența dintre comportamentul real și cel ideal în aceleași condiții de temperatură, presiune și compoziție.

Alcoolul benzilic, n-hexanolul, acetatul de n-butyl și *N,N*-dimetilacetamida fac parte din categoria compușilor organici de interes major în chimia aplicată, datorită proprietăților fizico-chimice și utilizărilor în diverse ramuri industriale. Aceștia sunt utilizați ca solvenți și intermediari în industrii precum cea farmaceutică, cosmetică, petrochimică sau a lacurilor și vopselelor și prezintă interes științific în studiul proprietăților termofizice, termodinamice și de transport ale amestecurilor lichide.

Importanța acestor sisteme este determinată de complexitatea interacțiunilor intermoleculare, generate de diferențele de structură moleculară, polaritate și capacitate de asociere, care conduc la abateri semnificative de la comportarea ideală, reflectate în variația unor proprietăți precum densitatea, viscozitatea, tensiunea superficială sau indicele de refracție.

Proprietățile termodinamice și de exces pot fi determinate experimental sau cu ajutorul unor metode de predicție. Determinările experimentale oferă date fiabile, dar implică costuri ridicate și condiții stricte de lucru, în timp ce metodele predictive permit estimarea acestora pe baza unor mărimi ușor accesibile experimental. Aplicarea acestor metode este utilă atunci când datele experimentale sunt limitate, însă acuratețea lor depinde de calitatea datelor de referință și de modelele utilizate.

În cadrul acestei teze de doctorat, se propune predicția proprietăților termodinamice de exces pornind de la indicele de refracție al sistemelor studiate, parametru determinabil cu precizie ridicată și efort redus, în vederea simplificării obținerii datelor termodinamice și a analizei interacțiunilor intermoleculare.

Literatura de specialitate evidențiază numeroase studii privind aceste proprietăți, însă datele disponibile pentru sistemele care conțin alcool benzilic, n-hexanol, acetat de n-butyl și *N,N*-dimetilacetamidă sunt limitate, în ciuda importanței lor practice.

Prin urmare, teza își propune să contribuie la dezvoltarea domeniului prin determinări experimentale și aplicarea unor metode moderne de predicție. Direcțiile principale de cercetare vizează:

- determinarea experimentală a proprietăților fizico-chimice și analiza influenței temperaturii și compoziției;
- evaluarea proprietăților termodinamice de exces;
- modelarea proprietăților termodinamice de exces utilizând modele predictive moderne, bazate pe rețele neuronale, algoritmi evolutivi și regresie optimizată;
- validarea rezultatelor obținute prin realizarea de analize comparative între datele experimentale și cele obținute cu metodele de modelare.

**Capitolul I** este dedicat analizei stadiului actual al cercetărilor realizate pentru studierea și determinarea proprietăților termodinamice și de transport și a mărimilor de exces, în cazul amestecurilor binare, ternare și cuaternare. Acest lucru a permis înțelegerea importanței cunoașterii acestor proprietăți, și evidențiază influența semnificativă a compoziției, naturii componentelor și temperaturii asupra densității, indicelui de refracție, tensiunii superficiale și viscozității. Totodată, se remarcă rolul esențial al proprietăților termodinamice de exces în descrierea deviațiilor de la comportamentul considerat ideal.

**Capitolul II** prezintă cercetările efectuate de alți autori privind modalitățile de predicție, corelare și modelare a proprietăților termodinamice de exces. Studiul efectuat a urmărit identificarea lucrărilor relevante pentru domeniul nostru de cercetare, care prezintă aplicarea acestor metode pentru sisteme binare, ternare și cuaternare ce conțin în compoziție cel puțin unul din compușii considerați în această teză de doctorat. Analiza comparativă a modelelor matematice clasice, empirice sau semi-teoretice cu metodele moderne bazate pe învățare automată, a condus la realizarea unei imagini de ansamblu asupra progresului științific înregistrat în acest domeniu, confirmând totodată importanța temei de cercetare abordate în cadrul tezei de doctorat.

**Capitolul III** definește obiectivul general privind dezvoltarea cercetărilor în cadrul acestei teze de doctorat, împreună cu o serie de obiective specifice care sunt propuse pentru atingerea obiectivului general. Este, în același timp, motivată și importanța realizării acestor cercetări.

**Capitolul IV** este dedicat descrierii materialelor și metodelor utilizate pentru efectuarea cercetărilor. În prima parte este prezentată caracterizarea fizică și chimică a compușilor: alcool benilic, n-hexanol, acetat de n-butyl și *N,N*-dimetilacetamidă, considerați în studiul nostru, cu accent pe importanța chimică și industrială a acestora. În continuare sunt descrise metodele și aparatura folosită pentru realizarea determinărilor experimentale. S-a folosit aparatură de ultimă generație dezvoltată de producători consacrați, care este recunoscută în acest domeniu pentru performanțele ridicate. Metodele de modelare și optimizare, cum sunt rețelele neuronale artificiale – ANN, metoda regresiei liniare multiplă – MLR, algoritmi de regresie și învățare automată, și algoritmi de inspirație socială, folosite pentru prelucrarea datelor experimentale, împreună cu modalitățile de evaluare a rezultatelor obținute cu aceste metode, beneficiază de asemenea, de o prezentare detaliată în acest capitol.

**Capitolul V** prezintă rezultatele experimentale pentru o serie de proprietăți fizico–chimice, cum sunt indicele de refracție, densitatea, viscozitatea și tensiunea superficială, în cazul sistemelor binare și ternare ce conțin în compoziție alcool benzilic, n-hexanol și apă bidistilată, precum și a compușilor puri utilizați. Realizarea amestecurilor binare și ternare și a determinărilor experimentale s-a bazat pe utilizarea metodelor descrise în Capitolul IV. Analiza rezultatelor obținute a permis evaluarea influenței temperaturii și a compoziției asupra acestor proprietăți.

În **Capitolul VI** sunt prezentate rezultatele cercetărilor realizate pentru modelarea tensiunii superficiale de exces, luând în considerare determinările experimentale din capitolul anterior, pentru amestecurile binare și ternare ce conțin alcool benzilic, n-hexanol și apă bidistilată. S-a evaluat mai întâi tensiunea superficială de exces pentru diferite temperaturi și compoziții. Apoi, utilizând modelul Redlich – Kister, metoda regresiei liniare multiple – MLR și rețelele neuronale artificiale de tip Multilayer Perceptrons – MLP, s-a realizat modelarea tensiunii superficiale de exces și corelarea rezultatelor obținute cu cele experimentale.

**Capitolul VII** cuprinde detalii privind modelarea deviației viscozității pentru sistemele binare și ternare ce conțin în compoziție alcool benzilic, n-hexanol și apă bidistilată. Luând în considerare valorile măsurătorilor experimentale ale viscozității pentru compușii puri și pentru amestecurile formate de aceștia, s-a calculat deviația viscozității, iar cu rezultatele obținute s-a construit o bază de date care a fost mai întâi prelucrată statistic. Utilizând metoda regresiei liniare multiple – MLR, rețele neuronale artificiale – ANN și diferite metode de regresie, s-a realizat modelarea deviației viscozității, iar rezultatele obținute au fost comparate cu cele furnizate de modelul Redlich – Kister, și cu cele experimentale.

**Capitolul VIII** prezintă modelarea volumului molar de exces pentru amestecurile binare și ternare ce conțin alcool benzilic, n-hexanol și apă bidistilată. S-a calculat volumul molar de exces la diferite valori ale temperaturii și compoziției, și s-a corelat cu fracțiile molare ( $X_1$  și  $X_2$ ), temperatura normalizată și indicele de refracție. Modelul Redlich – Kister, metoda regresiei liniare multiple – MLR, rețele neuronale artificiale – ANN și diferiți algoritmi de regresie, au fost utilizați pentru modelarea volumului molar de exces, iar rezultatele obținute au permis evaluarea performanțelor pentru fiecare metoda considerată și realizarea unei comparații între acestea.

**Capitolul IX** este dedicat studiului proprietăților termodinamice pentru amestecurile binare, ternare și cuaternare ce conțin acetat de n-butil, n-hexanol, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată. Sunt prezentate rezultatele măsurate experimental pentru densitate și indicele de refracție, atât în cazul compușilor puri, cât și pentru amestecurile formate de aceștia, iar valorile obținute sunt centralizate sub formă de tabele. Totodată, aceste valori au fost comparate cu rezultate raportate de alți cercetători în literatura de specialitate. Analiza densității și a indicelui de refracție pentru sistemele lichide studiate, a evidențiat o influență clară a temperaturii și a compoziției asupra evoluției acestor proprietăți, fiind identificate comportamente complexe.

**Capitolul X** prezintă modelarea volumului molar de exces pentru amestecurile binare, ternare și cuaternare care conțin acetat de n-butil, n-hexanol, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată în compoziție. După determinarea volumului molar de exces, s-au construit două baze de date, de 138 de serii de date pentru sistemele de acetat de n-butil, *N,N*-dimetilacetamidă și apă, și de 308 serii de date pentru sistemele de acetat de n-butil, n-hexanol, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată. Aceste baze de date conțin informații legate de volumul molar de exces, compoziție, temperatura normalizată și indicele de refracție. Pentru sistemele ce conțin acetat de n-butil, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată, modelarea volumului molar de exces s-a realizat aplicând modelul Redlich – Kister, metoda regresiei liniare multiple – MLR și rețele neuronale artificiale – ANN. Pentru sistemele formate de acetat de n-butil, n-hexanol, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată, modelarea volumului molar de exces s-a realizat utilizând metoda regresiei liniare multiple – MLR, rețele neuronale artificiale – ANN și, în premieră, algoritmi de regresie optimizați cu algoritmi evolutivi de inspirație socială. Rezultatele obținute au permis identificarea metodelor de modelare cu performanța cea mai ridicată și identificarea principalele avantaje specifice pentru fiecare metodă abordată.

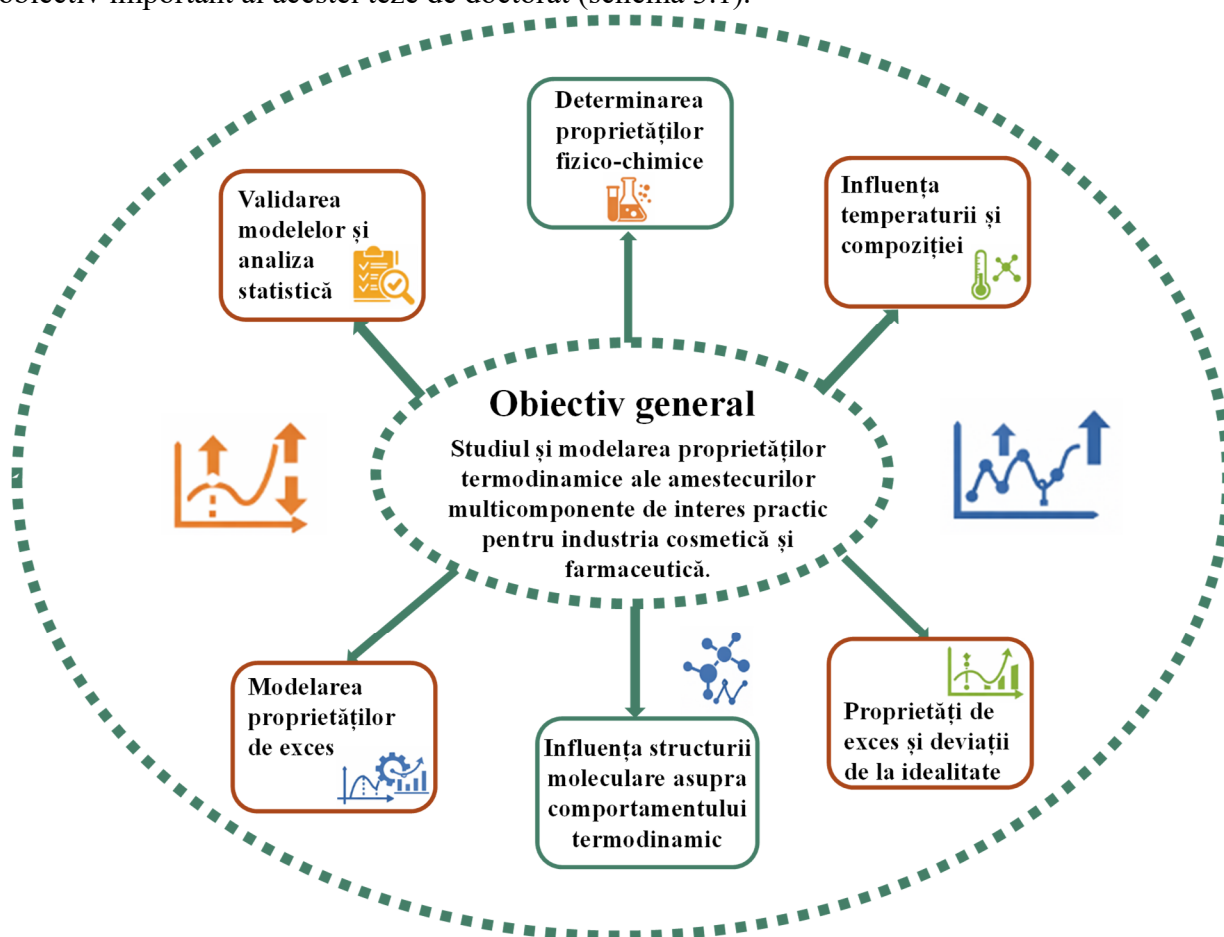
Teza de doctorat conține în final o secțiune dedicată, în care sunt formulate concluziile generale pe baza cercetărilor efectuate. Sunt evidențiate contribuțiile proprii la soluționarea temei de cercetare, accentul fiind pus pe elementele de originalitate aduse de autor. Concluziile generale sunt urmate în conținutul tezei, de prezentarea lucrărilor științifice publicate în reviste de specialitate (3 ISI, 2 BDI și una în curs de publicare), precum și de participarea la 4 conferințe internaționale sau alte activități specifice, ca parte a programului de cercetare efectuat. În încheiere, sunt enumerate cele 280 de lucrări științifice care au fost consultate în demersul de elaborare a acestei teze de doctorat.

## CAPITOLUL III

### MOTIVAȚIA ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

#### 3.1 Motivația tezei de doctorat

În pofida unui număr mare de date experimentale disponibile în literatură, există încă mari lacune în privința sistemelor de interes atât practic, cât și teoretic. Proiectarea instalațiilor din industria chimică necesită cunoașterea proprietăților termodinamice ale fluidelor implicate. În lipsa valorilor experimentale sunt utile modele precise care să ofere aceste informații. Măsurarea experimentală a densității, a viscozității sau a tensiunii superficiale, în cazul sistemelor binare, ternare sau cuaternare este un proces care necesită timp, consum mare de substanțe și personal calificat. În contrast, indicele de refracție pentru astfel de sisteme se măsoară experimental mai ușor, cu un consum mai mic de substanțe și timp. Obținerea unor modele care să coreleze proprietățile termodinamice de exces (tensiune superficială de exces, volum molar de exces, deviația viscozității) cu compoziția, indicele de refracție și temperatura normalizată, reprezintă un obiectiv important al acestei teze de doctorat (schema 3.1).



Schema 3.1 Obiectivele tezei de doctorat

### **3.2 Obiectivele propuse pentru realizarea tezei de doctorat**

Obiectivul general al studiilor realizate în această teză de doctorat constă în investigarea experimentală și modelarea proprietăților termodinamice și de transport ale unor amestecuri binare, ternare și cuaternare, pe bază de alcool benzilic, *n*-hexanol, acetat de *n*-butil, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată. Scopul acestor cercetări constă în evidențierea influenței temperaturii și compoziției asupra comportamentului acestora, precum și a interacțiunilor intermoleculare din sistemele analizate.

#### **Obiective specifice:**

Determinarea experimentală a proprietăților termodinamice și de transport (indice de refracție, densitate, viscozitate și tensiune superficială) pentru amestecuri binare, ternare și cuaternare, pe bază de alcool benzilic, *n*-hexanol, acetat de *n*-butil, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată.

1. Investigarea influenței temperaturii și compoziției asupra variației proprietăților fizico-chimice ale amestecurilor studiate.
2. Determinarea și analiza proprietăților termodinamice de exces în vederea evidențierii deviațiilor față de comportamentul ideal și a naturii interacțiunilor intermoleculare.
3. Modelarea matematică a proprietăților termodinamice de exces pentru diferite tipuri de amestecuri și evaluarea capacității modelelor de a descrie datele experimentale.
4. Compararea valorilor experimentale cu cele obținute prin modele teoretice consacrate și analiza performanței acestora pe baza criteriilor statistice adecvate.
5. Evidențierea relației dintre structura moleculară, compoziția amestecurilor și comportamentul termodinamic al sistemelor analizate.
6. Corelarea volumului molar de exces cu valorile fracțiilor molare, temperatura normalizată și indicele de refracție, cu ajutorul metodelor de regresie: Ridge (Linear w. L2 regularization) (Ridge), Polynomial (Poly), Nearest-Neighbors (NN), Decision Tree (DecTree), Adaptive Boosting (AdaBoost) și Multi-Layer Perceptron (MLP).
7. Utilizarea unor algoritmi de inspirație socială: BRO, BSO, CA, CHIO, FBIO, GSKA, HBO, ICA, LCO, QSA, SARO, SPBO, TLO, TOA, și WSO, pentru obținerea unui model de predicție optim.

## **CAPITOLUL V**

### **STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE ȘI DE TRANSPORT PENTRU AMESTECURILE BINARE ȘI TERNARE: ALCOOL BENZILIC – *n*-HEXANOL – APĂ BIDISTILATĂ**

#### **5.1 Introducere**

Principalele proprietăți termodinamice și de transport studiate în acest capitol în cazul amestecurilor binare și ternare, sunt: indicele de refracție, tensiunea superficială, viscozitatea și densitatea. Pentru determinarea experimentală a acestor proprietăți, au fost considerate mai multe sisteme, și anume:

- sistemul binar alcool benzilic – apă bidistilată (1-3);
- sistemul binar *n*-hexanol – apă bidistilată (2-3);
- sistemul binar alcool benzilic – *n*-hexanol (1-2);
- sistemul ternar alcool benzilic – *n*-hexanol – apă bidistilată (1-2-3).

Amestecurile studiate, prevăzute în planul de cercetare, au fost preparate prin combinarea a trei componente, ținând cont de limitele de solubilitate ale acestora:

- alcool benzilic (1),
- *n*-hexanol (2),
- apă bidistilată (3).

Substanțele utilizate au o puritate mai mare de 99%, conform fișelor tehnice furnizate de producători, iar realizarea amestecurilor s-a realizat în condiții stricte de laborator pentru a se evita eventualele erori, și a se asigura acuratețea rezultatelor. După prepararea amestecurilor binare și ternare, atât amestecurile obținute cât și substanțele pure folosite, au fost păstrate în flacoane etanșe pentru a se evita evaporarea preferențială.

#### **5.5 Determinarea experimentală a viscozității ( $\eta$ )**

Cunoașterea viscozității sistemelor lichide are o importanță considerabilă atât în producția industrială, cât și în științele fundamentale, prezentând interes deopotrivă pentru inginerii chimiști dar și pentru cercetători.

Efectuarea măsurărilor experimentale pentru sistemele binare și ternare de alcool benzilic, *n*-hexanol și apă bidistilată, s-a realizat cu ajutorul reometrului modular Physica MCR 501 de la Anton Paar, la patru temperaturi diferite: 293.15, 303.15, 313.15, 323.15 K. Rezultatele obținute pe baza acestor măsurători sunt centralizate în tabelul 5.4.

**Tabelul 5.4** Viscositatea pentru sistemele binare și ternare de: alcool benzilic (1), n-hexanol (2) și apă bidistilată (3)

| <i>Sistem</i>                                                                   | <i>X<sub>1</sub></i>  | <i>X<sub>2</sub></i> | <i>X<sub>3</sub></i> | <i>η, cP</i>  |               |               |               |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                                                                                 | <i>Temperatura, K</i> |                      |                      | <b>293.15</b> | <b>303.15</b> | <b>313.15</b> | <b>323.15</b> |
| <i>binar</i><br><i>alcool benzilic – apă</i><br><i>bidistilată</i>              | 0.00122               | 0                    | 0.99878              | 0.981         | 0.806         | 0.658         | 0.548         |
|                                                                                 | 0.00226               | 0                    | 0.99774              | 0.997         | 0.815         | 0.664         | 0.553         |
|                                                                                 | 0.00312               | 0                    | 0.99688              | 1.020         | 0.829         | 0.676         | 0.564         |
|                                                                                 | 0.00401               | 0                    | 0.99599              | 1.030         | 0.840         | 0.683         | 0.569         |
|                                                                                 | 0.00509               | 0                    | 0.99491              | 1.050         | 0.850         | 0.690         | 0.572         |
|                                                                                 | 0.00599               | 0                    | 0.99401              | 1.060         | 0.861         | 0.699         | 0.576         |
| <i>binar</i><br><i>n-hexanol – apă bidistilată</i>                              | 0                     | 0.00107              | 0.99893              | 0.969         | 0.794         | 0.649         | 0.540         |
|                                                                                 | 0                     | 0.00089              | 0.99911              | 0.971         | 0.790         | 0.646         | 0.538         |
|                                                                                 | 0                     | 0.00068              | 0.99932              | 0.986         | 0.809         | 0.664         | 0.556         |
|                                                                                 | 0                     | 0.00048              | 0.99952              | 0.971         | 0.799         | 0.657         | 0.550         |
|                                                                                 | 0                     | 0.00030              | 0.99970              | 0.970         | 0.798         | 0.654         | 0.548         |
|                                                                                 | 0                     | 0.00015              | 0.99985              | 0.967         | 0.796         | 0.651         | 0.545         |
| <i>binar</i><br><i>alcool benzilic – n-hexanol</i>                              | 0.09892               | 0.90108              | 0                    | 5.103         | 3.775         | 2.845         | 2.198         |
|                                                                                 | 0.20370               | 0.79630              | 0                    | 4.983         | 3.710         | 2.820         | 2.183         |
|                                                                                 | 0.29912               | 0.70088              | 0                    | 4.970         | 3.690         | 2.813         | 2.190         |
|                                                                                 | 0.39966               | 0.60034              | 0                    | 5.015         | 3.740         | 2.843         | 2.223         |
|                                                                                 | 0.49780               | 0.50220              | 0                    | 5.045         | 3.770         | 2.865         | 2.243         |
|                                                                                 | 0.59851               | 0.40149              | 0                    | 5.170         | 3.848         | 2.938         | 2.300         |
|                                                                                 | 0.70362               | 0.29638              | 0                    | 5.308         | 3.963         | 3.023         | 2.348         |
|                                                                                 | 0.78686               | 0.21314              | 0                    | 5.540         | 4.113         | 3.130         | 2.440         |
|                                                                                 | 0.89583               | 0.10417              | 0                    | 5.885         | 4.343         | 3.288         | 2.560         |
| <i>ternar</i><br><i>alcool benzilic – n-hexanol</i><br><i>– apă bidistilată</i> | 0.00026               | 0.00329              | 0.99645              | 1.030         | 0.835         | 0.683         | 0.572         |
|                                                                                 | 0.00016               | 0.00128              | 0.99856              | 0.989         | 0.808         | 0.663         | 0.584         |
|                                                                                 | 0.00025               | 0.00588              | 0.99387              | 1.070         | 0.864         | 0.703         | 0.585         |
|                                                                                 | 0.00028               | 0.00533              | 0.99439              | 1.060         | 0.857         | 0.699         | 0.581         |
|                                                                                 | 0.00043               | 0.00429              | 0.99528              | 1.040         | 0.846         | 0.688         | 0.572         |
|                                                                                 | 0.00060               | 0.00379              | 0.99562              | 1.030         | 0.833         | 0.681         | 0.567         |

Incertitudinile standard  $u$ , sunt:  $u(T) = \pm 0,01$  K și  $u(\eta) = \pm 0,02$  cP pentru viscozitate, iar  $u(P) = \pm 0,001$  MPa

## **CAPITOLUL VII**

### **MODELAREA DE VIAȚIEI VISCOZITĂȚII PENTRU AMESTECURILE BINARE ȘI TERNARE: ALCOOL BENZILIC – *n*-HEXANOL – APĂ BIDISTILATĂ**

#### **7.1 Introducere**

Cunoașterea viscozității, atât a compușilor puri, cât și a amestecurilor de lichide, este imperativ necesară pentru calculele din ingineria chimică care implică transfer de fluid, de căldură și masă (Pang și alții, 2007). Importanța modelării viscozității pentru soluțiile apoase, derivă din necesitatea cunoașterii acestei proprietăți, atunci când datele experimentale nu există sau sunt dificil de obținut.

În ceea ce privește viscozitatea sistemelor binare și ternare formate din alcool benzilic, *n*-hexanol și apă, studiile care prezintă determinări experimentale ale acestei proprietăți sunt relativ limitate în literatură. Amestecurile lichide studiate, sunt:

- alcool benzilic – apă bidistilată (1-3),
- alcool benzilic – *n*-hexanol (1-2),
- *n*-hexanol – apă bidistilată (2-3),
- alcool benzilic – *n*-hexanol – apă bidistilată (1-2-3).

Cunoașterea proprietăților termodinamice de exces este foarte importantă în toate ramurile asociate domeniului chimic, însă în absența datelor experimentale, sunt necesare metode predictive precise. Relațiile dintre proprietățile termodinamice de exces, compoziție și temperatură, pot fi modelate cu ajutorul metodelor regresiei liniare multiple (MLR), și/sau cu diferite instrumente ale inteligenței artificiale. Deși modelarea viscozității utilizând atât modele MLR, cât și rețele neuronale artificiale a fost abordată în câteva studii din literatura de specialitate pentru lichide ionice și amestecuri de solvenți (Mehlman și alții, 1998; Lashkarbolooki și alții, 2012; (Dopazo și alții, 2014; Zhao și alții, 2016), aplicarea acestor metode pentru modelarea deviației viscozității este mult mai puțin investigată sau chiar absentă.

Din aceste considerente, în acest capitol se prezintă determinarea deviației viscozității amestecurilor binare și ternare de alcool benzilic, *n*-hexanol și apă, enumerate mai sus. De asemenea, cu ajutorul rețelelor neuronale se construiesc modele care corelează deviația viscozității cu temperatura normalizată, compoziția și indicele de refracție. Rezultatele obținute sunt comparate apoi cu cele furnizate de modele polinomiale de tip Redlich și Kister, modele MLR, precum și alte tipuri de modele concepute cu diferite instrumente ale inteligenței artificiale.

## 7.3 Rezultate și discuții

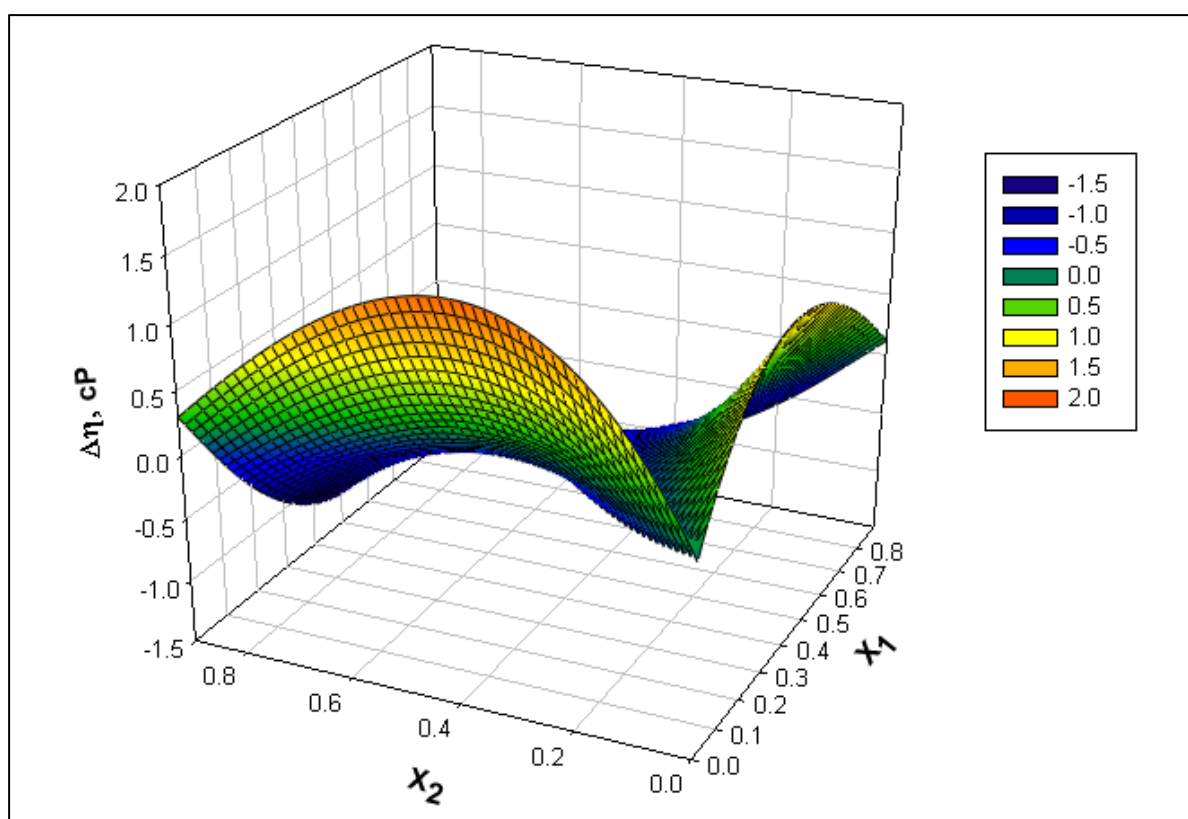
### 7.3.2 Calculul deviației viscozității pentru sistemele binare și ternare studiate

Abateră de la comportarea ideală este evidențiată prin deviația viscozității ( $\Delta\eta$ ) (figura 7.3), definită de relația (7.5):

$$\Delta\eta = \eta - \sum_{i=1}^n x_i \eta_i, \quad (7.5)$$

în care:  $n$  variază de la 1 la 3,  $\eta$  este viscozitatea sistemelor binare/ternare,  $\eta_i$  este viscozitatea compuşilor puri, iar  $x_i$  fracțiile molare.

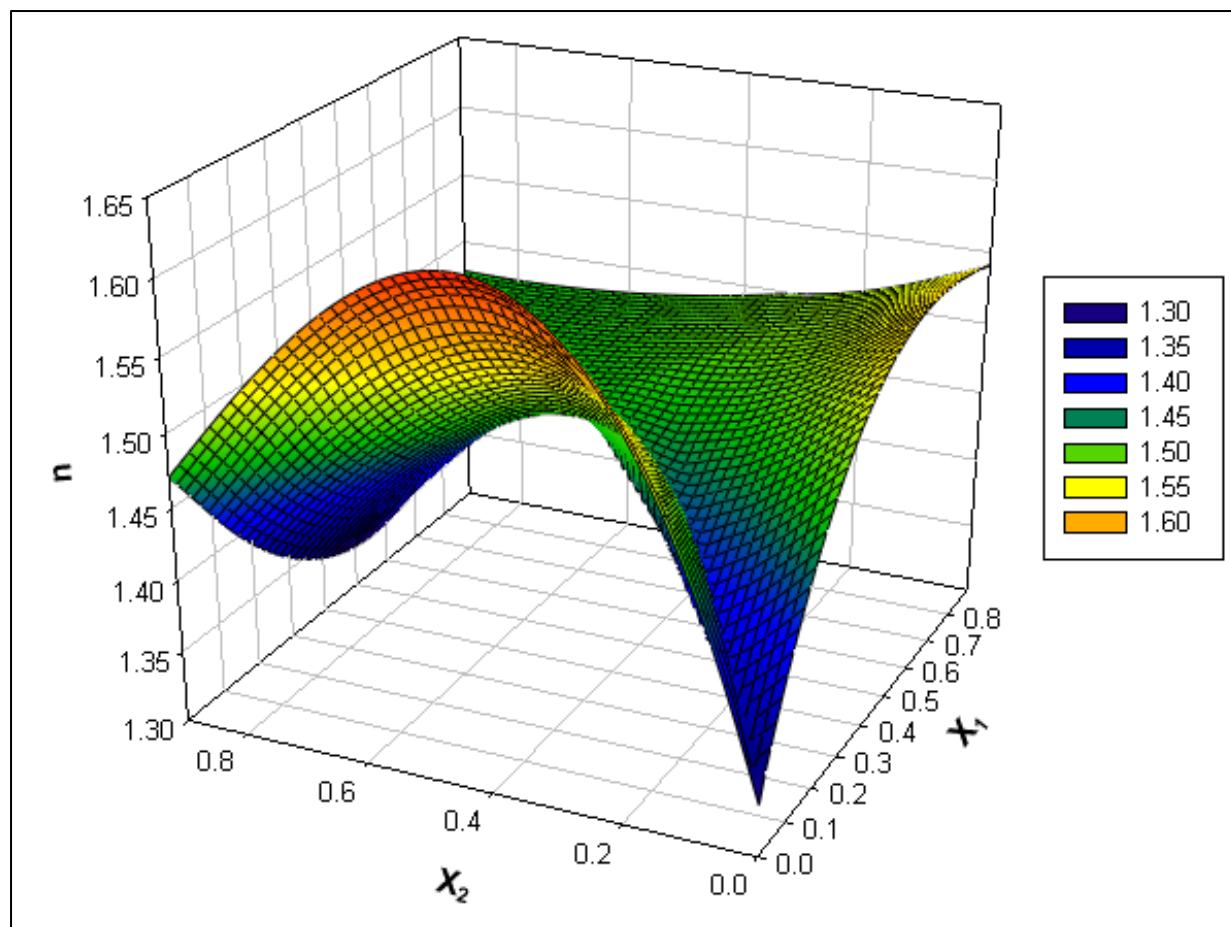
Conform valorilor obținute pentru deviația viscozității reprezentate grafic în figura 7.3, sistemele binare și ternare ce conțin apă, dau în general abateri pozitive, iar sistemul binar alcool benzilic –  $n$ -hexanol (1-2), abateri negative de la comportarea ideală. Din analiza literaturii de specialitate, am constatat că nu există date cu privire la viscozitate și deviația viscozității, pentru sistemele binare și ternare ce conțin alcool benzilic (1),  $n$ -hexanol (2) și apă (3).



**Fig. 7.3** Variația deviației viscozității ( $\Delta\eta$ ) cu fracțiile molare la diferite temperaturi (Bîrgăuanu și alții, 2022)

Indicele de refracție se determină experimental destul de ușor, dar și cu o precizie de măsurare destul de bună și cu un consum mic de materiale. Conform literaturii de specialitate, pot

fi construite modele care să coreleze acest parametru cu alte proprietăți care se măsoară mult mai anevoios, cum ar fi densitatea, tensiunea superficială sau viscozitatea (Omota și alții, 2008; Lisa și alții, 2015; Bîrgăuanu și alții, 2020). Pentru sistemele binare și ternare analizate în acest studiu, indicele de refracție (figura 7.5) variază în funcție de compoziție și temperatură, între 1.3 și 1.6.



**Fig. 7.5** Variația indicelui de refracție cu fracțiile molare la diferite temperaturi (Bîrgăuanu și alții, 2022)

### 7.3.3 Modelarea deviației viscozității cu modelul Redlich - Kister

Pentru modelarea deviației viscozității, s-a verificat aplicabilitatea modelului polinomial Redlich și Kister (R-K), care corelează această mărime termodinamică cu compoziția (relațiile (7.3) și (6.3)). Coeficienții  $A_0...A_3$  și deviația standard pentru aceste modele, sunt prezentate în tabelul 7.2. În figura 7.6 sunt comparate valorile calculate pe baza determinărilor experimentale pentru deviația viscozității și cele obținute cu modelul Redlich-Kister, pentru sistemul binar alcool benzilic – *n*-hexanol (1-2). Se constată faptul că valorile experimentale sunt foarte apropiate de cele calculate cu modelul R-K, iar deviațiile standard sunt cuprinse între 0.0069 și 0.0161.

### 7.3.4 Analiza statistică a datelor experimentale și construirea seturilor de antrenare și validare

Prelucrarea statistică a datelor experimentale s-a realizat cu programul specializat SigmaPlot 11.00. Programul a permis determinarea valorilor medii, a deviației standard și a erorii standard a mediei. De asemenea, s-a stabilit intervalul de încredere a mediei, amplitudinea, valorile minime și maxime, mediana și intervalul de distribuție a 25% și 75% dintre date. S-a realizat evaluarea distribuției normale a datelor prin testele Skewness și Kurtosis, testul Kolmogorov – Smirnov, testul Shapiro–Wilk, și s-a calculat suma datelor și suma pătratelor, care reprezintă o măsură a abaterii de la valoarea medie (Anton și alții, 2021).

Conform datelor prezentate în tabelul 7.3, nu există date lipsă. Analiza distribuției datelor experimentale (Skewness), relevă o asimetrie pozitivă pentru fracțiile molare, temperatura normalizată și indicele de refracție, și o asimetrie negativă pentru deviația viscozității. A fost aplicat și testul de normalitate Kolmogorov – Smirnov, care cuantifică gradul de suprapunere dintre distribuția cumulativă a variabilelor analizate și distribuția cumulativă a variabilei care urmează forma curbei Gauss. Valorile obținute indică o distribuție normală a datelor experimentale, și faptul că acestea sunt semnificative din punct de vedere statistic ( $p < 0.001$ ), aspect confirmat și de rezultatele obținute cu testul de normalitate Shapiro–Wilk.

### 7.3.5 Utilizarea metodei regresiei liniare multiple (MLR)

În studii anterioare (Aliaj și alții, 2022; Lisa și alții, 2015; Bîrgăuanu și alții, 2020), s-a demonstrat obținerea unor rezultate bune pentru corelarea proprietăților termodinamice de exces cu temperatura normalizată, indicele de refracție și fracțiile molare, cu ajutorul unor modele obținute prin metoda regresiei liniare multiple (MLR).

În acest studiu, pentru modelarea deviației viscozității s-a construit un model MLR pentru care deviația standard este de 0.099, coeficientul de corelație este 0.898, iar majoritatea valorilor obținute sunt situate într-un interval de încredere de  $\pm 17\%$  (figura 7.7). Modelul MLR propus are următoarea expresie matematică (7.6) (Bîrgăuanu și alții, 2022):

$$\Delta\eta = -0.301 - (0.315 \cdot X_1) - (0.283 \cdot X_2) + (1.259 \cdot T / 273.15) - (0.816 \cdot n) \quad (7.6)$$

**Tabelul 7.3** Descrierea statistică a bazei de date, în care: Col 1-  $X_1$ , Col 2-  $X_2$ , Col 3- temperatura normalizată, Col 4-indicele de refracție și Col 5- deviația viscozității (Bîrgăuanu și alții, 2022)

| <i>Nr. col</i> | <i>Nr. de date</i> | <i>Nr. de date lipsă</i> | <i>Media</i>     | <i>Dev. Std.</i> | <i>Eroarea Std. a mediei</i> | <i>Intervalul de încredere a mediei</i> | <i>Amplitudinea</i> | <i>Valoarea maximă</i>    | <i>Valoarea minimă</i> | <i>Mediana</i>         |
|----------------|--------------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------------------|---------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| 1              | 108                | 0                        | 0.167            | 0.278            | 0.0268                       | 0.0531                                  | 0.896               | 0.8960                    | 0.000                  | 0.0022                 |
| 2              | 108                | 0                        | 0.168            | 0.280            | 0.0269                       | 0.0533                                  | 0.901               | 0.9010                    | 0.000                  | 0.0033                 |
| 3              | 108                | 0                        | 1.128            | 0.041            | 0.0039                       | 0.0078                                  | 0.110               | 1.1830                    | 1.073                  | 1.1280                 |
| 4              | 108                | 0                        | 1.384            | 0.066            | 0.0063                       | 0.0126                                  | 0.192               | 1.5270                    | 1.334                  | 1.3410                 |
| 5              | 108                | 0                        | -0.111           | 0.224            | 0.0216                       | 0.0428                                  | 0.866               | 0.0687                    | -0.797                 | 0.0134                 |
| <i>Nr. col</i> | <i>25%</i>         | <i>75%</i>               | <i>Ske-wness</i> | <i>Kur-tosis</i> | <i>K-S dist.</i>             | <i>K-S Prob.</i>                        | <i>Shapiro-Wilk</i> | <i>Shapiro-Wilk Prob.</i> | <i>Suma datelor</i>    | <i>Suma pătratelor</i> |
| 1              | 0.000160           | 0.2990                   | 1.467            | 0.717            | 0.385                        | <0.001                                  | 0.649               | <0.001                    | 18.031                 | 11.293                 |
| 2              | 0.000146           | 0.2960                   | 1.466            | 0.725            | 0.386                        | <0.001                                  | 0.651               | <0.001                    | 18.174                 | 11.421                 |
| 3              | 1.0920             | 1.1650                   | 0.000            | -1.367           | 0.172                        | <0.001                                  | 0.856               | <0.001                    | 121.839                | 137.36                 |
| 4              | 1.3380             | 1.4470                   | 0.942            | -0.887           | 0.390                        | <0.001                                  | 0.703               | <0.001                    | 149.443                | 207.25                 |
| 5              | -0.2300            | 0.0307                   | -1.539           | 1.420            | 0.328                        | <0.001                                  | 0.729               | <0.001                    | -11.964                | 6.707                  |

### 7.3.6 Modelarea cu rețele neuronale artificiale (ANN)

Pentru construirea seturilor de date utilizate în etapele de antrenare și validare, cele 108 serii de date disponibile au fost amestecate aleator. În acest scop, datele experimentale au fost prelucrate în programul Microsoft Excel prin generarea unor numere aleatorii asociate fiecărei observații, urmată de ordonarea acestora în ordine crescătoare sau descrescătoare, ceea ce a permis obținerea unei distribuții aleatorii adecvate a datelor. Generarea numerelor aleatorii s-a realizat utilizând expresia „=INT(n\*RAND()+1)”, unde n reprezintă un număr egal sau mai mare decât numărul total de date experimentale.

Din totalul datelor disponibile, 87% au fost utilizate pentru etapa de antrenare a modelului, iar 13% au fost rezervate pentru etapa de validare. După amestecarea celor 108 serii de date experimentale conform algoritmului menționat, în etapa de antrenare s-au utilizat 93 de date. S-au construit modele neuronale cu patru neuroni în stratul de intrare, unul sau două straturi de neuroni ascunși, și o ieșire. Descrierea modelelor neuronale este prezentată în tabelul 7.4.

**Tabelul 7.4** Structura modelelor neuronale și performanțele obținute în etapa de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2022)

| <i>Nr.</i> | <i>Modelul neuronal</i> | <i>MSE</i>      | <i>r<sup>2</sup></i> | <i>Durata procesului<br/>de antrenare<br/>(minute)</i> |
|------------|-------------------------|-----------------|----------------------|--------------------------------------------------------|
| 1          | ANN(4:4:1)              | 0.000422        | 0.998279             | 1.38                                                   |
| 2          | ANN(4:8:1)              | 0.000232        | 0.999430             | 1.55                                                   |
| <b>3</b>   | <b>ANN(4:12:1)</b>      | <b>0.000204</b> | <b>0.999512</b>      | <b>1.37</b>                                            |
| 4          | ANN(4:16:1)             | 0.000248        | 0.999391             | 1.29                                                   |
| 5          | ANN(4:20:1)             | 0.000239        | 0.999412             | 2.11                                                   |
| 6          | ANN(4:8:4:1)            | 0.000245        | 0.999426             | 2.19                                                   |
| 7          | ANN(4:12:4:1)           | 0.000227        | 0.999442             | 2.37                                                   |

Modelul neuronal ce conține 4 neuroni în stratul de intrare, 12 neuroni în stratul ascuns și un neuron în stratul de ieșire, a condus la obținerea celor mai bune performanțe în etapa de antrenare.

### 7.3.7 Modelarea viscozității cu diferite metode de regresie

Pe aceeași bază de date s-a realizat și modelarea cu diferite metode de regresie: Nearest Neighbor (NN), k-Nearest Neighbor (kNN), K\*, Support vector Regression (SVR) și Random Forest. Rezultatele regresiei cu diferiți algoritmi și combinații de valori ale parametrilor, sunt prezentate în tabelul 7.5. În acest tabel, sunt prezentate rezultatele obținute pentru coeficientul de corelație,  $r^2$ , atât în etapa de antrenare, cât și cele obținute în etapa de validare încrucișată, fapt ce a contribuit la evaluarea ușoară a performanțelor algoritmilor de regresie utilizați.

Rezultate foarte bune au fost obținute în etapa de antrenare cu algoritmitii Nearest Neighbor (NN) și k-Nearest Neighbor (kNN) pentru  $k=3$  vecini, cu valori cuprinse între 0.9999 și 1.0, însă în etapa de validare încrucișată performanțele acestor modele au fost mult mai scăzute.

Performanțe ridicate au fost înregistrate cu 2 dintre modelele SVR, respectiv cu nuclee de tip Radial Basis Function (RBF) cu parametrul de cost  $C=100$ , și cu modelul Pearson Universal Kernel (PUK) cu parametrul de cost  $C=10,000$ , atât în etapa de antrenare, cât și în etapa de validare încrucișată, pentru care s-au obținut rezultate similare cu modelele neuronale.

**Tabelul 7.5** Rezultatele obținute cu diferiți algoritmi de regresie (Bîrgăuanu și alții, 2022)

| <i>Algoritm</i>                                                | <i>Antrenare</i> | <i>Validare încrucișată</i> |
|----------------------------------------------------------------|------------------|-----------------------------|
| kNN ( $k = 3, w_i = 1 / d_i$ )                                 | 0.9999           | 0.9715                      |
| kNN ( $k = 10, w_i = 1 / d_i$ )                                | 0.9996           | 0.9616                      |
| NN ( $k = 1$ )                                                 | 1.0000           | 0.9629                      |
| K* ( $gb = 10$ )                                               | 0.9996           | 0.9718                      |
| K* ( $gb = 20$ )                                               | 0.9981           | 0.9711                      |
| K* ( $gb = 50$ )                                               | 0.9860           | 0.9549                      |
| <b>SVR (<math>C = 10,000</math>, PUK)</b>                      | <b>0.9997</b>    | <b>0.9978</b>               |
| SVR ( $C = 100$ , poly $d = 2$ )                               | 0.9880           | 0.9785                      |
| <b>SVR (<math>C = 100</math>, RBF <math>\gamma = 1</math>)</b> | <b>0.9994</b>    | <b>0.9971</b>               |
| Random Forest (100 trees)                                      | 0.9981           | 0.9819                      |
| Random Forest (1000 trees)                                     | 0.9982           | 0.9842                      |

## CAPITOLUL VIII

### MODELAREA VOLUMULUI MOLAR DE EXCES PENTRU AMESTECURILE BINARE ȘI TERNARE: ALCOOL BENZILIC – *n*-HEXANOL – APĂ BIDISTILATĂ

#### 8.1 Introducere

Alcoolul benzilic și *n*-hexanolul sunt doi compuși chimici importanți, care sunt utilizați în multe produse farmaceutice, alimentare și produse de înfrumusețare. Pe lângă rolul lor activ în fabricarea acestor produse, acești compuși mai sunt considerați și ca poluanți emergenți datorită impactului negativ pe care îl au asupra organismelor vii, atunci când ajung în apele de suprafață.

Pentru utilizarea alcoolului benzilic și a *n*-hexanolului ca și componenți în diferite amestecuri binare și ternare, este necesară evaluarea interacțiunilor dintre componentele amestecului. Acest lucru implică determinarea proprietăților lor termodinamice, iar în absența datelor experimentale, sunt necesare metode predictive precise.

Analiza literaturii de specialitate nu a indicat existența unor studii în care să se aplice pentru predicția volumul molar de exces pentru astfel de sisteme binare și ternare, algoritmi de regresie MLR. Pentru determinarea volumului molar de exces este necesară cunoașterea densității, atât a amestecului cât și a compușilor puri. În studiul nostru, valorile densității pentru sistemele binare și ternare care conțin alcool benzilic, *n*-hexanol și apă, pentru care nu există date în literatura de specialitate, au fost determinate experimental, iar volumul molar de exces a fost calculat pentru diferite temperaturi și compoziții. Volumul molar de exces a fost mai apoi corelat cu fracțiile molare ( $X_1$  și  $X_2$ ), la diferite temperaturi, cu modelul Redlich-Kister. De asemenea, volumul molar de exces a fost corelat cu fracțiile molare ( $X_1$  și  $X_2$ ), temperatura normalizată și indicele de refracție, aplicând modelarea cu rețele neuronale artificiale și diverși algoritmi de regresie, cum sunt: Nearest Neighbor, k-Nearest Neighbor, K\*, Support Vector Regression și Random Forest.

#### 8.3.3 Modelarea volumului molar de exces cu modelul Redlich - Kister

Un prim pas pentru predicția volumului molar de exces, constă în utilizarea modelului polinomial de tip Redlich și Kister, stabilit cu ecuațiile (8.3) și (6.3). Pentru acest tip de modele sunt prezentați coeficienții  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  și  $A_3$ , precum și deviația standard  $\sigma$ , în tabelul 8.2.

$$V_m^{exc} = X_1(1 - X_1) \sum_{i=1}^{n-1} A_i (2X_1 - 1)^i \quad (8.3)$$

unde  $X_1$ ,  $X_2$  reprezintă fracțiile molare,  $A_i$  sunt coeficienții din ecuația polinomială care se obțin printr-un procedeu de regresie prin metoda celor mai mici pătrate, iar  $n$  este ordinul polinomului.

Evaluarea rezultatelor, așa cum sunt prezentate în tabelul 8.2, arată obținerea unor performanțe foarte bune în cazul modelelor R-K aplicate pentru sistemele care conțin apă în compoziție, pentru care deviațiile standard au valori destul de mici.

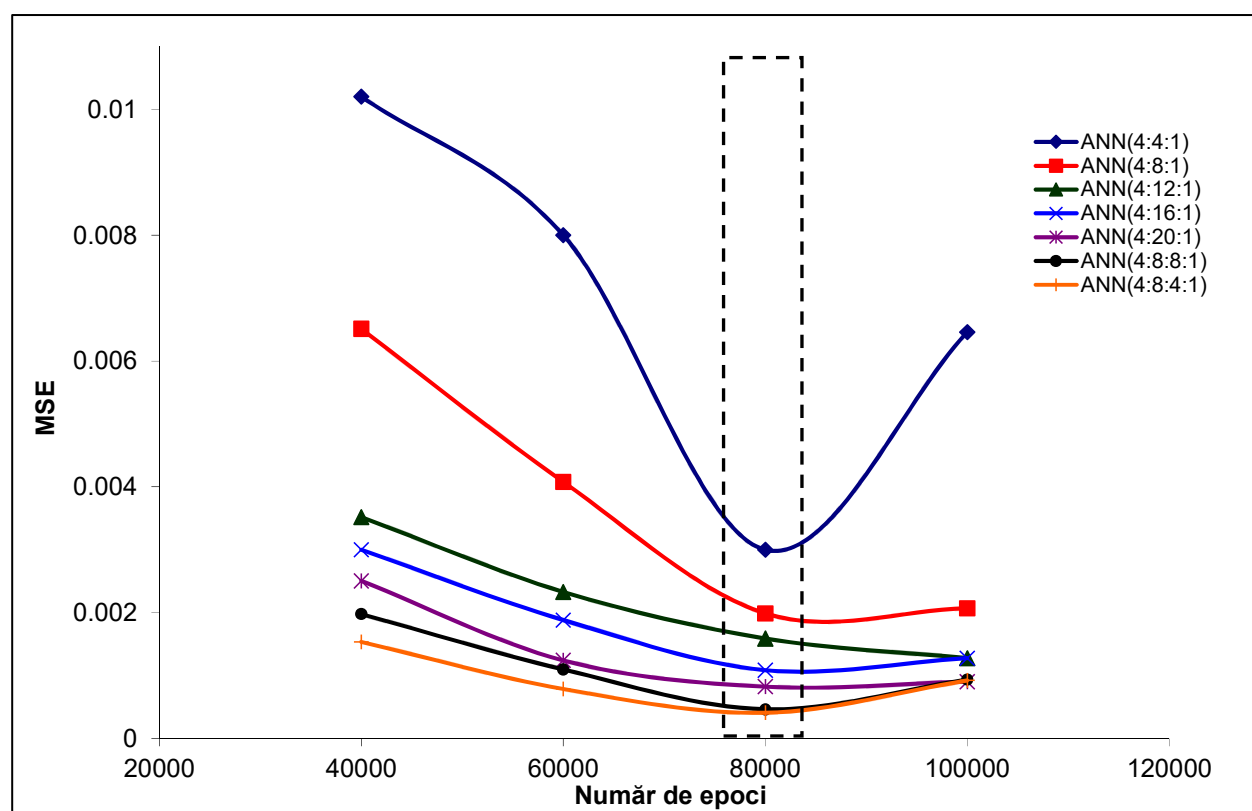
**Tabelul 8.2** Parametrii și deviația standard pentru modelul Redlich - Kister: alcool benzilic (1), *n*-hexanol (2), apă bidistilată (3)

| <i>Sistemul</i>                                                                           | <i>Temperatura,<br/>K</i> | $A_3$                  | $A_2$                  | $A_1$                  | $A_0$                  | $\sigma$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|----------|
| <i>binar</i><br><i>alcool benzilic –</i><br><i>apă bidistilată</i>                        | 293.15                    | $8.26 \cdot 10^6$      | $2.460 \cdot 10^7$     | $2.443 \cdot 10^7$     | $8.088 \cdot 10^6$     | 0.00058  |
|                                                                                           | 303.15                    | $1.237 \cdot 10^7$     | $3.683 \cdot 10^7$     | $3.654 \cdot 10^8$     | $1.208 \cdot 10^7$     | 0.00062  |
|                                                                                           | 313.15                    | $-4.097 \cdot 10^6$    | $-1.217 \cdot 10^7$    | $-1.205 \cdot 10^7$    | $-3.979 \cdot 10^6$    | 0.00020  |
|                                                                                           | 323.15                    | $6.618 \cdot 10^6$     | $1.971 \cdot 10^7$     | $1.958 \cdot 10^7$     | $6.482 \cdot 10^6$     | 0.00036  |
| <i>binar</i><br><i>alcool benzilic –</i><br><i>n-hexanol</i>                              | 293.15                    | 4.1000                 | -1.6400                | -0.9200                | -1.2700                | 0.05438  |
|                                                                                           | 303.15                    | 0.6090                 | -0.6232                | 0.4115                 | -0.8420                | 0.01147  |
|                                                                                           | 313.15                    | 2.8520                 | -1.2145                | -0.5357                | -0.7209                | 0.06085  |
|                                                                                           | 323.15                    | 2.8692                 | -1.0797                | -0.5280                | -0.6821                | 0.06324  |
| <i>binar</i><br><i>n-hexanol –</i><br><i>apă bidistilată</i>                              | 293.15                    | $-2.151 \cdot 10^{10}$ | $-6.448 \cdot 10^{10}$ | $-6.441 \cdot 10^{10}$ | $-2.144 \cdot 10^{10}$ | 0.00188  |
|                                                                                           | 303.15                    | $-9.210 \cdot 10^9$    | $-2.753 \cdot 10^{10}$ | $-2.761 \cdot 10^{10}$ | $-9.196 \cdot 10^9$    | 0.00237  |
|                                                                                           | 313.15                    | $-3.483 \cdot 10^{10}$ | $-1.043 \cdot 10^{11}$ | $-1.041 \cdot 10^{11}$ | $-3.467 \cdot 10^{10}$ | 0.00121  |
|                                                                                           | 323.15                    | $1.002 \cdot 10^{11}$  | $3.005 \cdot 10^{11}$  | $3.001 \cdot 10^{11}$  | $9.993 \cdot 10^{10}$  | 0.01073  |
| <i>ternar</i><br><i>alcool benzilic –</i><br><i>n-hexanol –</i><br><i>apă bidistilată</i> | 293.15                    | $1.782 \cdot 10^{15}$  | $1.841 \cdot 10^{13}$  | $3.923 \cdot 10^8$     | $-7.905 \cdot 10^4$    | 0.00526  |
|                                                                                           | 303.15                    | $-5.146 \cdot 10^{14}$ | $-9.250 \cdot 10^{11}$ | $-6.324 \cdot 10^8$    | $-1.954 \cdot 10^5$    | 0.00271  |
|                                                                                           | 313.15                    | $2.096 \cdot 10^{15}$  | $2.347 \cdot 10^{12}$  | $6.597 \cdot 10^8$     | $-3.157 \cdot 10^4$    | 0.00323  |
|                                                                                           | 323.15                    | $2.480 \cdot 10^{15}$  | $2.659 \cdot 10^{13}$  | $6.531 \cdot 10^8$     | $-7.631 \cdot 10^4$    | 0.00273  |

### 8.3.6 Modelarea volumului molar de exces cu rețele neuronale artificiale - ANN

Volumul molar de exces calculat pe baza determinării experimentale a densității amestecurilor binare și ternare, a fost corelat, de asemenea, cu fracțiile molare, temperatura normalizată și indicele de refracție, prin modelare cu rețele neuronale artificiale - ANN.

Cele 108 serii de date au fost mai întâi amestecate, iar apoi împărțite astfel: 93 de serii pentru etapa de antrenare și 15 serii pentru cea de validare. S-au construit modele neuronale cu patru intrări, un strat sau două de neuroni ascunși, și o ieșire. Parametrii de intrare considerați au fost: compoziția exprimată prin fracțiile molare  $X_1$  și  $X_2$ , temperatura normalizată și indicele de refracție. Volumul molar de exces a fost considerat ca și parametru de ieșire. Pentru a se evita supra antrenarea modelelor neuronale construite, s-a analizat variația erorii pătratice medii la creșterea numărului de epoci. Conform reprezentării grafice din figura 8.3, numărul optim de epoci necesar este 80000.

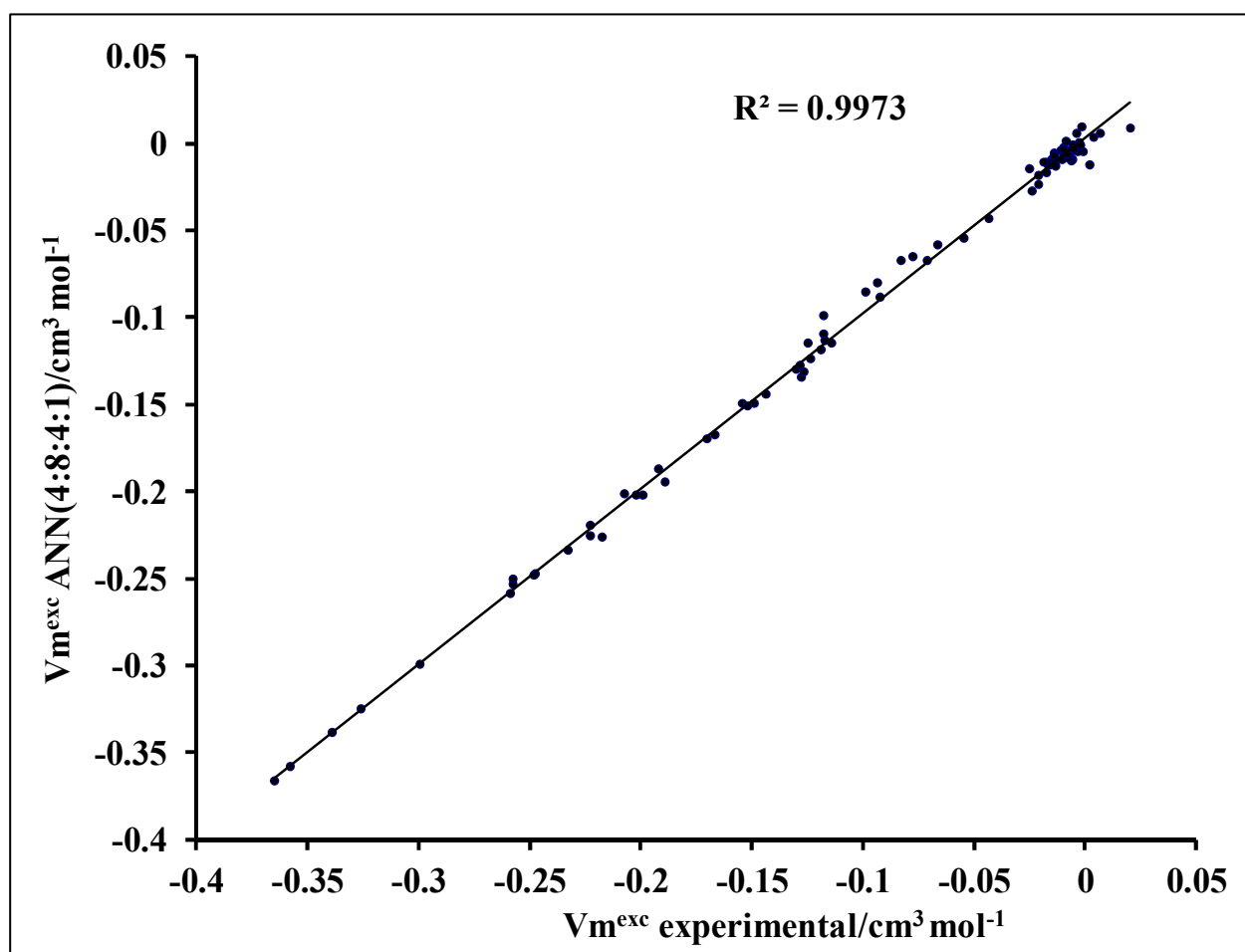


**Fig. 8.3** Variația erorii pătratice medii odată cu creșterea numărului de epoci în etapa de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2023)

Structura și performanțele modelelor neuronale construite pentru modelarea volumului molar de exces pentru sistemele binare și ternare ce conțin alcool benzilic (1), n-hexanol (2) și apă (3), sunt prezentate în tabelul 8.4.

**Tabelul 8.4** Structura modelelor neuronale și performanțele obținute în etapa de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2023)

| <i>Nr.</i> | <i>Modelul neuronal</i> | <i>MSE</i>      | <i>r<sup>2</sup></i> | <i>Durata procesului de antrenare (minute)</i> |
|------------|-------------------------|-----------------|----------------------|------------------------------------------------|
| 1          | ANN(4:4:1)              | 0.003076        | 0.9935               | 2.43                                           |
| 2          | ANN(4:8:1)              | 0.001995        | 0.9961               | 2.40                                           |
| 3          | ANN(4:12:1)             | 0.001591        | 0.9973               | 2.18                                           |
| 4          | ANN(4:16:1)             | 0.001088        | 0.9983               | 3.07                                           |
| 5          | ANN(4:20:1)             | 0.000825        | 0.9984               | 3.04                                           |
| 6          | <b>ANN(4:8:4:1)</b>     | <b>0.000410</b> | <b>0.9991</b>        | <b>3.17</b>                                    |
| 7          | ANN(4:8:8:1)            | 0.000466        | 0.9988               | 3.51                                           |



**Fig.8.4** Verificarea modelului neuronal ANN(4:8:4:1) în etapa de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2023)

### 8.3.7 Modelarea volumului molar de exces cu algoritmi de regresie

În vederea obținerii unor predicții mai bune pentru volumul molar de exces, în acest studiu s-a realizat și modelarea cu diferiți algoritmi de regresie. Tabelul 8.5 prezintă coeficientul de corelație,  $r^2$ , obținut cu mai mulți algoritmi de regresie, atât pentru setul de antrenare, cât și pentru validarea încrucișată – CV (engl. cross-validation).

Cele mai bune rezultate CV sunt cele obținute cu algoritmul Random Forest cu 1000 și 10000 de arbori. Rezultatele pentru setul de antrenare sunt și ele foarte bune, cu un coeficient de corelație  $r^2$  foarte apropiat de 1. Deoarece diferența dintre aceste două modele este minimă, poate fi preferat modelul mai simplu Random Forest cu 1000 de arbori.

**Tabelul 8.5** Rezultatele obținute pentru predicția volumului molar de exces cu mai mulți algoritmi de regresie (Bîrgăuanu și alții, 2023)

| <i>Algoritm</i>                      | <i>Antrenare</i> | <i>Validare încrucișată</i> |
|--------------------------------------|------------------|-----------------------------|
| kNN ( $k = 2, w_i = 1 / d_i$ )       | 0.9993           | 0.8902                      |
| kNN ( $k = 10, w_i = 1 / d_i$ )      | 0.9809           | 0.8697                      |
| NN ( $k = 1$ )                       | 1.0000           | 0.8726                      |
| K* ( $gb = 10$ )                     | 0.9988           | 0.9243                      |
| K* ( $gb = 20$ )                     | 0.9941           | 0.9313                      |
| K* ( $gb = 50$ )                     | 0.9679           | 0.9194                      |
| SVR ( $C = 10000$ , PUK)             | 0.9992           | 0.8767                      |
| SVR ( $C = 100$ , poly $d = 2$ )     | 0.8685           | 0.8322                      |
| SVR ( $C = 100$ , RBF $\gamma = 1$ ) | 0.9408           | 0.8789                      |
| Random Forest (100 trees)            | 0.9950           | 0.9590                      |
| <b>Random Forest (1000 trees)</b>    | <b>0.9949</b>    | <b>0.9625</b>               |
| Random Forest (10000 trees)          | 0.9950           | 0.9625                      |

Constatăm performanțe net superioare ale modelului Random Forest cu 1000 de arbori, comparativ cu modelul neuronal ANN(4:8:4:1) pentru etapa de validare.

## CAPITOLUL IX

### STUDIUL PROPRIETĂȚILOR TERMODINAMICE PENTRU AMESTECURILE BINARE, TERNARE ȘI CUATERNARE: ACETAT DE *n*-BUTIL – *n*-HEXANOL – *N,N*-DIMETILACETAMIDĂ – APĂ BIDISTILATĂ

#### 9.1 Introducere

Pentru studierea proprietăților termodinamice în cazul amestecurilor binare, ternare și cuaternare, în acest capitol sunt evaluate proprietăți ca indicele de refracție și densitatea.

În studiul nostru am folosit trei componenți, mai puțin studiați în literatura de specialitate, împreună cu apă bidistilată, și anume:

- acetat de *n*-butil (1),
- *n*-hexanol (2),
- *N,N*-dimetilacetamidă (3),
- apă bidistilată (4).

Pe baza acestor componenți, am realizat diferite amestecuri de doi, trei sau patru compuși, care au fost folosite pentru determinarea experimentală a proprietăților fizico–chimice, și studierea proprietăților termodinamice a acestora. Sistemele lichide astfel obținute, sunt:

- sistemul binar acetat de *n*-butil – apă bidistilată (1-4);
- sistemul binar *N,N*-dimetilacetamidă – apă bidistilată (3-4);
- sistemul binar acetat de *n*-butil – *N,N*-dimetilacetamidă (1-3);
- sistemul ternar acetat de *n*-butil – *N,N*-dimetilacetamidă – apă bidistilată (1-3-4).
- sistemul binar acetat de *n*-butil – *n*-hexanol (1-2);
- sistemul binar *n*-hexanol – *N,N*-dimetilacetamidă (2-3);
- sistemul ternar acetat de *n*-butil – *n*-hexanol – apă bidistilată (1-2-4);
- sistemul ternar acetat de *n*-butil – *n*-hexanol – *N,N*-dimetilacetamidă (1-2-3);
- sistemul ternar *n*-hexanol – *N,N*-dimetilacetamidă – apă bidistilată (2-3-4);
- sistemul cuaternar acetat de *n*-butil – *n*-hexanol – *N,N*-dimetilacetamidă – apă bidistilată (1-2-3-4).

Substanțele chimice utilizate, au fost achiziționate de la producători recunoscuți pentru calitatea compuşilor furnizați, iar conform fişelor tehnice acestea au o puritate mai mare de 99%. Pentru realizarea amestecurilor binare, ternare și cuaternare s-a lucrat în laborator în condiții atent controlate, pentru a fi evitate eventualele greșeli, și a se asigura o precizie de măsurare ridicată. Amestecurile preparate, precum și substanțele pure folosite, s-au păstrat în flacoane închise etanș pentru a se evita evaporarea preferențială.

## CAPITOLUL X

### MODELAREA VOLUMULUI MOLAR DE EXCES PENTRU AMESTECURILE BINARE, TERNARE ȘI CUATERNARE: ACETAT DE *n*-BUTIL – *n*-HEXANOL – *N,N*-DIMETILACETAMIDĂ – APĂ BIDISTILATĂ

#### 10.1 Introducere

În acest studiu, pentru modelarea volumului molar de exces, s-au considerat amestecurile binare, ternare și cuaternare realizate de compușii enumerați mai jos, pentru care se găsesc puține date, fiind mai puțin studiați în literatura.

- acetat de *n*-butil (1),
- *n*-hexanol (2),
- *N,N*-dimetilacetamidă (3),
- apă bidistilată (4).

În primă fază, au fost efectuate mai multe măsurători experimentale pentru a determina indicele de refracție și densitatea pentru compușii puri și amestecurile considerate ale acestora. Apoi, pe baza valorilor obținute, s-a calculat volumul molar de exces care a fost corelat cu valorile fracțiilor molare, temperatura normalizată și indicele de refracție, cu ajutorul următoarelor metode de regresie: Ridge (Linear w. L2 regularization) (Ridge), Polynomial (Poly), Nearest-Neighbors (NN), Decision Tree (DecTree), Adaptive Boosting (AdaBoost) și Multi-Layer Perceptron (MLP). Pentru obținerea unui model optim, s-au utilizat în premieră și **15 algoritmi de inspirație socială**, și anume: Battle Royale Optimization (BRO), Brain Storm Optimization (BSO), Culture Algorithm (CA), Coronavirus Herd Immunity Optimization (CHIO), Forensic-Based Investigation Optimization (FBIO), Gaining Sharing Knowledge-based Algorithm (GSKA), Heap-Based Optimizer (HBO), Imperialist Competitive Algorithm (ICA), Life Choice-based Optimization (LCO), Queuing Search Algorithm (QSA), Search And Rescue Optimization (SARO), Student Psychology Based Optimization (SPBO), Teaching Learning-based Optimization (TLO), Teamwork Optimization Algorithm (TOA) și War Strategy Optimization (WSO).

#### 10.3 Rezultate și discuții

##### 10.3.2 Calculul volumului molar de exces pentru sistemele binare, ternare și cuaternare

Pe baza proprietăților termodinamice măsurate experimental (densitate și indice de refracție) pentru o serie de amestecuri binare, ternare și cuaternare de, acetat de *n*-butil (1), *n*-hexanol (2), *N,N*-dimetilacetamidă (3) și apă (4), s-a realizat evaluarea volumului molar de exces.

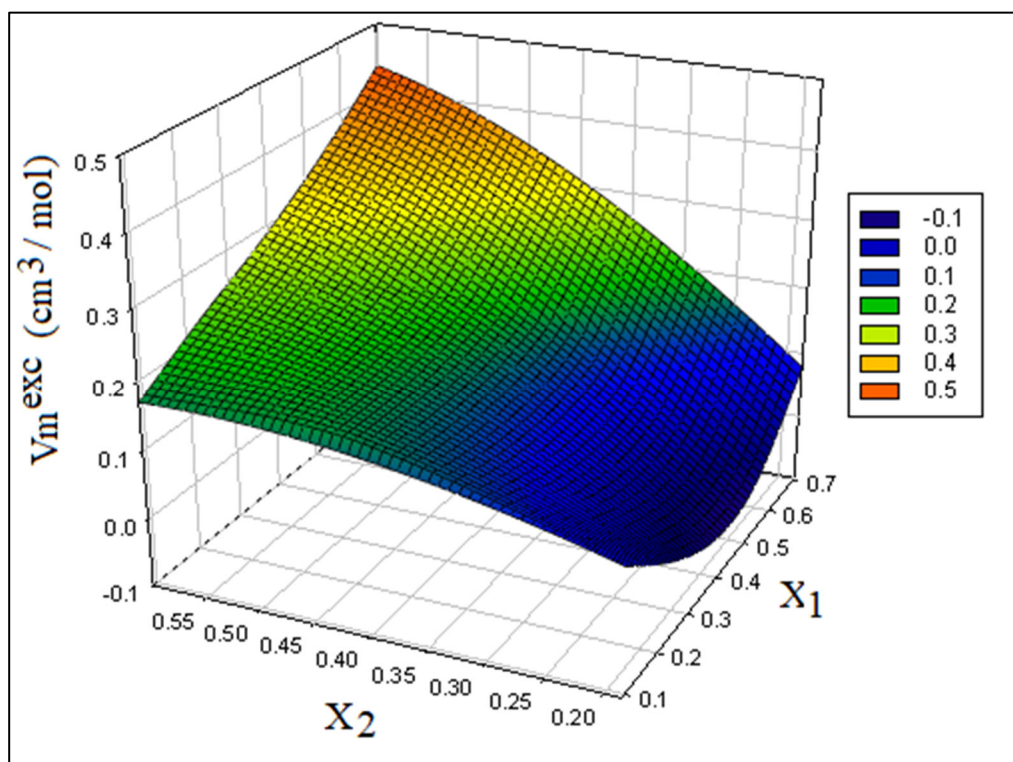
Pentru a calcula volumul molar de exces în cazul acestor sisteme binare, ternare și cuaternare descrise anterior, s-a utilizat următoarea relație (10.3):

$$V_m^{exc} = X_1 M_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + X_2 M_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) + X_3 M_3 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_3} \right) + (1 - X_1 - X_2 - X_3) M_4 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_4} \right) \quad (10.3)$$

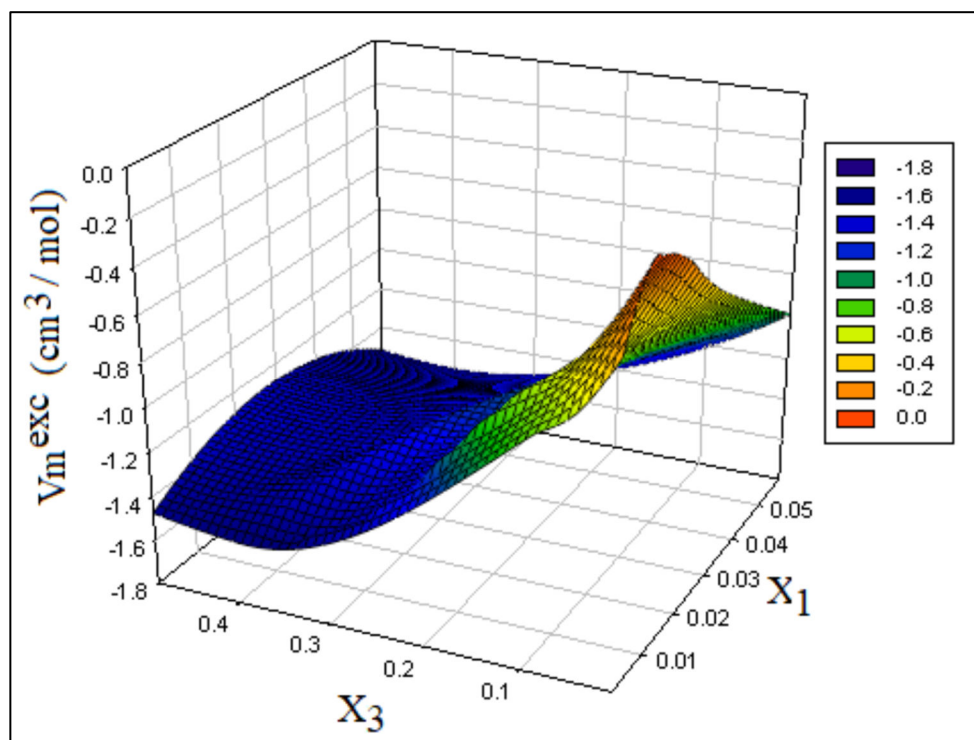
în care  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  și  $\rho_4$  sunt densitățile compuşilor puri,  $X_1, X_2, X_3$  și  $X_4$  sunt fracțiile molare,  $M_1, M_2, M_3$  și  $M_4$  sunt masele moleculare ale componentelor din amestec, iar  $\rho$  este densitatea amestecului obținută experimental. Rezultatele obținute sunt prezentate detaliat în tabelul A1 din Anexa: Informații suplimentare din manuscrisul publicat în Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (Bîrgăuanu și alții, 2024-b).

Variația volumului molar cu compoziția pentru sistemele ternare, este reprezentată grafic în figurile 10.2 și 10.4, iar pentru sistemul cuaternar în figura 10.6. Graficele au fost generate folosind programul SigmaPlot 11.00 și, respectiv, programul Python.

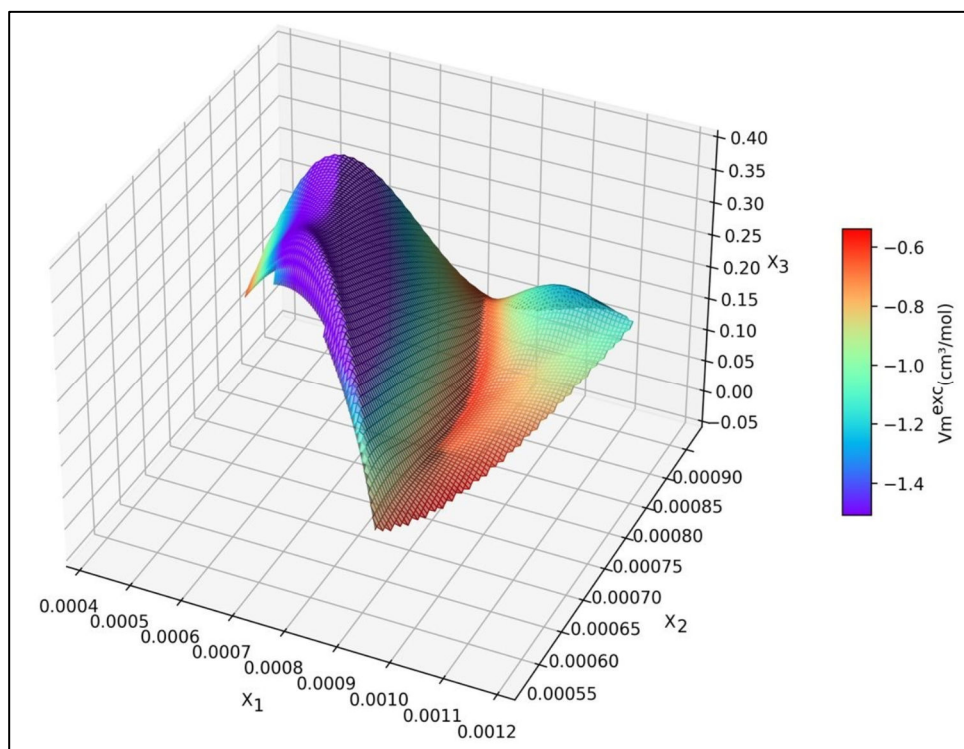
Abateri negative au fost identificate pentru sistemele ternare 1-2-4, 1-3-4, 2-3-4 și pentru sistemul cuaternar 1-2-3-4, toate conținând apă în compoziție. Aceste abateri negative apar datorită formării unor interacțiuni intermoleculare puternice, în special legături de hidrogen, precum și a complexelor și structurilor hidratante, care conduc la o împachetare mai compactă și eficientă a moleculelor din amestec.



**Fig 10.2** Variația volumului molar de exces cu compoziția pentru sistemul ternar: acetat de n-butil – n-hexanol – N,N-dimetilacetamidă (1-2-3), (Bîrgăuanu și alții, 2024-b)



**Fig 10.4** Variația volumului molar de exces cu compoziția pentru sistemul ternar: acetat de n-butil – N,N-dimetilacetamidă – apă (1-3-4), (Bîrgăuanu și alții, 2024-b)

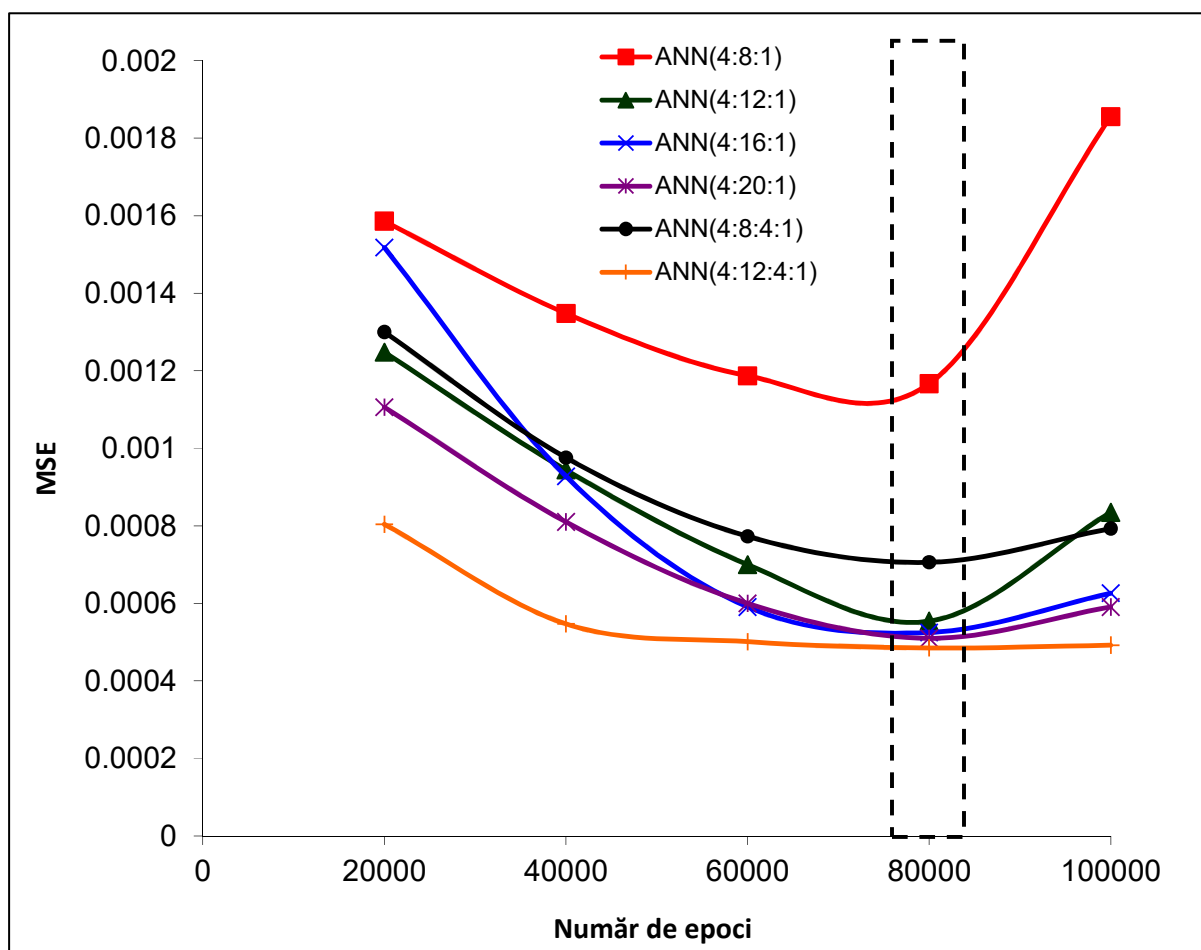


**Fig 10.6** Variația volumului molar de exces cu compoziția, pentru sistemul cuaternar: acetat de n-butil – n-hexanol – N,N-dimetilacetamidă – apă (1-2-3-4), (Bîrgăuanu și alții, 2024-b)

### 10.3.6 Modelarea volumului molar de exces cu rețele neuronale artificiale ANN pentru sistemele: acetat de n-butil, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată

Pentru elaborarea modelelor neuronale s-au respectat etapele prezentate în schema 4.1 din Capitolul IV. După prelucrarea statistică a datelor experimentale, pentru construirea seturilor de date de antrenare și validare s-a recurs mai întâi la amestecarea acestora. Pentru etapa de antrenare s-au utilizat 117 serii de date, iar restul de 19 serii de date s-au utilizat în etapa de validare (Bîrgăuanu și alții, 2026).

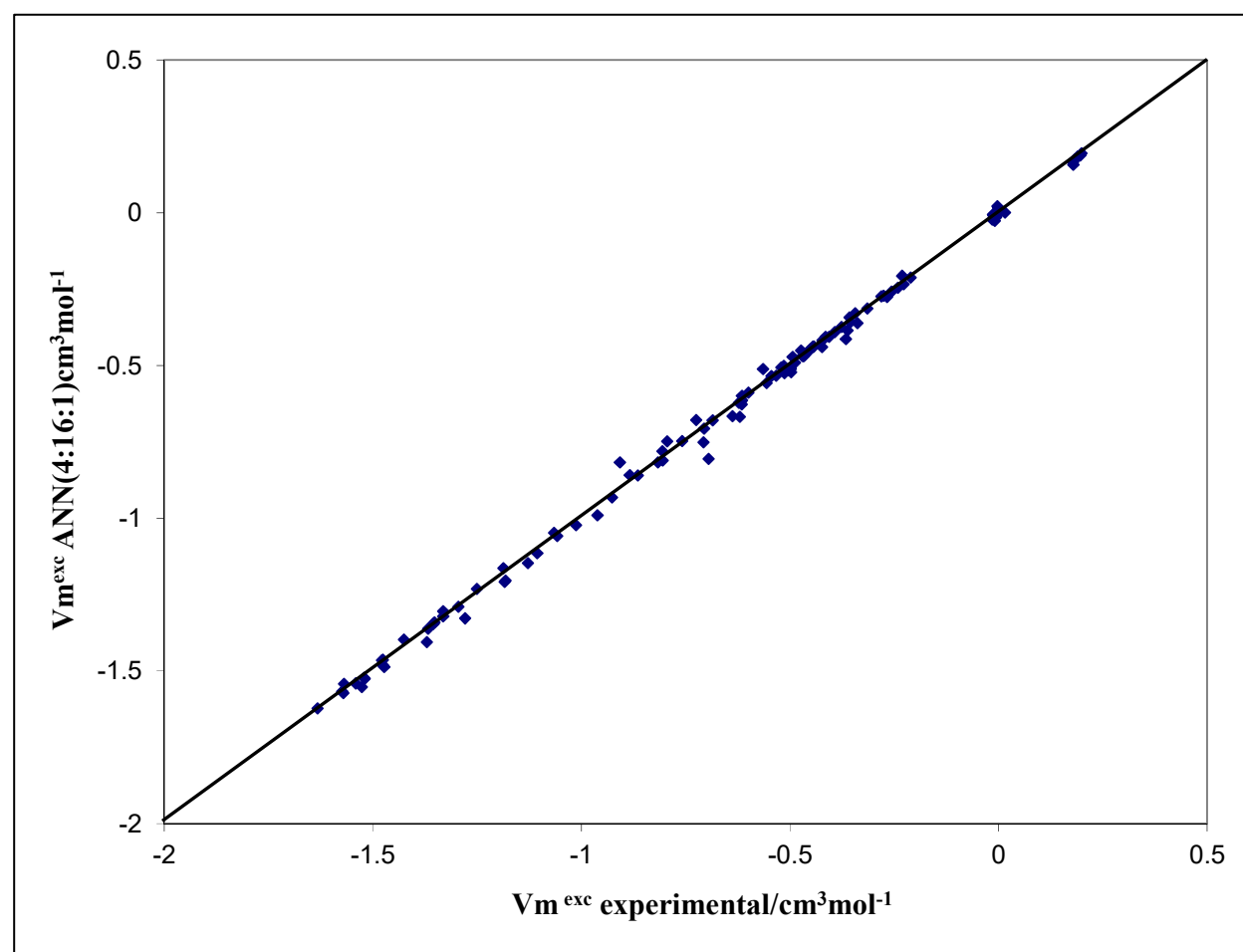
În tabelul 10.4 sunt prezentate arhitecturile modelelor neuronale construite pentru predicția volumului molar de exces și performanțele acestora, cuantificate prin eroarea medie pătratică (MSE), coeficientul de corelație ( $r^2$ ) și eroarea procentuală ( $E_p$ ). S-a evaluat pentru modelele neuronale construite, evoluția erorii medii pătratice o dată cu creșterea numărului de epoci (figura 10.8), și s-a constatat că pentru evitarea supra antrenării sunt suficiente 80000 epoci. Rezultatele prezentate în tabelul 10.4 sunt calculate pentru acest număr de epoci.



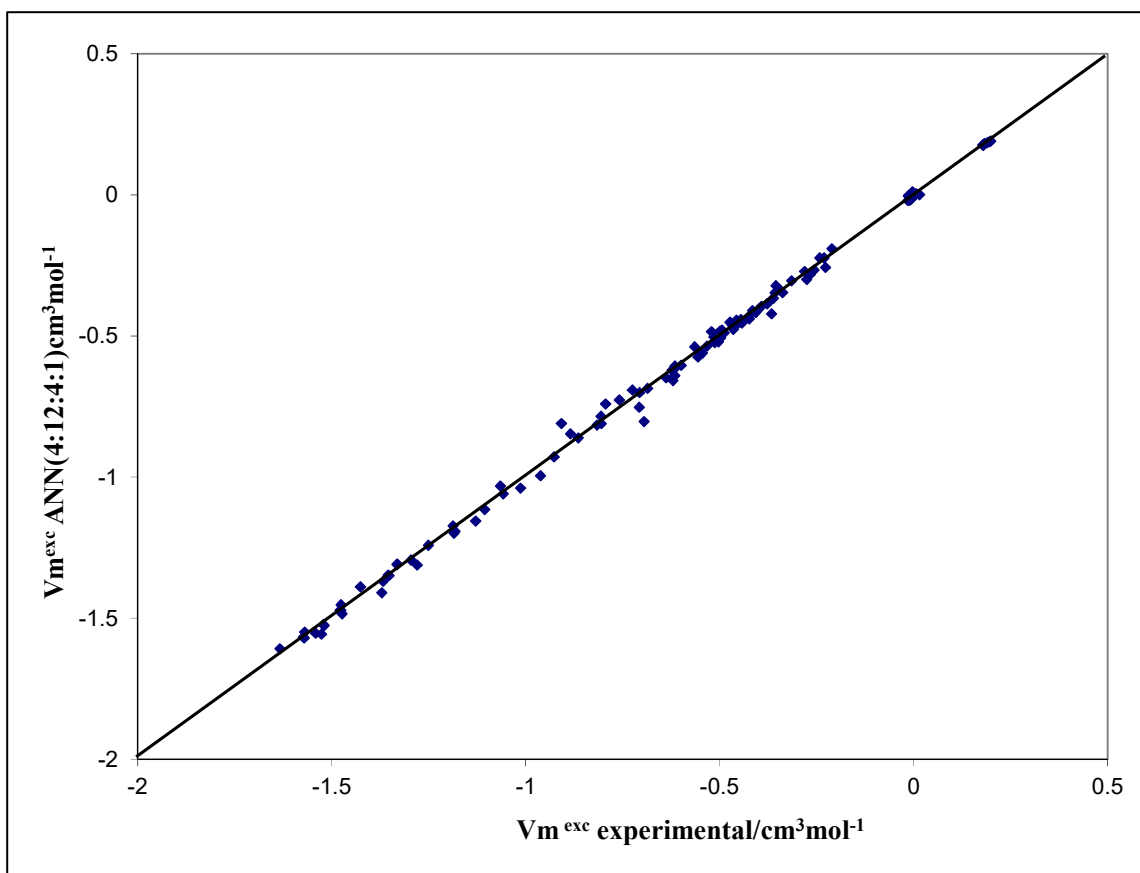
**Fig. 10.8** Variația erorii pătratice medie odată cu creșterea numărului de epoci în etapa de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2026).

**Tabelul 10.4** Structura modelelor neuronale și performanțele obținute în etapa de antrenare

| <i>Nr.</i> | <i>Modelul neuronal</i> | <i>MSE</i>      | $r^2$           | $E_p(\%)$     |
|------------|-------------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1          | ANN(4:4:1)              | 0.004047        | 0.995049        | 36.833        |
| 2          | ANN(4:8:1)              | 0.001167        | 0.997611        | 40.818        |
| 3          | ANN(4:12:1)             | 0.000554        | 0.998866        | 37.932        |
| 4          | <b>ANN(4:16:1)</b>      | <b>0.000525</b> | <b>0.999041</b> | <b>29.025</b> |
| 5          | ANN(4:20:1)             | 0.000510        | 0.998956        | 35.376        |
| 6          | ANN(4:8:4:1)            | 0.000706        | 0.998600        | 23.345        |
| 7          | <b>ANN(4:12:4:1)</b>    | <b>0.000485</b> | <b>0.999253</b> | <b>17.094</b> |



**Fig. 10.9** Valorile volumului molar de exces calculate cu modelul ANN(4:16:1) comparate cu cele experimentale pentru etapa de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2026)

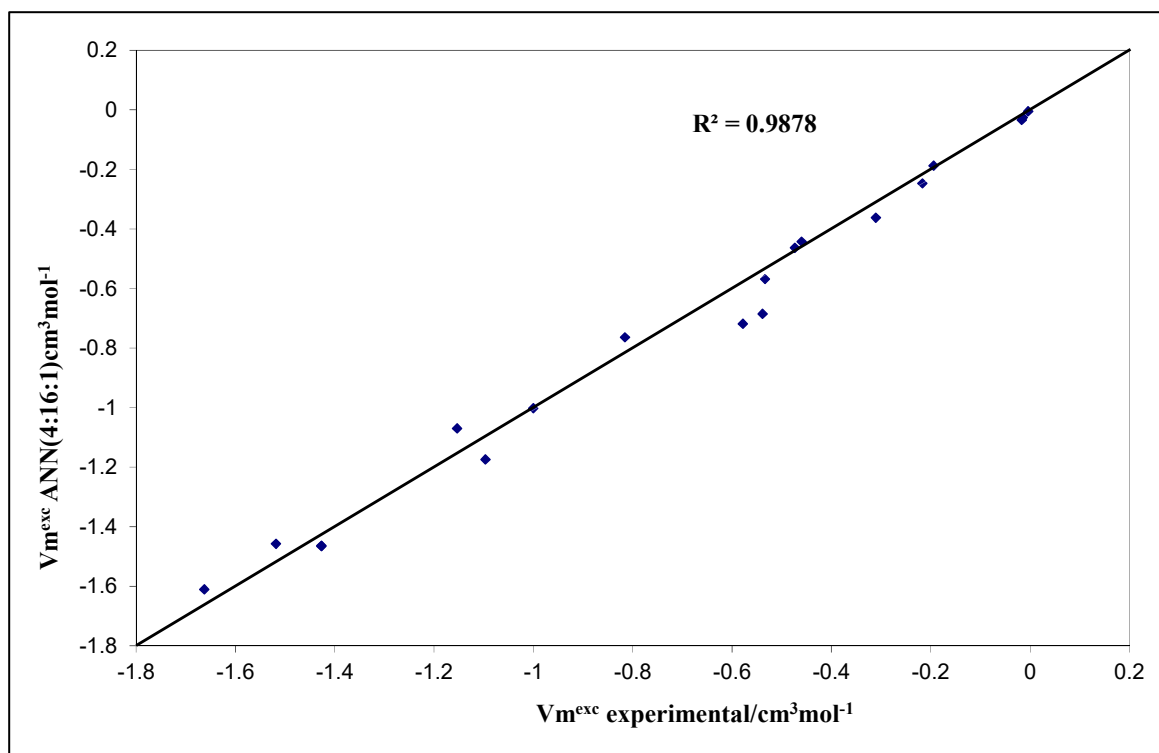


**Fig. 10.10** Valorile volumului molar de exces calculate cu modelul ANN(4:12:4:1) comparate cu cele experimentale pentru etapa de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2026)

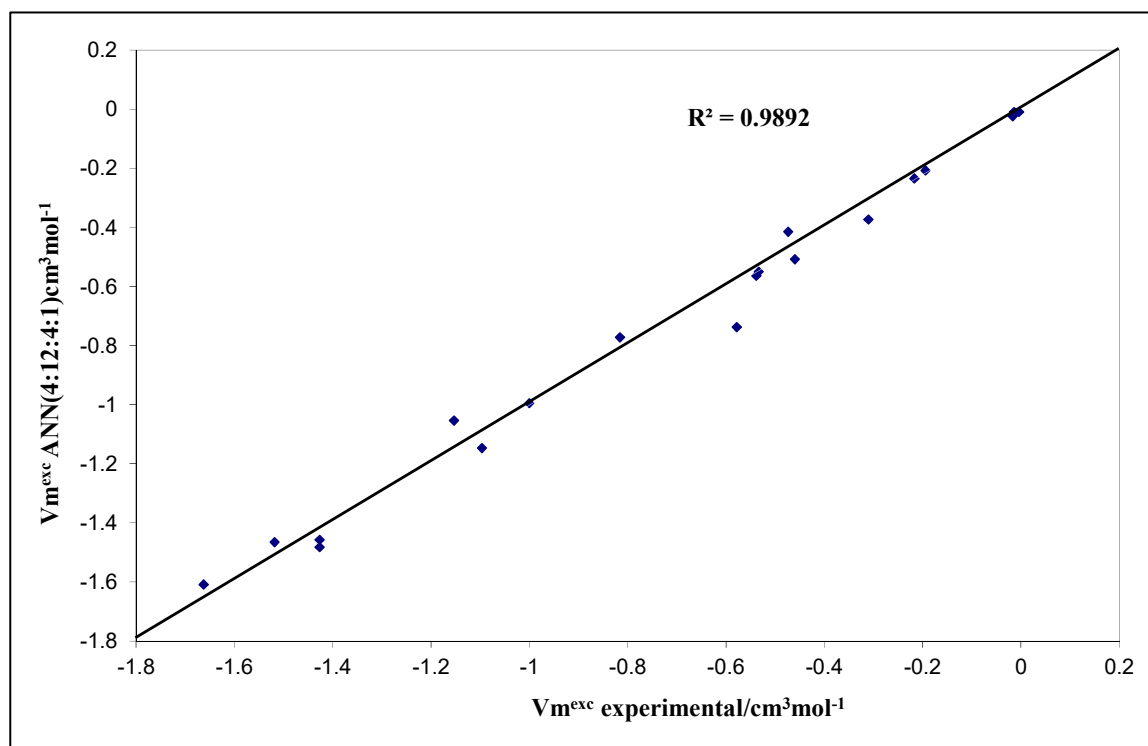
Conform rezultatelor prezentate în tabelul 10.4, ținând cont de toți indicatorii utilizați, cele mai bune performanțe s-au obținut cu modelele ANN(4:16:1) și ANN(4:12:4:1). În figurile 10.9 și 10.10, sunt comparate valorile experimentale cu cele calculate cu aceste modele în etapa de antrenare, și se observă o foarte bună corelație între date. Deviațiile standard pentru aceste modele în etapa de antrenare sunt: 0.023, respectiv 0.022 (Bîrgăuanu și alții, 2026).

În construcția unor modele neuronale, cea mai importantă etapă este cea de validare. În această etapă se folosesc serii de date care nu au fost utilizate în etapa de antrenare și se verifică astfel robustețea modelelor construite. Pentru predicția volumului molar de exces, în figurile 10.11. și 10.12, sunt comparate valorile experimentale cu cele calculate cu modelele ANN(4:16:1) și ANN(4:12:4:1) în etapa de validare. Coeficienții de corelație obținuți sunt mai mari de 0.98 în ambele cazuri, iar deviația standard este 0.063, respectiv 0.061 .

Rețelele neuronale obținute pentru modelarea volumului molar de exces pentru sistemele binare și ternare ce conțin acetat de n-butil, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată au performanțe mai bune decât cele obținute în cazul sistemelor ce conțin alcool benilic, n-hexanol și apă bidistilată, care au fost studiate în Capitolul VIII. O posibilă explicație poate fi numărul mai mare de date experimentale avute la dispoziție.



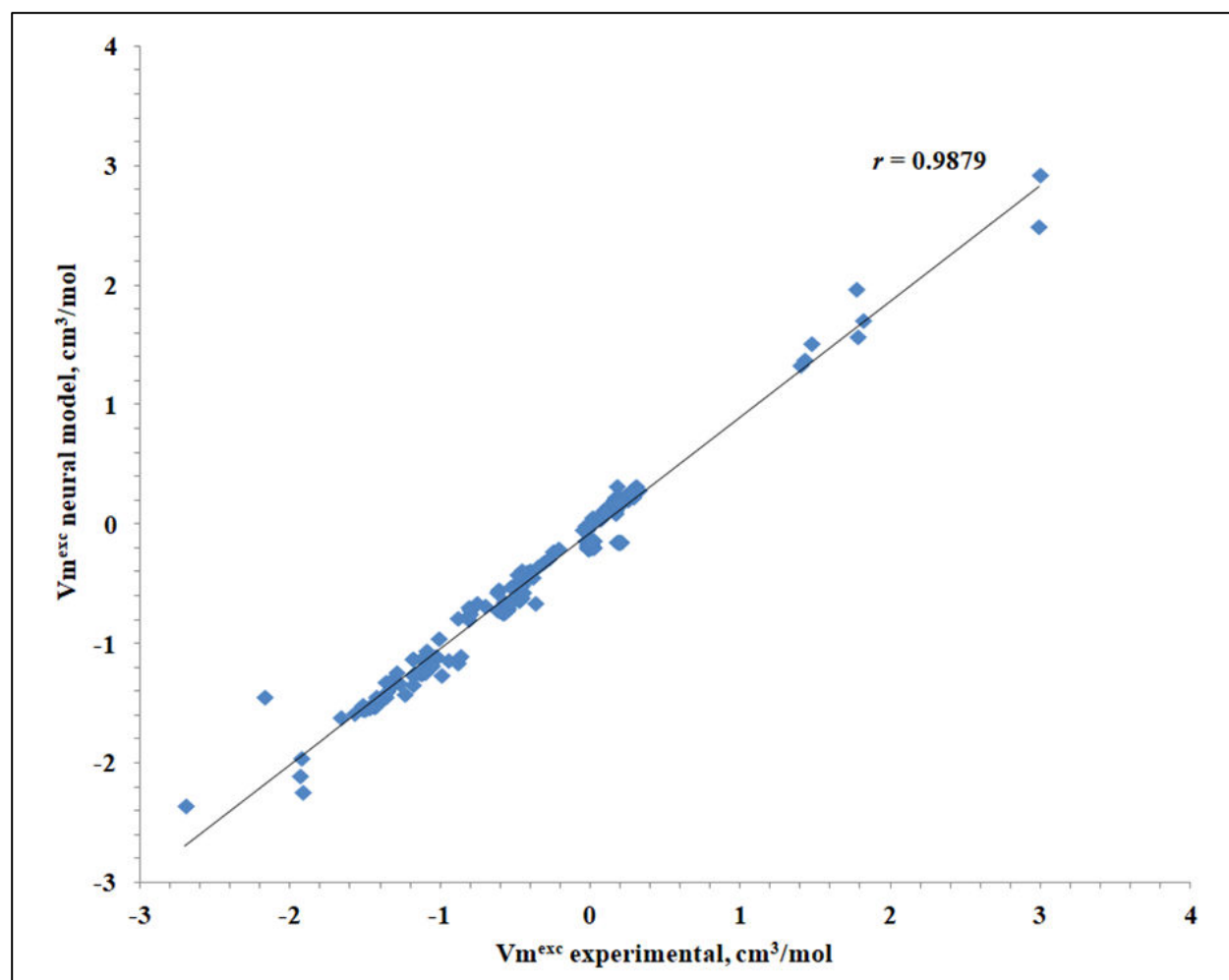
**Fig. 10.11** Valorile volumului molar de exces calculate cu modelul ANN(4:16:1) comparate cu cele experimentale pentru etapa de validare (Bîrgăuanu și alții, 2026)



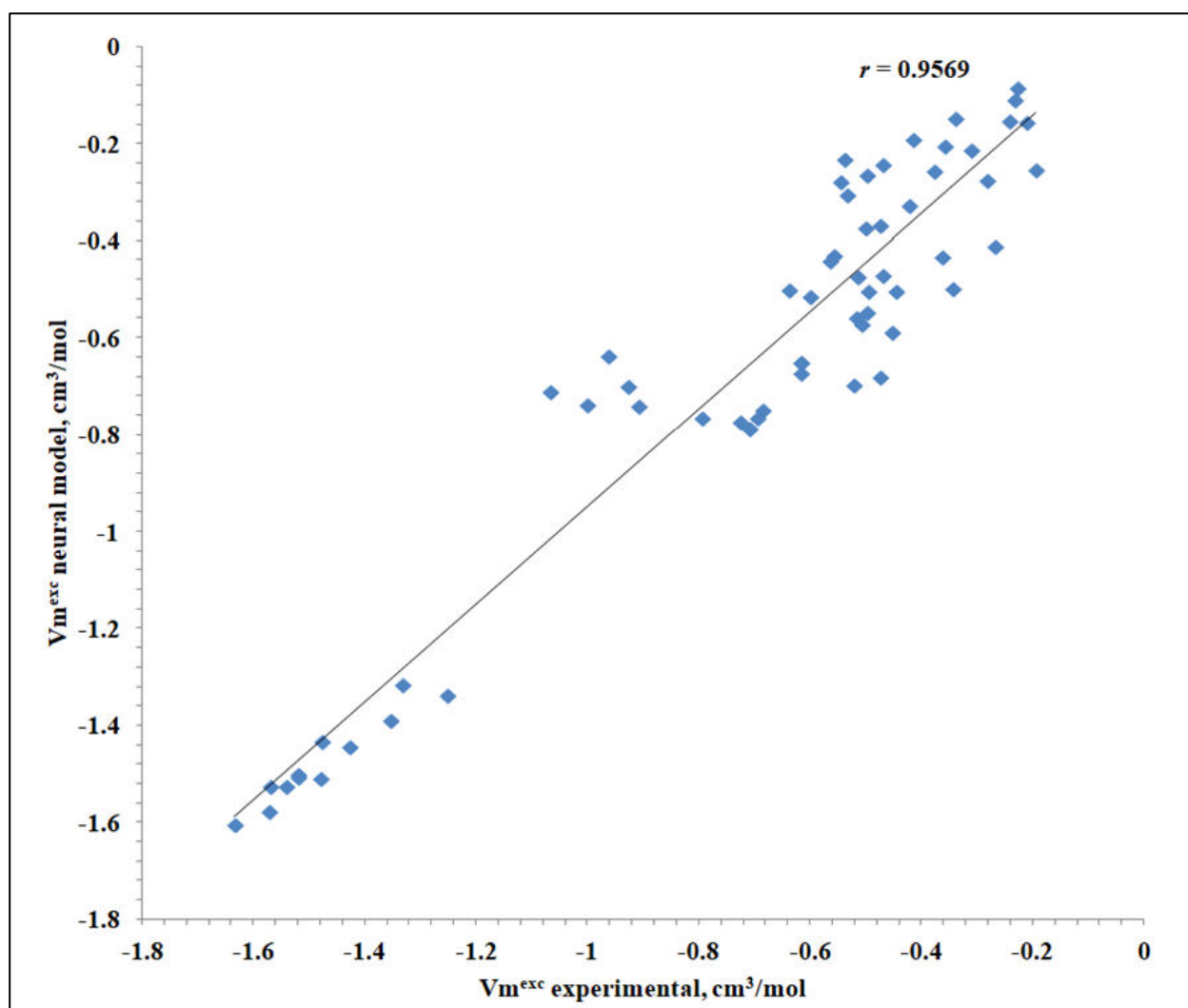
**Fig. 10.12** Valorile volumului molar de exces calculate cu modelul ANN(4:12:4:1) comparate cu cele experimentale pentru etapa de validare (Bîrgăuanu și alții, 2026)

### 10.3.9 Modelarea volumului molar de exces cu rețele neuronale artificiale ANN pentru sistemele: acetat de n-butil, n-hexanol, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată

Rezultatele obținute cu modelul MLR pe baza de date formată din 308 seturi de date nefiind satisfăcătoare, s-a adoptat o abordare alternativă pentru modelarea volumului molar de exces folosind rețele neuronale. După prelucrarea statistică a datelor experimentale, seturile de date pentru antrenare și validare au fost amestecate. Noutatea constă în realizarea unei căutări aleatorii empirice pentru identificarea arhitecturii optime a rețelei neuronale, utilizând o divizare 80/20 între antrenare și testare, rezultând 247 de instanțe pentru antrenare și 61 pentru testare. Predicțiile modelului cu cea mai bună performanță au fost comparate cu valorile țintă din seturile de antrenare (figura 10.14) și de validare (figura 10.15). Predicțiile se corelează bine cu datele de antrenament și, de asemenea, cu valorile din setul de validare, evidențiind un coeficient de corelație  $r = 0.9569$  (figura 10.15).



**Fig. 10.14** Rezultatele modelului neuronal pentru setul de antrenare (Bîrgăuanu și alții, 2024-b)



**Fig. 10.15** Rezultatele modelului neuronal pentru setul de validare (Bîrgăuanu și alții, 2024-b)

### 10.3.10 Modelarea volumului molar de exces cu algoritmi de regresie optimizați cu algoritmi evolutivi de inspirație socială, pentru sistemele: acetat de n-butil, n-hexanol, N,N-dimetilacetamidă și apă bidistilată

Pentru modelarea cu algoritmi de regresie, s-au testat diverse metode de regresie folosind optimizarea evolutivă, cu scopul de a regla hiperparametrii acestora. În acest sens, au fost utilizați cincisprezece algoritmi de inspirație socială pentru a obține un model optim pentru volumul molar de exces, corelat cu compoziția, temperatura normalizată și indicele de refracție: BRO, BSO, CA, CHIO, FBIO, GSKA, HBO, ICA, LCO, QSA, SARO, SPBO, TLO, TOA și WSO.

Metodele de regresie utilizate au fost: Ridge (Linear w. L2 regularization) (Ridge), Polynomial (Poly), Nearest-Neighbors (NN), Decision Tree (DecTree), Adaptive Boosting (AdaBoost) și Multi-Layer Perceptron (MLP)..

**Tabelul 10.7** Rezultatele pentru setul de date  $V_m^{\text{exc}}$ , obținute prin diverse metode de regresie optimizate cu algoritmi evolutivi de inspirație socială (Bîrgăuanu și alții, 2024-b)

|             | <i>Ridge</i>   | <i>Poly</i>    | <i>NN</i>      | <i>SVM</i>     | <i>DecTree</i>  | <i>AdaBoost</i> | <i>MLP</i>     |
|-------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| <b>BRO</b>  | RMSE: 0.00925  | RMSE: 0.00893  | RMSE: 0.00698  | RMSE: 0.007    | RMSE: 0.00172   | RMSE: 0.0027    | RMSE: 0.00871  |
|             | r: 0.703       | r: 0.719       | r: 0.834       | r: 0.84        | r: 0.992        | r: 0.978        | r: 0.73        |
|             | No evals: 3275 | No evals: 1716 | No evals: 4222 | No evals: 6186 | No evals: 5015  | No evals: 1361  | No evals: 3812 |
| <b>BSO</b>  | RMSE: 0.009    | RMSE: 0.00893  | RMSE: 0.00883  | RMSE: 0.01656  | RMSE: 0.01208   | RMSE: 0.00453   | RMSE: 0.00943  |
|             | r: 0.713       | r: 0.719       | r: 0.716       | r: 0.0         | r: 0.333        | r: 0.942        | r: 0.736       |
|             | No evals: 1704 | No evals: 1705 | No evals: 1804 | No evals: 2610 | No evals: 5118  | No evals: 201   | No evals: 200  |
| <b>CA</b>   | RMSE: 0.00876  | RMSE: 0.00893  | RMSE: 0.00698  | RMSE: 0.00642  | RMSE: 0.01262   | RMSE: 0.06387   | RMSE: 0.01066  |
|             | r: 0.72        | r: 0.719       | r: 0.836       | r: 0.867       | r: 0.0          | r: 0.258        | r: 0.703       |
|             | No evals: 1900 | No evals: 1700 | No evals: 2000 | No evals: 1700 | No evals: 1700  | No evals: 200   | No evals: 200  |
| <b>CHIO</b> | RMSE: 0.00997  | RMSE: 0.1384   | RMSE: 0.00884  | RMSE: 0.01656  | RMSE: 0.01263   | RMSE: 0.00301   | RMSE: 0.0109   |
|             | r: 0.67        | r: 0.456       | r: 0.715       | r: 0.0         | r: 0.0          | r: 0.972        | r: 0.509       |
|             | No evals: 1716 | No evals: 1716 | No evals: 4132 | No evals: 5931 | No evals: 6128  | No evals: 200   | No evals: 200  |
| <b>FBIO</b> | RMSE: 0.00876  | RMSE: 0.00893  | RMSE: 0.00692  | RMSE: 0.0121   | RMSE: 0.01263   | RMSE: 0.00318   | RMSE: 0.00788  |
|             | r: 0.72        | r: 0.719       | r: 0.839       | r: 0.387       | r: 0.0          | r: 0.969        | r: 0.819       |
|             | No evals: 6900 | No evals: 3300 | No evals: 8100 | No evals: 500  | No evals: 44100 | No evals: 500   | No evals: 500  |
| <b>GSKA</b> | RMSE: 0.00876  | RMSE: 0.02861  | RMSE: 0.00742  | RMSE: 0.01806  | RMSE: 0.01262   | RMSE: 0.00352   | RMSE: 0.00922  |
|             | r: 0.72        | r: 0.441       | r: 0.811       | r: 0.023       | r: 0.0          | r: 0.967        | r: 0.742       |
|             | No evals: 1700 | No evals: 200  | No evals: 1800 | No evals: 200  | No evals: 2900  | No evals: 200   | No evals: 200  |
| <b>HBO</b>  | RMSE: 0.00876  | RMSE: 0.00893  | RMSE: 0.00727  | RMSE: 0.00757  | RMSE: 0.0111    | RMSE: 0.0029    | RMSE: 0.00948  |
|             | r: 0.721       | r: 0.719       | r: 0.819       | r: 0.823       | r: 0.518        | r: 0.974        | r: 0.676       |
|             | No evals: 1684 | No evals: 199  | No evals: 1684 | No evals: 199  | No evals: 2575  | No evals: 199   | No evals: 199  |

## CONCLUZII GENERALE

Studiul realizat a demonstrat influența semnificativă a compoziției și temperaturii asupra proprietăților fizico-chimice ale sistemelor lichide multicomponente investigate, incluzând amestecuri binare, ternare și cuaternare cu alcool benzilic, n-hexanol, acetat de n-butil, *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată. Analiza literaturii de specialitate a evidențiat rolul esențial al proprietăților termodinamice de exces în descrierea deviațiilor de la comportamentul ideal și în interpretarea interacțiunilor intermoleculare, oferind un cadru teoretic solid pentru investigările experimentale efectuate. Rezultatele obținute confirmă tendințele raportate anterior: densitatea și indicele de refracție scad odată cu creșterea temperaturii, iar variația lor cu compoziția reflectă polarizabilitatea și masa moleculară a componentelor. În sistemele ternare și cuaternare, comportamentele neliniare observate indică interacțiuni complexe de tip dipol-dipol și legături de hidrogen, precum și efecte compensatorii determinate de reorganizarea locală a moleculelor în amestec.

Determinările experimentale privind viscozitatea și tensiunea superficială au evidențiat influența interacțiunilor intermoleculare și a temperaturii asupra mobilității moleculare și a concentrației superficiale. Pentru sistemele binare și ternare, deviațiile de proprietăți de exces au arătat valori negative pentru sistemele ce conțin apă, indicând migrarea componentelor cu tensiune superficială mai scăzută către interfață, fenomen corelat cu efecte de auto-umectare și tensiune termo-capilară pozitivă. Volumul molar de exces a reflectat puternic interacțiunile dipol-dipol și legăturile de hidrogen între moleculele alcoolilor sau *N,N*-dimetilacetamidei, în concordanță cu observațiile prezentate în literatura de specialitate.

Modelele dezvoltate, atât clasice (Redlich-Kister, MLR), cât și moderne bazate pe rețele neuronale artificiale și algoritmi evolutivi de regresie, au permis corelarea proprietăților de exces cu fracțiile molare, temperatura normalizată și indicele de refracție, oferind un instrument precis de predicție. În sistemele binare, modelele Redlich-Kister au prezentat performanțe comparabile sau superioare modelelor neuronale, în timp ce pentru sistemele ternare și cuaternare, modelele neuronale și algoritmi de regresie optimizați au demonstrat o acuratețe superioară, reducând necesitatea măsurărilor experimentale costisitoare și consumatoare de timp. Modelele de tip Random Forest, MLP și algoritmi evolutivi au oferit o predicție robustă și generalizabilă, cu coeficienți de corelație foarte buni și deviații standard reduse, ceea ce confirmă valoarea acestor metode pentru aplicații industriale avansate.

Rezultatele obținute subliniază importanța combinării abordărilor teoretice și experimentale pentru o înțelegere completă a comportamentului sistemelor lichide multicomponente. Proprietățile fizico-chimice și de exces sunt direct relevante pentru ingineria chimică modernă, influențând transferul de masă și căldură, hidrodinamica echipamentelor, siguranța instalațiilor și eficiența energetică. Implementarea modelelor predictive în simulatoare

de proces și sisteme de control avansat poate susține optimizarea operațiunilor, reducerea costurilor și promovarea unor procese mai sigure și sustenabile.

### **❖ Contribuții personale**

Principalele aspecte originale ale acestei teze de doctorat constau în determinarea experimentală și modelarea proprietăților fizico-chimice și de exces pentru sisteme lichide multicomponente cu alcool benzilic, n-hexanol, acetat de n-butil *N,N*-dimetilacetamidă și apă bidistilată, pentru care literatura oferă date limitate, precum și dezvoltarea și validarea unor modele predictive moderne, bazate pe rețele neuronale, algoritmi evolutivi și regresie optimizată, care permit estimarea precisă a proprietăților de exces în funcție de compoziție, temperatura normalizată și indice de refracție care se determină experimental mai ușor, oferind un instrument original și aplicabil în ingineria chimică modernă.

### **❖ Aplicații practice și direcții de cercetare deschise în domeniul abordat**

Rezultatele obținute au aplicații directe în proiectarea și optimizarea proceselor de separare, transfer de masă și căldură, precum și în formularea produselor din industriile chimică, farmaceutică sau cosmetică, prin predicția precisă a proprietăților fizico-chimice și de exces. Modelele dezvoltate pot fi integrate în simulatoare de proces și sisteme de control, contribuind la reducerea costurilor experimentale și la creșterea eficienței operaționale.

În concluzie, această teză aduce contribuții originale prin: extinderea cunoștințelor asupra proprietăților fizico-chimice și de exces ale sistemelor lichide cu compuși chimici de interes industrial, dezvoltarea și validarea unor modele predictive moderne cu aplicație practică, și integrarea unui cadru teoretic solid bazat pe analiza literaturii de specialitate. Aceste rezultate deschid perspective pentru continuarea cercetărilor în domeniul predicției proprietăților termodinamice de exces.

Continuarea studiilor poate viza extinderea la sisteme multicomponente mai complexe, investigarea influenței condițiilor extreme, crearea unor baze de date extinse care să permită predicții generalizate și integrarea modelelor în proiectarea și optimizarea proceselor chimice și petrochimice moderne.

## ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

### ❖ Lucrări științifice publicate în reviste de specialitate cotate ISI

1. **Bîrgăuanu, I.**, Danu, M., Lisa, C., Leon, F., Curteanu, S., Ibanescu, C., & Lisa, G. (2022). Viscosity Deviation Modeling for Binary and Ternary Mixtures of Benzyl Alcohol-N-Hexanol-Water. *Materials*, 15(16), 5699.  
<https://doi.org/10.3390/ma15165699> (FI 3.2 – Q2, 4 citari în WoS, 4 citare în GS).
2. **Bîrgăuanu, I.**, Lisa, C., Leon, F., Curteanu, S., & Lisa, G. (2023). Modeling Of Excess Molar Volume For Binary And Ternary Mixtures Of Benzyl Alcohol, N-Hexanol And Water. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 22(12).  
<http://doi.org/10.30638/eemj.2023.185> (FI 0.9 – Q4, 1 citare în WoS, 1 citare în GS).
3. **Bîrgăuanu, I.**, Gavrilesu, M., Leon, F., Curteanu, S., & Lisa, G. (2024). Thermodynamic properties of binary, ternary and quaternary mixtures: N-butyl acetate-n-hexanol-n, n-dimethylacetamide-water. Modeling using regression algorithms and optimization using socially-inspired evolutionary algorithms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 165, 105796.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105796> (FI 6.3 – Q1, 1 citare în WoS, 1 citare în GS).

### ❖ Lucrări științifice publicate în reviste indexate BDI

1. **Bîrgăuanu, I.**, Lisa, C., Bargan, A., Curteanu, S., & Lisa, G. (2024). Experimental Studies of Surface Tensions for Binary and Ternary Systems of Benzyl Alcohol, N-Hexanol and Water. Modeling with Neural Networks. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 21(1), 3-16. (1 citare în GS)  
<https://doi.org/10.22034/ijche.2024.446235.1524>
2. **Bîrgăuanu, I.**, Lisa, C., Curteanu, S., & Lisa, G. (2020). Multiple linear regression (MLR) models used for the prediction of excess thermodynamic properties based on experimental determination of refractive index. *Bull. Inst. Politeh. Iasi Sect. Chim. Ing. Chim*, 66, 9-21. (2 citări în GS)

### ❖ Lucrări științifice în curs de publicare

1. **Bîrgăuanu, I.**, Lisa, C., Curteanu, S., & Lisa, G. (2026) Artificial Intelligence Modeling of Excess Molar Volume for Binary and Ternary Mixtures of n-Butyl Acetate, N,N-Dimethylacetamide and Water.

❖ **Participări la conferințe**

1. **Bîrgăuanu, I.**, Lisa, C., Curteanu, S., & Lisa, G. (2020). Multiple linear regression (MLR) models used for the prediction of excess thermodynamic properties based on experimental determination of refractive index. **Comunicare orală** la *Conference of the TUIASI Doctoral School 2020 on May 7<sup>th</sup>-9<sup>th</sup>*, Iasi, Romania.
2. **Bîrgăuanu, I.**, Lisa, C., Bargan, A., & Lisa, G. (2021). Influence of temperature and composition on excess thermodynamic properties. Statistical processing of experimental data using the MLR method. **Poster** la *CEEC-TAC6 & Medicta2021*, 20-24 July, Split, Croatia.
3. **Bîrgăuanu, I.**, Lisa, C., Leon, F., Curteanu, S., & Lisa, G. (2022). Modelling of excess molar volume for binary and ternary mixtures of benzyl alcohol, n-hexanol and water. **Comunicare orală** la *6<sup>th</sup> International Conference on Chemical Engineering – ICCE 2022*, October 05 – 07, Iași, Romania.
4. **Bîrgăuanu, I.**, Curteanu, S., & Lisa, C. (2024). Neural network modeling of thermodynamic excess properties. **Poster** la *International Chemical Engineering and Material Symposium -SICHEM 2024*, 11-12 April 2024.

❖ **Participări la seminarii în cadrul Școlii Doctorale TUIAȘI**

1. Participare la TUIASI pHd completion training 2023, organizat în cadrul proiectului CNFIS-FDI-2023-F-0457: How to pitch your research thesis, 7 noiembrie 2023, ora 17.00.

## BIBLIOGRAFIE

- (Abidi și alții, 2024) Abidi, R., García-Gracia, M., Hernández, A., Hichri, M., & Lafuente, C. (2024). Thermophysical properties of ethyl levulinate and n-alkanol systems. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 149(8), 3617-3629.
- (Afrand și alții, 2016) Afrand, M., Najafabadi, K. N., Sina, N., Safaei, M. R., Kherbeet, A. S., Wongwises, S., & Dahari, M. (2016). Prediction of dynamic viscosity of a hybrid nano-lubricant by an optimal artificial neural network. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 76, 209-214.
- (Bîrgăuanu și alții, 2020)** Bîrgăuanu, I., Lisa, C., Curteanu, S., & Lisa, G. (2020). Multiple linear regression (MLR) models used for the prediction of excess thermodynamic properties based on experimental determination of refractive index. *Bull. Inst. Politeh. Iasi Sect. Chim. Ing. Chim*, 66, 9-21.
- (Bîrgăuanu și alții, 2022)** Bîrgăuanu, I., Danu, M., Lisa, C., Leon, F., Curteanu, S., Ibanescu, C., & Lisa, G. (2022). Viscosity Deviation Modeling for Binary and Ternary Mixtures of Benzyl Alcohol-N-Hexanol-Water. *Materials*, 15(16), 5699.
- (Bîrgăuanu și alții, 2023)** Bîrgăuanu, I., Lisa, C., Leon, F., Curteanu, S., & Lisa, G. (2023). MODELING OF EXCESS MOLAR VOLUME FOR BINARY AND TERNARY MIXTURES OF BENZYL ALCOHOL, n-HEXANOL AND WATER. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 22(12).
- (Bîrgăuanu și alții, 2024-a)** Bîrgăuanu, I., Lisa, C., Bargan, A., Curteanu, S., & Lisa, G. (2024). Experimental Studies of Surface Tensions for Binary and Ternary Systems of Benzyl Alcohol, N-Hexanol and Water. *Modeling with Neural Networks*.
- (Bîrgăuanu și alții, 2024-b)** Bîrgăuanu, I., Gavrilescu, M., Leon, F., Curteanu, S., & Lisa, G. (2024). Thermodynamic properties of binary, ternary and quaternary mixtures: N-butyl acetate-n-hexanol-n, n-dimethylacetamide-water. Modeling using regression algorithms and optimization using socially-inspired evolutionary algorithms. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 165, 105796.
- (Cibulka, 1982) Cibulka, I. (1982). Estimation of excess volume and density of ternary liquid mixtures of non-electrolytes from binary data. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 47(5), 1414-1419.

- (Curteanu și Cartwright, 2011) Curteanu, S., & Cartwright, H. (2011). Neural networks applied in chemistry. I. Determination of the optimal topology of multilayer perceptron neural networks. *Journal of Chemometrics*, 25(10), 527-549.
- (Hatami și Moradi, 2024) Hatami, F., & Moradi, M. (2024). Comparative analysis of machine learning models for predicting viscosity in Tri-n-butyl phosphate mixtures using experimental data. *Computation*, 12(7), 133.
- (Ismail și alții, 2022) Ismail, A., Rashid, H. M. A., Gholami, R., & Raza, A. (2022). Characterization based machine learning modeling for the prediction of the rheological properties of water-based drilling mud: an experimental study on grass as an environmental friendly additive. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 12(6), 1677-1695.
- (Jirasek și Hasse, 2023) Jirasek, F., & Hasse, H. (2023). Combining machine learning with physical knowledge in thermodynamic modeling of fluid mixtures. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 14(1), 31-51.
- (Lisa și Lisa, 2007) Lisa, G., & Lisa, C. (2007). PREDICTION OF EXCESS THERMODYNAMIC PROPERTIES FROM EXPERIMENTAL REFRACTIVE INDEX OF BINARY MIXTURES. *Revue Roumaine de Chimie*, 52(7), 647-653.
- (Lisa și alții, 2008) Lisa, G., Curteanu, S., & Lisa, C. (2008). Prediction of excess thermodynamic properties from experimental refractive index of binary mixtures 2. Artificial neural network modelling. *Revue Roumaine de Chimie*, 53(9), 859-867.
- (Lisa și alții, 2010) Lisa, G., Curteanu, S., & Lisa, C. (2010). ARTIFICIAL NEURAL NETWORK FOR PREDICTION OF EXCESS REFRACTIVE INDICES OF SOME BINARY MIXTURES. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 9(4).
- (Lisa și alții, 2015) Lisa, C., Ungureanu, M., Cosmațchi, P. C., & Bolat, G. (2015). The density, the refractive index and the adjustment of the excess thermodynamic properties by means of the multiple linear regression method for the ternary system ethylbenzene–octane–propylbenzene. *Thermochimica Acta*, 617, 76-82.
- (Noorzad și alții, 2022) Noorzad, F., Pirdashti, M., Dragoi, E. N., & Babaei Nobijari, Y. (2022). A hybrid mathematical programming model for densities of Alkanol+ alkanediol mixtures using bacterial foraging optimization algorithm. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*.

- (Noubigh și alții, 2026) Noubigh, A., Almasi, M., & Rahmani-Ivriq, N. (2026). Physics-Informed Neural Network Prediction of Thermophysical Properties for Propyl Butyrate+ 1-Alkanol (C6–C10). *International Journal of Thermophysics*, 47(2), 30.
- (Pirdashti și alții, 2020) Pirdashti, M., Movagharnejad, K., Akbarpour, P., Dragoi, E. N., & Khoiroh, I. (2020). Thermophysical properties and experimental and modeling density of alkanol+ alkane mixtures using neural networks developed with differential evolution algorithm. *International Journal of Thermophysics*, 41(3), 35.
- (Redlich și Kister, 1948) Redlich, O., & Kister, A. T. (1948). Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 40(2), 345-348.
- (Rocky și alții, 2025) Rocky, M. M. H., Hossain, M. N., Billah, M. M., Ornok, H. M., Hasegawa, H., & Akhtar, S. (2025). Extending the UNIFAC-VISCO Model and Introducing the UNIFAC-THERMO Model for Improved Viscosity Prediction of Binary Liquid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 64(45), 21861-21879.
- (Sharma și alții, 2025) Sharma, D. K., pal Prajapati, C., & Kumar, S. (2025). Thermodynamic properties of isopropyl benzene (cumene) with aromatic hydrocarbons at temperature 298.15 K and under atmospheric pressure. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 100263.
- (Touazi și alții, 2024) Touazi, A. A., Boussaadia, A., Didaoui, S., Nasrallah, N., Chelghoum, F., & Benziane, M. (2024). Measurement and modeling of excess molar volume and excess enthalpy of n-tridecane or n-tetradecane with decalin by application of PFP theory. *Journal of Solution Chemistry*, 53(9), 1246-1268.
- (Ullah și alții, 2024) Ullah, M. N., Ornok, H. M., Sultana, S., Rocky, M. M. H., Chowdhury, F. I., & Akhtar, S. (2024). A Study of Correlative Modeling on Viscosity for Organic Binary Liquid Systems. *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 11(1).
- (Wokosin și alții, 2022) Wokosin, K. A., Schell, E. L., & Faust, J. A. (2022). Emerging investigator series: surfactants, films, and coatings on atmospheric aerosol particles: a review. *Environmental Science: Atmospheres*, 2(5), 775-828.
- (Zhao și alții, 2016) Zhao, Y., Zhang, X., Deng, L., & Zhang, S. (2016). Prediction of viscosity of imidazolium-based ionic liquids using MLR and SVM algorithms. *Computers & Chemical Engineering*, 92, 37-42.