

Università degli Studi di Padova

DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA "GALILEO GALILEI"
Corso di Laurea in Fisica

TESI DI LAUREA TRIENNALE

Studio computazionale dell'effetto del flusso sulla resa di una reazione bimolecolare in circuiti microfluidici

Candidato:
Nicolò Crescini
Matricola 1027949

Relatore:
Prof. Alberto Garfagnini
Correlatore:
Prof. Antonino Polimeno

Anno Accademico 2013-2014

Ai miei nonni.

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Applicazioni	1
1.2	Sistema modello	2
2	Algoritmi di risoluzione	4
2.1	Flusso	6
2.2	Advezione, diffusione e reazione	7
2.3	Definizione dei parametri usati	9
3	Verifica delle condizioni di flusso	10
3.1	Caso bidimensionale	10
3.2	Caso tridimensionale	14
4	Geometria e reattività	17
4.1	Geometria	17
4.2	Costante di reazione	19
5	Variazione della velocità in ingresso	21
5.1	Velocità ridotte	21
5.2	Velocità elevate	22
6	Conclusioni	28

Elenco delle figure

1	Schema della struttura del microcircuito.	3
2	Rappresentazione grafica dei microcircuiti, in assenza (figure a,b) e in presenza di ostacolo (figure c,d).	3
3	Incremento di ϕ_C in funzione del tempo.	11
4	Primi risultati della simulazione 2D: circuito senza ostacolo.	12
5	Primi risultati della simulazione 2D: circuito con ostacolo.	13
6	Incremento di ϕ_C in funzione del tempo per un sistema tridimensionale.	14
7	Struttura del circuito tridimensionale e campo di velocità.	15
8	Concentrazioni in 3D delle tre specie considerate.	15
9	Slice sulla concentrazione della specie C.	16
10	Schema della variazione di geometria.	17
11	Andamento del flusso in uscita in funzione della posizione dell'ostacolo. La linea rossa rappresenta il flusso per un circuito senza ostacolo.	18
12	Andamento del flusso in uscita in funzione della posizione dell'ostacolo per velocità di 200 mm/s.	18
13	Variazione della costante di reazione per $k \in [0.01 \text{ m}^3/\text{mol s}, 4.5 \text{ m}^3/\text{mol s}]$, corrispondenti a $\tau_k \in [20 \text{ s}, 0.57 \text{ s}]$	19
14	Andamento di ϕ_C per $k \in [0.01 \text{ m}^3/\text{mol s}, 4.5 \text{ m}^3/\text{mol s}]$, con $\tau_k \in [20 \text{ s}, 0.044 \text{ s}]$	20
15	Andamento di n_C in funzione di diversi k	20
16	Andamento del flusso di C in per il cambiamento di velocità (dove i cerchi rappresentano i dati relativi al circuito provvisto di ostacolo, le croci quello standard).	21
17	Confronto tra i ϕ_C con e senza ostacolo per v_i da 0.001 m/s a circa 0.05 m/s.	22
18	ϕ_C in funzione della velocità in ingresso di A e B, con v_i elevata.	22
19	Concentrazione e campo di velocità per $v_i = 0.5 \text{ m/s}$ senza ostacolo.	23
20	Concentrazione e campo di velocità per $v_i = 0.5 \text{ m/s}$ con ostacolo.	23
21	Variazione di ϕ_C in funzione di v_i senza ostacolo.	24
22	Campo di velocità e concentrazioni per $v_i = 4.6 \text{ m/s}$ in circuito senza ostacolo.	25
23	Variazione di ϕ_C in funzione di v_i con ostacolo.	26
24	Campo di velocità e concentrazioni per $v_i = 4.2 \text{ m/s}$ in circuito con ostacolo.	27
25	Integrale del flusso di materia su 3 s moltiplicato per la sezione S del circuito.	27

Elenco delle tabelle

1	Parametri del sistema e unità di misura.	9
2	Valori numerici dei parametri.	10
3	Valori della pendenza della retta interpolante per diversi tempi di attesa.	11
4	Parametri utilizzati nella simulazione.	17

1 Introduzione

Le tecnologie microfluidiche [1] sono dedicate alla progettazione, fabbricazione ed impiego di dispositivi in grado di trasportare e manipolare ridotte quantità di fluido attraverso canali con dimensioni dell'ordine dei micrometri, al fine di effettuare in condizioni controllate reazioni chimiche, processi di mescolamento e separazioni di fase.

L'analisi e l'ottimizzazione dell'influenza delle caratteristiche del microcircuito (come ad esempio la struttura geometrica, l'idrofobicità/idrofilicità delle superfici etc.), sull'efficienza del microcircuito stesso, definita per esempio come resa chimica, grado di separazione o mescolamento, sono di solito basate su indagini empiriche. Queste possono utilmente essere supportate da metodi computazionali, facilitate peraltro dal fatto che le condizioni di flusso in microdispositivi sono tipicamente caratterizzate da bassi numeri di Reynolds.

L'impiego di metodologie computazionali relativamente standardizzate [2], basate su equazioni di Navier-Stokes accoppiate con equazioni di reazione-convezione-diffusione (ADR), può essere molto utile per razionalizzare la progettazione del microdispositivo di interesse. A titolo di esempio, in questo elaborato saranno esplorate le proprietà di una serie di semplici microgeometrie in due e tre dimensioni per lo studio dell'effetto delle proprietà di flusso sulla resa di semplici reazioni chimiche molecolari (per esempio) in fase omogenea e condizioni isoterme. A tale scopo sarà impiegata la libreria modulare OpenFOAM [3] per la soluzione delle equazioni di Navier-Stokes integrata con software sviluppato localmente mediante metodi di discretizzazione spaziale standard (differenze finite e/o volume finiti) per la soluzione diretta dell'equazione ADR.

Questo elaborato è organizzato come segue: nella prima sezione viene descritto il sistema modello analizzato, in termini di dimensioni e discretizzazione; successivamente vengono presi in esame e descritti i metodi numerici utilizzati per la risoluzione delle equazioni che regolano il sistema e introdotti i parametri che verranno usati nell'analisi dei risultati. Nella terza sezione si procederà dunque con una verifica delle proprietà del flusso e si stimerà il tempo necessario al raggiungimento di uno stato stazionario, sia in due che in tre dimensioni, con lo scopo di passare alle ultime due sezioni nelle quali si varieranno sistematicamente i singoli parametri del sistema al fine di testarne il rendimento.

1.1 Applicazioni

L'uso di circuiti microfluidici come ambienti di reazione in condizioni controllate si è in particolar modo diffuso nell'ultimo decennio, per la possibilità di ridurre sostanzialmente i costi, le dimensioni, l'impatto ambientale rispetto alle normali procedure di sintesi chimiche *in bulk* [1].

Numerosi studi sperimentali hanno dimostrato i vantaggi dei sistemi di analisi e sintesi miniaturizzati. Infatti, se confrontati con dispositivi analitici o reattori di dimensioni standard, i microdispositivi (*lab-on-a-chip* [4]) necessitano di minor spazio, materiali ed energia. Grazie alla microfabbricazione parallela e all'assemblaggio automatizzato, il costo di un insieme di microdispositivi assemblati in serie, equivalente in termini di massa trattata ad un dispositivo macroscopico, può risultare molto vantaggioso sia dal punto di vista economico che di impatto ambientale. Negli ultimi anni inoltre la tecnologia delle stampanti tridimensionali ha permesso di aprire la strada alla



costruzione di microdispositivi in modo estremamente economico, anche se è ancora limitata dalla risoluzione delle stampanti 3D correntemente in commercio, peraltro in costante aumento. Riassumendo, le prerogative di questi sistemi risultano essere: [5]

- trasportabilità;
- miglior controllo del flusso;
- riduzione dei tempi di analisi e sintesi;
- notevole diminuzione di reagenti e scarti chimici;
- controllo accurato di concentrazioni e interazioni molecolari;
- semplice realizzazione di processi paralleli.

A titolo di esempio è possibile citare alcune applicazioni in campo biomedico, nelle quali i microcircuiti vengono impiegati per sostituire parti di tessuto organico [6]. Tali ricerche impiegano queste tecnologie per arrivare a ricreare tramite stampa 3D anche interi organi del corpo [7], formati appunto da una rete organica di microcircuiti.

1.2 Sistema modello

Allo scopo di verificare l'impiego di metodi *in silico* per la descrizione di microdispositivi, considereremo una geometria semplificata di un sistema modello, in due e tre dimensioni. Definiamo pertanto il supporto del microcircuito come un quadrato di lato L lungo 2 mm, suddiviso in una griglia di 11×11 celle quadrate di lato $l = L/11 \approx 0.18$ mm. Nel caso tridimensionale lo spessore del singolo blocco sarà pari ad $1/3$ del lato del quadrato. Ogni cella, per motivi legati alla discretizzazione spaziale impiegata nel calcolo numerico (si veda oltre), può essere a sua volta suddivisa in un certo numero di sotto-celle (nel seguito denominate *pixel*) quadrate o cubiche; nel corso delle simulazioni presentate in questo elaborato, sono state impiegate quindi celle di 9 pixel in 2D così come in 3D (quindi con 3 nodi per lato).

Serve notare che i singoli pixel, pur essendo usati nel seguito dell'elaborato come elemento fondamentale della griglia, non lo sono dal punto di vista computazionale, in quanto essi sono ulteriormente costituiti da 6 punti di nodo per lato, sui quali effettivamente lavorano gli schemi numerici utilizzati.

Un *circuito* è a questo punto definibile come un insieme connesso di celle¹. Questa definizione geometrica semplificata si presta in modo ideale allo studio sistematico di effetti della geometria e del flusso sulla *performance* di microdispositivi [8].

Il circuito selezionato per le simulazioni presentate in questo elaborato è un classico dispositivo a T. Tale struttura è schematizzata in figura 1.

¹Si tratta pertanto di un *poliomino*, vedi per esempio <http://mathworld.wolfram.com/Polyomino.html>.



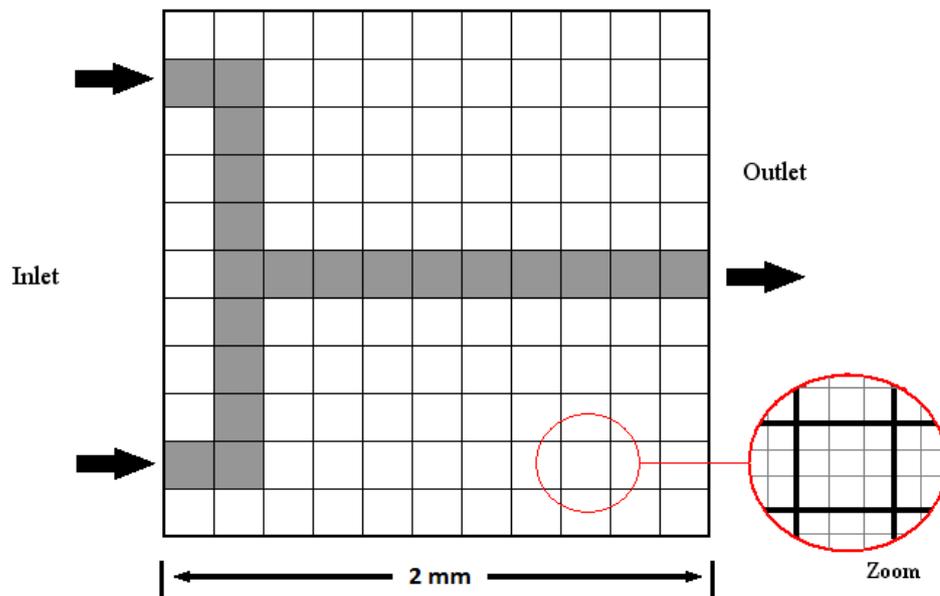


Figura 1: Schema della struttura del microcircuito.

Nel passaggio alle tre dimensioni si considera la stessa struttura bidimensionale semplicemente ripetuta per un pixel di altezza (in modo da avere un circuito con tubi a sezione rettangolare, come mostrato dalle rappresentazioni 3D del modello in figura 2).

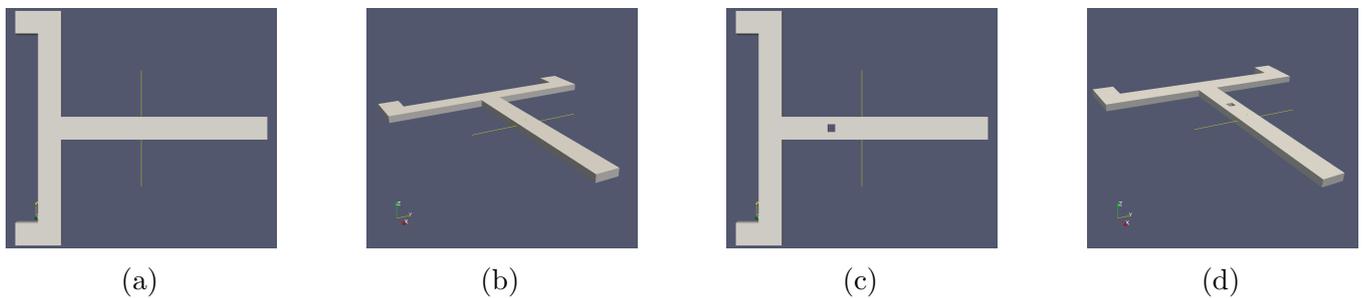


Figura 2: Rappresentazione grafica dei microcircuiti, in assenza (figure a,b) e in presenza di ostacolo (figure c,d).

2 Algoritmi di risoluzione

Una volta definita la geometria del circuito, come mostrato in figura 2, si può passare all'inserimento di fluidi. Si assume che esistano solo due ingressi (*inlet*) del circuito, posti sui due estremi in alto e in basso a sinistra (*inlet*); l'unica uscita (*outlet*) è posta sull'estremo destro. Si noti che, nel seguito, per semplificare la trattazione numerica, si impone che inizialmente venga fatta fluire nel circuito una specie inerte (solvente puro) che produce un flusso stazionario; successivamente si passa all'inserimento delle specie chimiche. Tramite gli *inlet* vengono iniettate le specie chimiche reagenti che producono, tramite una o più reazioni chimiche elementari, i prodotti. Nell'ambito di questo studio, assumiamo che il circuito sia sede di un'unica reazione elementare (equazione 1).



Esempi semplici di reazioni bimolecolari in fase acquosa sono per esempio le sostituzioni nucleofile S_N2 degli alogenuri alchilici (e.g. $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$ [9]). I reagenti A e B formano il prodotto C tramite la reazione bimolecolare con costante di velocità k . Il microdispositivo è descritto da un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali in \mathbf{r} (coordinate spaziali) e t : le equazioni di Navier-Stokes (2) *stazionarie* per le proprietà di flusso di un fluido isoterma e le equazioni di convezione-diffusione-reazione (3), per il trasporto e reattività delle specie chimiche. Il sistema di equazioni regola l'evoluzione del campo di velocità $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, del campo da pressione $P(\mathbf{r})$ e dei campi di concentrazione delle specie A, B e C $\mathbf{c}(\mathbf{r}, t) = ([A](\mathbf{r}, t), [B](\mathbf{r}, t), [C](\mathbf{r}, t))^2$; per brevità nel seguito verrà omessa la dipendenza temporale e spaziale dei diversi campi. I parametri fisici del problema sono definiti dai seguenti coefficienti: μ , ρ e D , che rappresentano rispettivamente viscosità e densità del fluido e il coefficiente di diffusione delle specie³ che assumiamo per semplicità uguale per i tre composti.

$$-\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} - \rho \cdot \nabla \mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial [A]}{\partial t} &= D \nabla^2 [A] - \mathbf{u} \cdot \nabla [A] - k [A][B] \\ \frac{\partial [B]}{\partial t} &= D \nabla^2 [B] - \mathbf{u} \cdot \nabla [B] - k [A][B] \\ \frac{\partial [C]}{\partial t} &= D \nabla^2 [C] - \mathbf{u} \cdot \nabla [C] + k [A][B] \end{aligned} \quad (3)$$

L'equazione 3 incorpora l'advezione-diffusione delle specie (equazione 4) e la reazione chimica (equazione 5):

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = D \nabla^2 \mathbf{c} - \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{c} \quad (4)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B], \quad \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (5)$$

Riassumendo, la descrizione formale è basata sulle seguenti ipotesi:

²Data una specie chimica X in soluzione, una notazione corrente per la concentrazione è $[X]$ di solito in unità moli m^{-3} .

³Per le unità di misura e una definizione più precise dei parametri e relative unità di misura è possibile fare riferimento alla sezione 2.3, in particolare alla Tabella 2.



- incomprimibilità del fluido, per la quale si ha $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$: partendo dall'equazione di continuità $\partial_t \rho - \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ che nelle condizioni considerate, assumendo una densità costante, diventa $\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$;
- fluido newtoniano (quindi con $\mu = \text{const.}$) ed isoterma;
- coefficiente di diffusione D costante, per considerare una diffusione isotropa;
- reazioni in fase omogenea;
- ininfluenza della presenza delle specie chimiche in soluzione sulle proprietà del flusso; in altri termini, la presenza di soluti viene assunta come non rilevante per il campo di velocità (ciò è normalmente vero soprattutto per soluzioni molto diluite);
- flusso stazionario; come è stato già accennato sopra, si assume che il flusso raggiunga rapidamente una condizione stazionaria, mentre le proprietà di trasporto sono descritte come esplicitamente dipendenti dal tempo; ciò equivale a non considerare, nel confronto con un esperimento realistico, il regime transitorio di iniezione del fluido nel circuito vuoto, dell'ordine di solito di pochi microsecondi;

Per completare la descrizione, è necessario imporre delle condizioni al contorno.

Vengono considerate inizialmente quelle relative all'equazione (2) e successivamente quelle relative alle (4) e (5). Innanzitutto assumiamo che sia verificata la condizione di *no-slip*, ossia il non scivolamento del fluido sulle pareti di un solido; questa condizione empirica è applicabile a qualunque fluido dalla viscosità non nulla all'interno di un interfaccia. Assumiamo inoltre l'impermeabilità di tutte le pareti del microcircuito, tranne sugli inlet dove la velocità è fissata a $u_x = 2$ mm/s, e sull'outlet dove è presente la condizione di gradiente nullo⁴ $\nabla(\mathbf{u} \cdot \hat{x}) = 0$, dove \hat{x} denota la normale uscente dalla sezione del capillare.

Per quanto riguarda le condizioni sulla pressione, viene utilizzato un gradiente nullo ovunque tranne sull'outlet, dove quest'ultima è nulla (i risultati rimangono validi imponendola uguale ad una qualunque costante, come la pressione atmosferica, questo cambiamento comporta unicamente uno shift del campo di pressione).

Passando all'equazione (4), le condizioni imposte su \mathbf{c} sono il flusso nullo perpendicolarmente a tutte le pareti eccetto sull'inlet (outlet), dove condizioni di flusso in ingresso (uscita) sono opportunamente assegnate e specificate successivamente. All'istante $t = 0$ le concentrazioni sono poste a 0 all'interno del circuito.

In pratica, dal punto di vista computazionale è stato impiegato un codice, scritto dal Dott. Mauro Torsello del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova [8] che 1) definisce mediante una semplice GUI (*graphical user interface*) la geometria e i parametri del circuito di interesse, 2) richiama la libreria OpenFOAM e calcola, mediante l'approccio (SIMPLE e volumi finiti) descritto di seguito, il flusso stazionario nel circuito, ed infine 3) determina i campi delle concentrazioni, con un algoritmo descritto nella sezione successiva (Lax-Wendroff modificato e differenze finite) date le opportune condizioni al contorno ed iniziali.

⁴Data l'incomprimibilità del fluido è facile concludere che la somma delle velocità in entrata darà la velocità in uscita (opportunamente normalizzata sulla sezione).



2.1 Flusso

Il flusso viene calcolato risolvendo le equazioni di Navier-Stokes, nella loro forma dipendente dal tempo, *fino al raggiungimento dello stato stazionario*.

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (6)$$

L'approccio di calcolo è basato sullo schema standard SIMPLE (*Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations*) di OpenFOAM [3] con una discretizzazione spaziale definita da *volumi finiti cubici*. La pressione viene calcolata utilizzando la divergenza dell'equazione dei momenti di Navier-Stokes e sostituendola all'interno dell'equazione di continuità. Quindi si procede a riscrivere l'equazione (2) in una forma semi-discreta:

$$a_i \mathbf{u}_i = H(\mathbf{u}) - \nabla P \quad \Rightarrow \quad \mathbf{u}_i = \frac{H(\mathbf{u})}{a_i} - \frac{\nabla P}{a_i} \quad (7)$$

dove

$$H(\mathbf{u}) = - \sum_n a_n \mathbf{u}_n + \frac{\mathbf{u}^0}{\Delta t}. \quad (8)$$

Il primo termine rappresenta i coefficienti di matrice dei volumi primi vicini a quello considerato, moltiplicati per il campo di velocità di quest'ultimo; la seconda parte contiene i rimanenti termini escluso il gradiente di pressione. A questo punto l'equazione di continuità viene discretizzata come segue.

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \sum_j \hat{n}_j \cdot \mathbf{u}_j = 0 \quad (9)$$

Dove \hat{n}_j è il versore normale uscente dal volume (per diverse direzioni) e \mathbf{u}_j la velocità su ogni faccia del volume. Quindi, riprendendo l'equazione (7) è possibile scrivere

$$\mathbf{u}_j = \left(\frac{H(\mathbf{u})}{a_i} \right)_j - \frac{(\nabla P)_j}{(a_i)_j} \quad (10)$$

Sostituendo nell'equazione (9) si ottiene:

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{a_i} \nabla P \right) = \nabla \cdot \left(\frac{H(\mathbf{u})}{a_i} \right) = \sum_j \hat{n}_j \cdot \left(\frac{H(\mathbf{u})}{a_i} \right)_j \quad (11)$$

A questo punto, dopo aver fissato le opportune condizioni iniziali, lo schema prevede che si faccia un'ipotesi del campo di pressione e velocità, seguito da una procedura iterativa riassunta come segue:

1. Risoluzione dell'equazione dei momenti per ottenere un valore temporaneo \mathbf{u}^* ;
2. Calcolo dei flussi di materia sulle facce dei volumi;
3. Risoluzione dell'equazione della pressione ed eventuale applicazione dell'*under-relaxation*;
4. Correzione dei flussi di materia sulle facce;
5. Correzione del campo di velocità sulla base del nuovo campo di pressione;



6. Reimposizione delle condizioni al contorno.

Questo procedimento deve essere ripetuto fino alla convergenza [10]. È importante notare che questo algoritmo non è transiente, ciò significa che la consistenza del risultato si ottiene solamente una volta soddisfatte le condizioni di convergenza del solver. Di conseguenza negli step intermedi la situazione descritta da SIMPLE e quella prevista dalle equazioni non sono uguali, la consistenza si verifica solamente una volta raggiunta la convergenza.

2.2 Advezione, diffusione e reazione

Dopo aver ottenuto il campo di velocità \mathbf{u} in stato stazionario, questo viene utilizzato nella descrizione chimica del reattore microfluidico, ovvero nelle equazioni che descrivono il trasporto e la reattività delle specie chimiche. Il problema legato ai fenomeni di advezione, diffusione e reazione viene risolto utilizzando un approccio agli operatori splittati che permette di semplificarlo trattando separatamente il trasporto advettivo, quello diffusivo e la reazione. Per ridurre gli errori dovuti allo splitting degli operatori, viene utilizzato lo splitting di Strang che prevede il seguente tipo di update della concentrazione

$$c^n \xrightarrow{U_R} c^{n+1/5} \xrightarrow{U_D} c^{n+2/5} \xrightarrow{U_A} c^{n+3/5} \xrightarrow{U_D} c^{n+4/5} \xrightarrow{U_R} c^{n+1} \quad (12)$$

in cui lo schema advettivo viene applicato una sola volta, utilizzando time step intero, e quelli diffusivo e reattivo vengono applicati due volte ma con time step dimezzati; così facendo lo schema complessivo di advezione-diffusione-reazione è preciso al secondo ordine in tempo e spazio.

Advezione

Per risolvere il problema advettivo è stato usato lo schema proposto da Kucharík [11], accurato al secondo ordine, simmetrizzato e dimensionalmente splittato; si tratta, in particolare, di un'estensione in tre dimensioni dello schema di Lax-Wendroff. In aggiunta viene impiegato il limitatore di flusso *superbee* [12], per evitare oscillazioni dovute a discontinuità delle concentrazioni. Data una funzione $\Phi(r)$, il limitatore di flusso permette di limitarne le derivate parziali a soli valori realistici:

$$\Phi_{sb}(r) = \max[0, \min(2r, 1), \min(r, 2)]; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_{sb}(r) = 2 \quad (13)$$

Dato che si tratta di uno schema di tipo esplicito, per evitare che ci siano instabilità numeriche nella soluzione, bisogna soddisfare la condizione di Courant-Friedrichs-Lewy (CFL), espressa come

$$C = \frac{\mathbf{u}\Delta t}{\Delta x} < C_{max} \quad (14)$$

dove il valore di $C_{max} = 1$ in questo caso, ma in generale, dipende dal solver utilizzato e dal tipo di stencil.

Diffusione

L'operatore di diffusione è descritto utilizzando lo schema ADI (*Alternate Direction Implicit*) sviluppato da Douglas [13]. Si tratta a sua volta di un altro metodo agli operatori splittati, che



permette di descrivere fenomeni generali di carattere diffusivo (come ad esempio la diffusione del calore [14]). Il metodo consiste di tre sistemi lineari che vengono risolti sequenzialmente ed espressi come

$$\left(1 - \frac{\nu}{2}\delta_x^2\right)c^{n+1/3} = \left(1 + \frac{\nu}{2}\delta_x^2 + \nu\delta_y^2 + \nu\delta_z^2\right)c^n \quad (15)$$

$$\left(1 - \frac{\nu}{2}\delta_y^2\right)c^{n+2/3} = c^{n+1/3} - \frac{\nu}{2}\delta_y^2c^n \quad (16)$$

$$\left(1 - \frac{\nu}{2}\delta_z^2\right)c^{n+1} = c^{n+2/3} - \frac{\nu}{2}\delta_z^2c^n \quad (17)$$

dove $\nu = D\Delta t/(\Delta x)^2$ e $\delta_x^2 = c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}$ è un operatore che diviso per $(\Delta x)^2$ rappresenta la forma discretizzata della derivata seconda lungo x ; gli operatori $\delta_{y,z}$ agiscono in modo analogo sui rispettivi indici j, k (direzioni y, z). Si noti come eliminando le (16)(17) e troncando i termini dipendenti da y e z nella (17), lo schema si riduca a quello di Crank-Nicolson. Nello specifico le (15)(16)(17) descrivono tre sistemi lineari le cui matrici sono tridiagonali e facilmente risolvibili utilizzando l'algoritmo di Thomas (TDMA)[15]. Il metodo è incondizionatamente stabile perché implicito e computazionalmente poco costoso perché l'algoritmo TDMA ha una complessità che dipende linearmente dal numero di punti di griglia.

Reazione

L'operatore di reazione è locale perché non ha dipendenza da derivate spaziali, è in generale non lineare (tranne che per reazioni unimolecolari) e permette di accoppiare le equazioni ADR di diverse specie chimiche. Nei casi in cui la reazione sia molto veloce e il time step non sufficientemente piccolo, può verificarsi un problema di rigidità (*stiffness*) che porta ad errori numerici. Sono utili in tal caso i metodi impliciti (ad esempio quelli basati sulla *backward differentiation formula*) che permettono di ottenere risultati corretti ma con elevati costi computazionali. In questo lavoro di tesi verrà considerato solamente il caso in cui le velocità di reazione sono sufficientemente basse, ed il sistema di equazioni differenziali ordinarie ($y'(x) = f(x, y)$) viene integrato utilizzando uno schema esplicito di Runge-Kutta 3/8 descritto dall'equazione (18).

$$y_{i+1} = y_i + 1/8(k_1 + 3k_2 + 3k_3 + k_4) \quad (18)$$

Dove:

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t f(x_i, y_i) \\ k_2 &= \Delta t f(x_i + \Delta t/3, y_i + k_1/3) \\ k_3 &= \Delta t f(x_i + 2\Delta t/3, y_i - k_1/3 + k_2) \\ k_4 &= \Delta t f(x_i + \Delta t, y_i + k_1 - k_2 + k_3) \end{aligned} \quad (19)$$

il cui costo computazionale è irrisorio, se paragonato a quelli di tipo implicito, ed è accurato al quarto ordine.



2.3 Definizione dei parametri usati

Sono riassunte in tabella 1 le variabili e i parametri che caratterizzano il sistema, assieme alle relative unità di misura impiegate.

Costante di reazione	k	$(\text{conc.} \times \text{s})^{-1} = \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}}$
Campo di velocità	\mathbf{u}	m/s
Velocità di ingresso	v_i	m/s
Concentrazione iniziale dei reagenti	$C_A = C_B = C$	mol/m ³
Densità del fluido	ρ	kg/m ³
Viscosità del fluido	μ	poise = $\frac{1}{10} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$
Coefficiente di diffusione	D	m ² /s
Lato del canale	l	m
Flusso di materia	$\phi_{A,B,C} = C u_x$	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$

Tabella 1: Parametri del sistema e unità di misura.

Prima di procedere oltre, è utile definire alcuni parametri temporali che definiscono le scale dei tempi dei vari processi presenti nel sistema:

- $\tau_d = L^2/4D$ indica il tempo medio che occorre ad una molecola (in un regime diffusivo) per percorrere una distanza L . Viene utilizzato come normalizzazione a causa della soluzione analitica per l'equazione della diffusione nel caso di un canale con ingresso di materia (caso analogo a quello considerato), dove le funzioni dipendono da un parametro spaziale che a sua volta dipende dalla radice del tempo [16].
- $\tau_a = \mu/(\rho U^2)$ analogo a τ_d ma con la funzione di caratterizzare il trasporto di molecole dovuto alla parte advettiva sola, ricavato dal numero di Reynolds.
- $\tau_k = 1/kC$ viene derivato dalla velocità della reazione (quindi da k) e dalla concentrazione delle specie in entrata. Chiaramente, a causa della forma dell'equazione della reazione, questo parametro sarà indipendente dalle coordinate spaziali.

L'utilizzo di questi parametri è giustificato dal bisogno di avere degli indici di evoluzione del sistema al variare delle condizioni studiate. Chiaramente variazioni puramente geometriche influiranno su τ_d mentre quelle che riguardano unicamente la reazione solo su τ_k .

Viene definito il flusso in uscita dall'outlet del prodotto C, che verrà da qui in poi denominato $\phi_C(t)$, come scalare dato dall'integrale del flusso su tutta l'uscita, opportunamente normalizzato dall'area della sezione (da ora in avanti sempre riportato in mmol/cm²s). In questo modo è possibile avere una stima chiara dell'efficienza, in termini di resa del prodotto, del circuito in funzione dei vari parametri.



3 Verifica delle condizioni di flusso

In questa sezione verranno mostrati i risultati ottenuti in un primo set di simulazioni, cercando di capire quanto tempo occorre perché queste raggiungano una condizione di stazionarietà e quanto valgano le rese del microcircuito nelle condizioni che sono poi oggetto di discussione in una seconda raccolta di simulazioni, mirate ad analizzare come alcune modifiche strutturali e di flusso influenzino il microcircuito.

3.1 Caso bidimensionale

I primi test sono stati fatti per il caso bidimensionale, per verificare il buon funzionamento delle tecniche di calcolo, approfittando anche dei tempi di elaborazione molto minori rispetto al caso tridimensionale. I valori numerici dei parametri liberi del problema sono riportati in tabella 2; i valori scelti sono vicini agli ordini di grandezza caratteristici di sistemi realistici:

k	$0.1 \text{ m}^3/\text{mol s}$
v_i	2 mm/s
C	5 mol/m^3
D	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
ρ	1000 kg/m^3
μ	1 mP
l	0.18 mm

Tabella 2: Valori numerici dei parametri.

Quindi i fluidi in ingresso sono fisicamente simili all'acqua (considerata ad una temperatura approssimativa di 20 C°), e le velocità di ingresso sono basse, in modo che (combinata con la piccola sezione del circuito) garantiscano numeri di Reynolds bassi (tipicamente $Re \approx 0.36$). Per presentare in modo semplice alcuni dei risultati ottenuti è stato impiegato un codice a colori utile ad orientarsi in tutti i successivi grafici; in ognuno di essi sarà comunque riportata una scala graduata: rosso per la specie A, blu per B, verde per C; grigio per \mathbf{u} . Sono state prese in esame, in questa prima serie di analisi preliminari, due geometrie distinte di circuito: il semplice schema a T precedentemente introdotto e uno schema modificato, con un ostacolo centrale quadrato.

Per verificare l'effettivo raggiungimento di uno stato stazionario è stata effettuata una serie ripetuta di simulazioni, impostate con un t_{\max} (tempo di attesa) crescente. I seguenti grafici, riportati in Figura 3, mostrano l'andamento di ϕ_C in funzione del tempo, per t_{\max} pari a 1.2, 2.5, 3.5 e 4.5 secondi, nei quali è evidenziata la retta interpolante calcolata considerando solo l'ultimo secondo di simulazione.



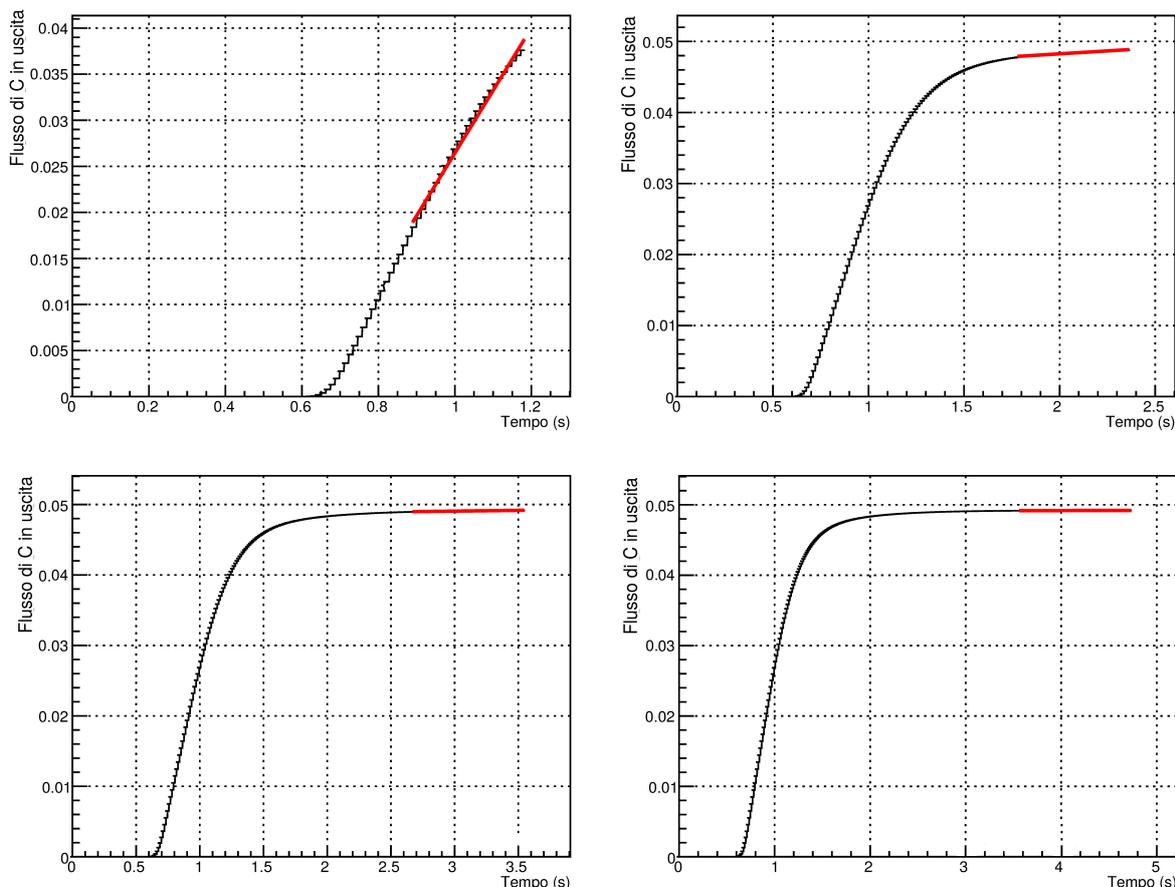


Figura 3: Incremento di ϕ_C in funzione del tempo.

Come si può vedere il flusso diviene praticamente stazionario per $t > 3$ s; il coefficiente angolare m della retta interpolante (in rosso sul grafico in figura 3) della porzione finale del grafico assume i valori riportati in tabella 3.

t_{\max}	1.2 s	2.5 s	3.5 s	4.5 s
m	0.0679779	0.00164301	0.000219	$3.16 \cdot 10^{-5}$

Tabella 3: Valori della pendenza della retta interpolante per diversi tempi di attesa.

Dopo aver fatto questa verifica, si procederà con le simulazioni considerando sempre un tempo $t_{\max} = 3$ s per raggiungere la stazionarietà.

Nelle figure 4 e 5 sono riportate le concentrazioni e il campo di velocità delle prime simulazioni bidimensionali.

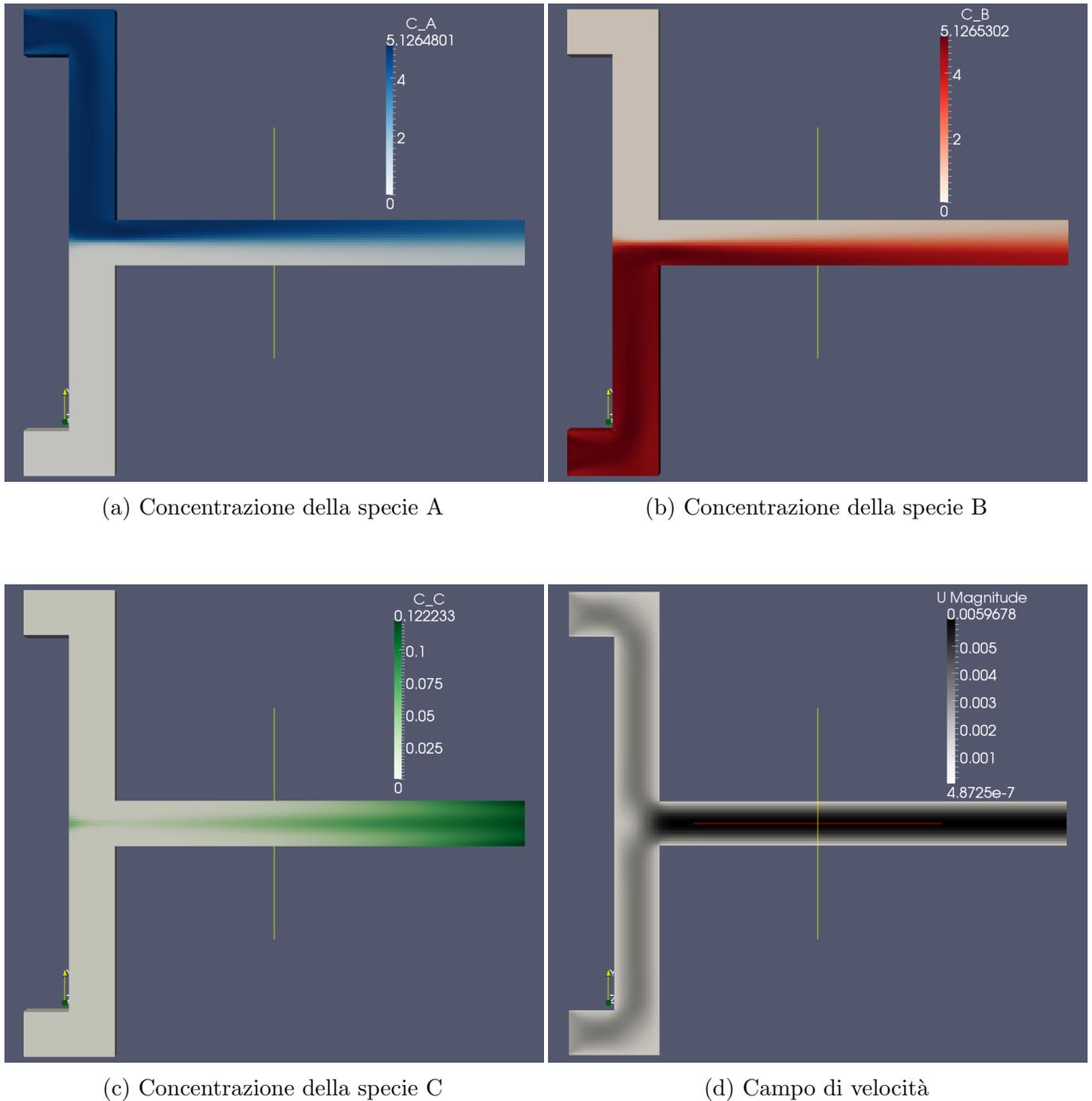
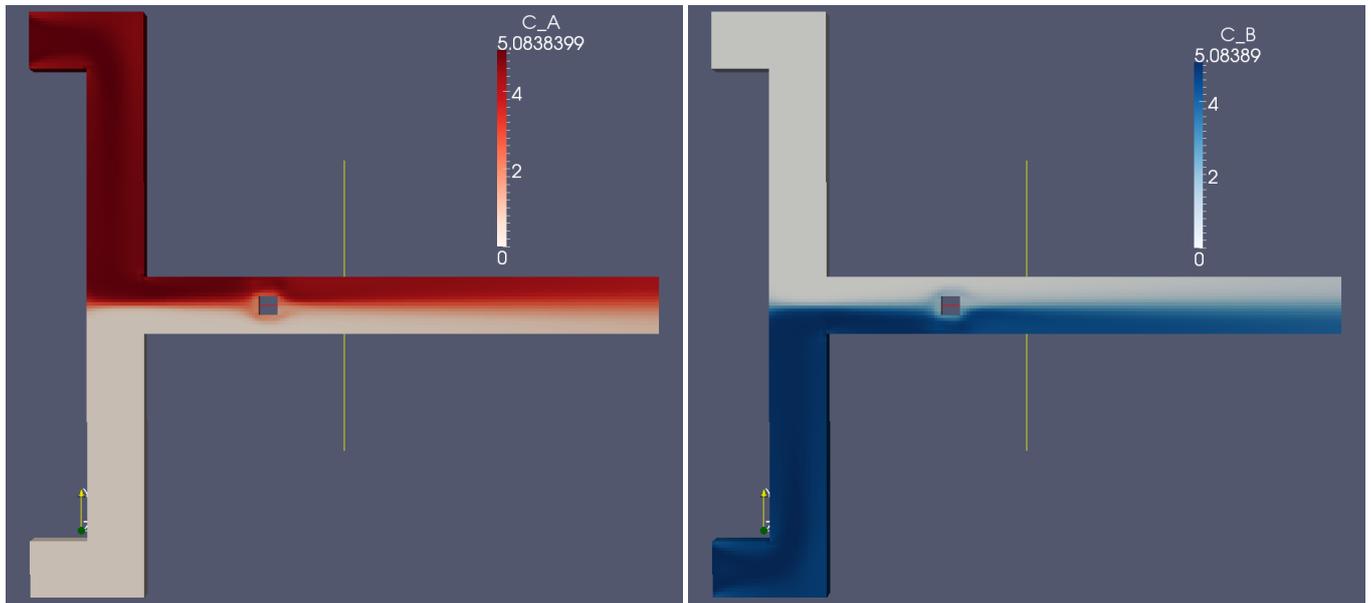


Figura 4: Primi risultati della simulazione 2D: circuito senza ostacolo.

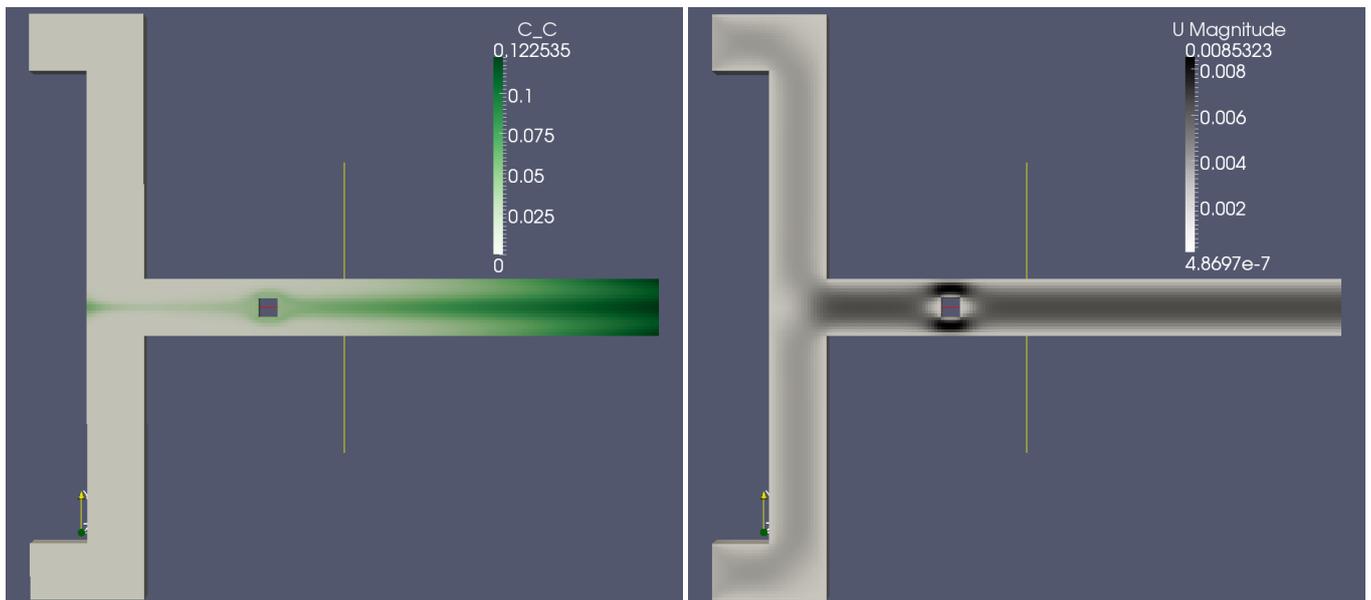
Come si intuisce dall'analisi visuale dei grafici in figura 4 e5 i flussi hanno carattere laminare, come ci si può aspettare dato il basso valore del numero di Reynolds. Ciò non aiuta il mescolamento delle due specie chimiche che entrano in contatto solo nella parte centrale del circuito, quindi la diffusione è il meccanismo che favorisce maggiormente il contatto. Per verificare l'effetto controllato di una modifica indotta nella geometria del circuito sulla resa di reazione, è stato inserito all'interno del braccio maggiore del circuito un ostacolo dalle dimensioni di circa 0.06 mm per lato, corrispondenti

ad un terzo della sezione del circuito. Si è ripetuto il calcolo per verificare se questo migliori o meno il mescolamento tra le due specie A e B, e la conseguente formazione del prodotto C.



(a) Concentrazione della specie A

(b) Concentrazione della specie B



(c) Concentrazione della specie C

(d) Campo di velocità

Figura 5: Primi risultati della simulazione 2D: circuito con ostacolo.

Con i parametri utilizzati si ottiene un incremento molto piccolo di $\phi_C(t)$, infatti, una volta raggiunto lo stato stazionario risulta che per il circuito senza ostacolo $\phi_C = 0.459 \text{ mmol/cm}^2\text{s}$, mentre per il caso con ostacolo $\phi_C = 0.488 \text{ mmol/cm}^2\text{s}$; questo incremento è probabilmente dovuto

al fatto che la presenza di un ostacolo provochi dei bruschi cambiamenti nel campo di velocità, i quali favoriscono il mescolamento delle due specie.

3.2 Caso tridimensionale

Anche nel caso tridimensionale è stato impiegato lo stesso criterio usato nel caso bidimensionale per verificare quando nel sistema viene raggiunta la condizione di stato stazionario. Questa è raggiunta più rapidamente che nel caso precedente, come mostrato dal grafico di figura 6; inoltre il valore a cui satura $\phi_C(t)$ è minore di quello del caso bidimensionale, risultano $\phi_C^{2D}(2.5 \text{ s}) \approx 0.049 \text{ mmol/cm}^2\text{s}$ e $\phi_C^{3D}(2.5 \text{ s}) \approx 0.043 \text{ mmol/cm}^2\text{s}$.

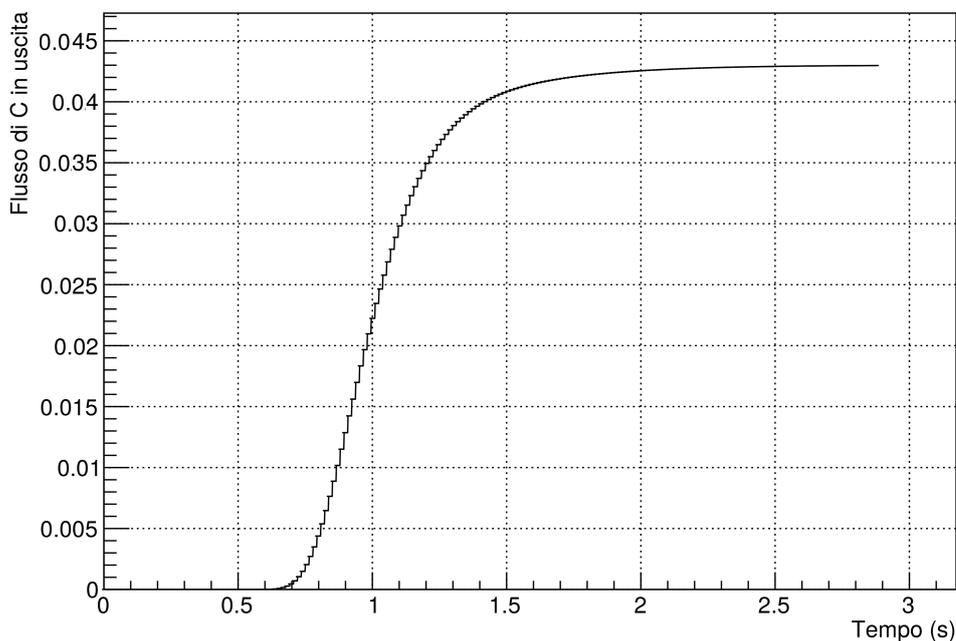


Figura 6: Incremento di ϕ_C in funzione del tempo per un sistema tridimensionale.

Il fatto che il risultato si discosti leggermente da quello previsto nel caso bidimensionale è comprensibile, infatti per fare in modo che vi sia una completa simmetria tra i due sarebbe necessario che il microcircuito fosse infinitamente lungo nella direzione \hat{z} , condizione alla quale il modello 3D non riesce ad avvicinarsi. Questa discrepanza è spiegabile da diversi fattori come la condizione di no-slip sulle pareti superiore ed inferiore (non presente nel caso 2D) e dalla minor diffusione verticale dei reagenti; come verifica sarebbe possibile determinare che l'aumento di spessore del canale nella direzione \hat{z} contribuisca a rendere il modello tridimensionale più simile a quello bidimensionale. Nonostante questo risultato è stato mantenuto un $t_{\max} = 3 \text{ s}$, in quanto questa scelta non influisce pesantemente sui tempi di calcolo della simulazione e garantisce una buona stabilità.

L'analisi del sistema modello è proseguita con un secondo set di simulazioni, effettuate in una geometria tridimensionale. I parametri impiegati hanno i medesimi valori usati nel caso

bidimensionale. Sono stati prima di tutto condotti alcuni test per verificare la stabilità dell'algoritmo e confrontare in modo sommario i risultati 3D con quelli ottenuti nel caso bidimensionale.

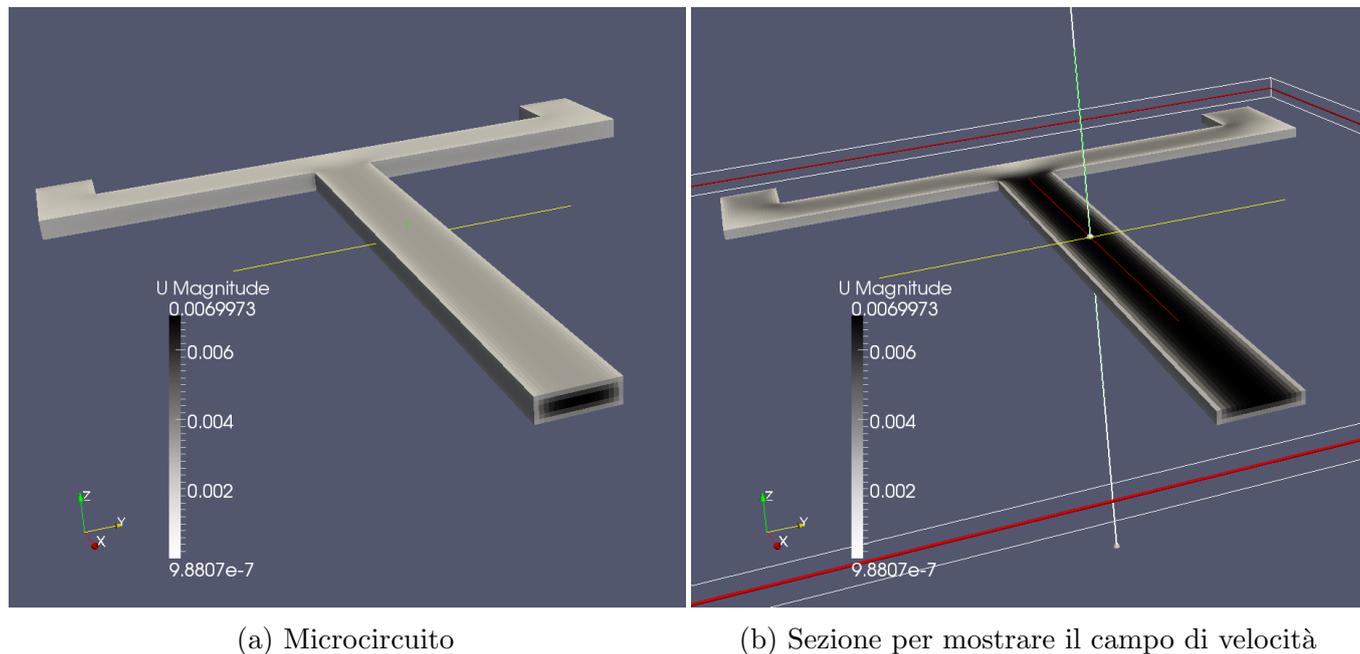


Figura 7: Struttura del circuito tridimensionale e campo di velocità.

Per quanto riguarda il campo di velocità (figura 7a) la condizione di no-slip sulle pareti del circuito è, come si vede, rispettata; da un'analisi in sezione si trova che all'interno $|\mathbf{u}|$ cresce quanto più ci si avvicina al centro del capillare. Questo risultato, assieme alla buona compatibilità con il caso bidimensionale, conferma l'andamento qualitativamente soddisfacente del simulatore anche in tre dimensioni.

Passando alle concentrazioni delle specie chimiche (figura 8 (a - c)) si può notare che esse sono molto simili al caso in 2D, come era atteso, con la sola differenza che la specie C ha la tendenza a spostarsi verso i piani superiore ed inferiore del sistema (chiaramente non visibile in due dimensioni).

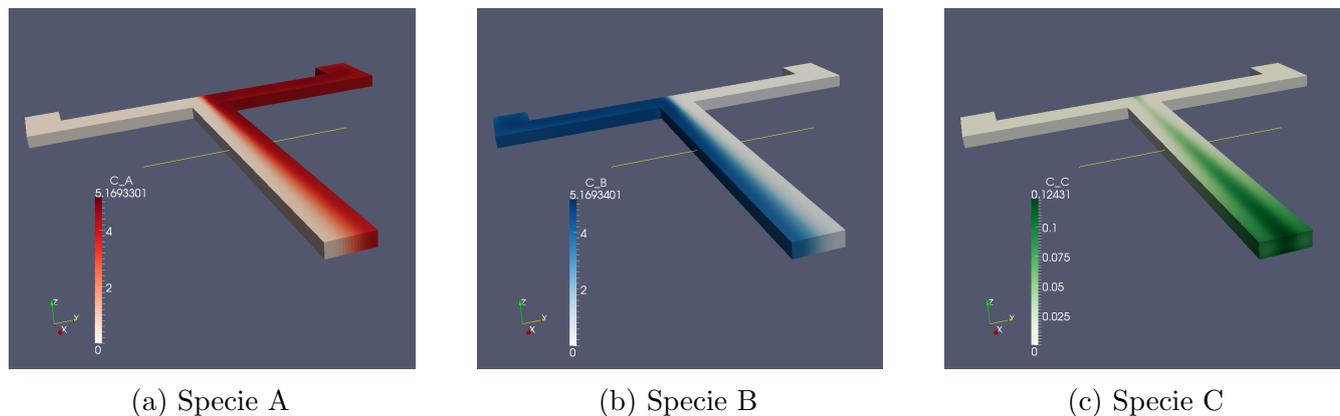


Figura 8: Concentrazioni in 3D delle tre specie considerate.

Infine viene riportata la tendenza della specie C ad assumere una concentrazione più elevata nei pressi delle pareti superiore e inferiore del circuito, di conseguenza si riporta in figura 9 una sezione del circuito che rappresenti questo fenomeno. Le immagini in figura 9 sono state ricavate durante lo studio delle velocità (presente nella parte finale dell'elaborato, sezione 5).

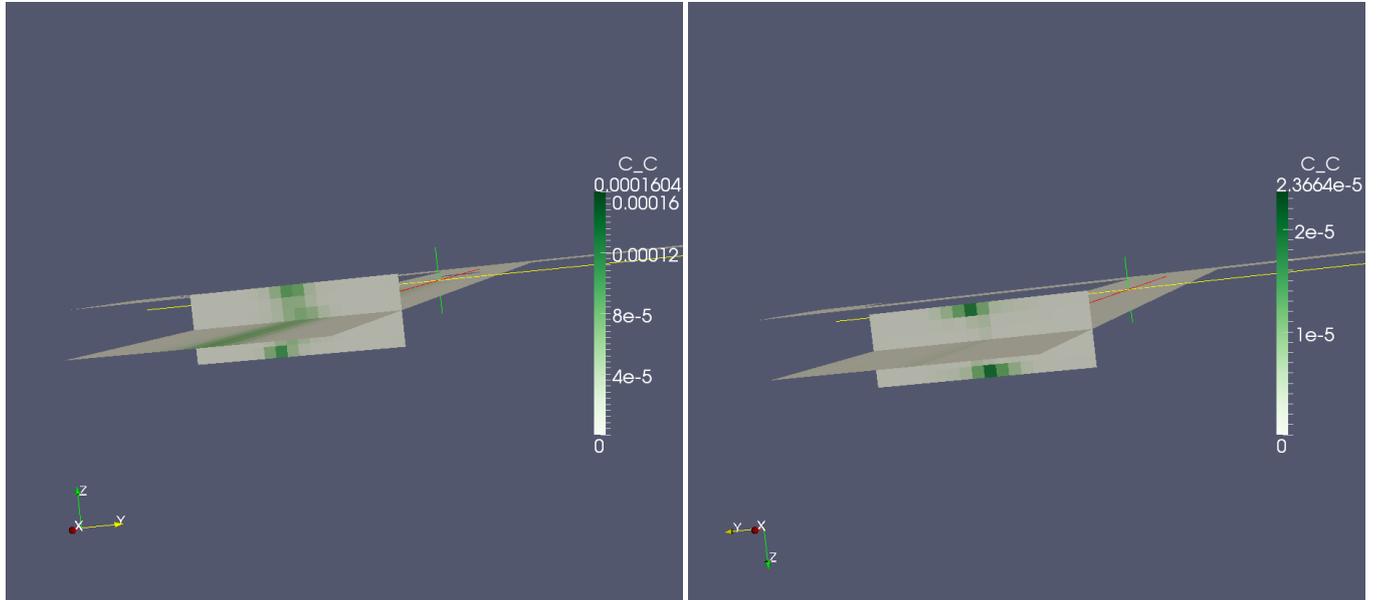
(a) Circuito con ostacolo e $v_i = 4.2$ m/s(b) Circuito senza ostacolo e $v_i = 4.6$ m/s

Figura 9: Slice sulla concentrazione della specie C.

4 Geometria e reattività

In questa sezione si presenta un'analisi numerica della variazione di alcuni dei parametri geometrici e di reattività del problema, al fine di studiare la variazione della resa complessiva del microcircuito. In tabella 2 sono riportati i parametri caratteristici del problema, utili a fornire una visione d'insieme su quali siano le caratteristiche dominanti, assieme al numero di Péclet, un numero adimensionale che quantifica il rapporto tra il contributo advettivo e quello diffusivo (tipicamente $Pe = L|\mathbf{u}|/D$), e al numero di Reynolds.

	t_{\max}	v_i (mm/s)	Pe	Re	k (mol m ⁻³ s ⁻¹)	Ostacoli	C (mol m ⁻³)
Geometria	3 s	2	0.04	0.36	0.1	[0, 16]	5
Reazione	3 s	2	0.04	0.36	[0.01, 4.5]	No	5

Tabella 4: Parametri utilizzati nella simulazione.

Un numero di Peclèt intorno a questi valori indica una prevalenza del trasporto diffusivo su quello advettivo, ciò implica che il mescolamento delle specie sia poco dipendente dal campo di velocità. Infatti in queste condizioni \mathbf{u} influenza la reazione prevalentemente per quanto riguarda il tempo necessario a percorrere il circuito (in queste condizione del valore di circa 0.5 s), che è chiaramente collegato al tempo di contatto, e quindi di possibilità di reagire, delle specie.

4.1 Geometria

Quest'analisi è stata effettuata con geometrie variabili, in particolare cambiando la posizione dell'ostacolo all'interno del canale maggiore del microcircuito. Lo spostamento dell'ostacolo è di un pixel per ogni simulazione, per un totale di 16 spostamenti (vedi figura 10)

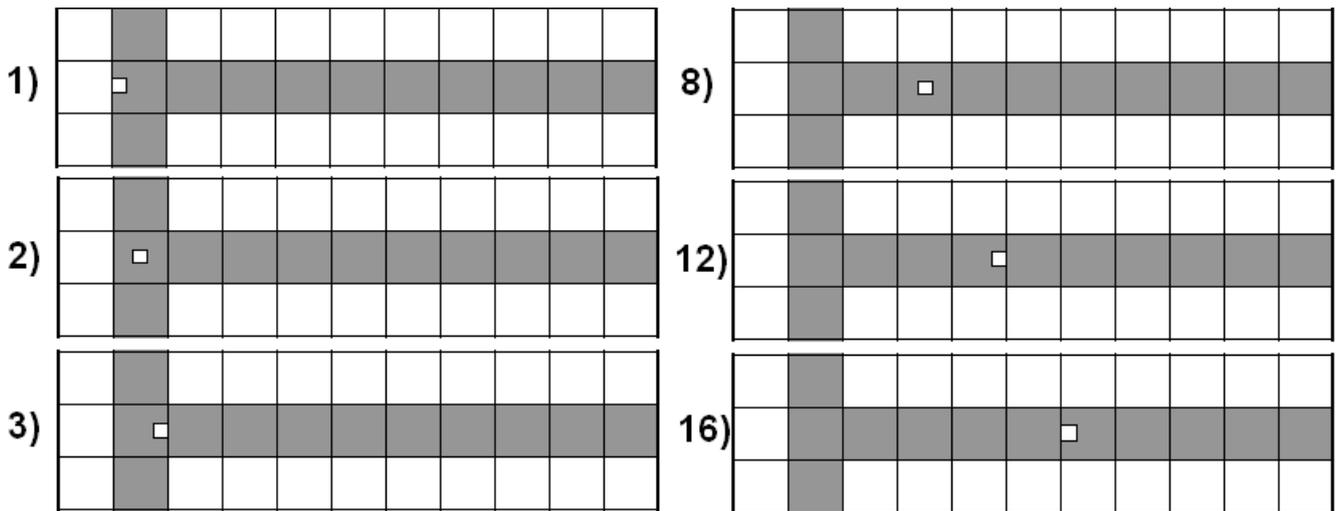


Figura 10: Schema della variazione di geometria.

Sono riportati di seguito i risultati ottenuti variando la posizione dell'ostacolo all'interno del microcircuito, partendo da un circuito senza ostacoli, per arrivare a uno con un ostacolo posto a metà lunghezza del canale di reazione.

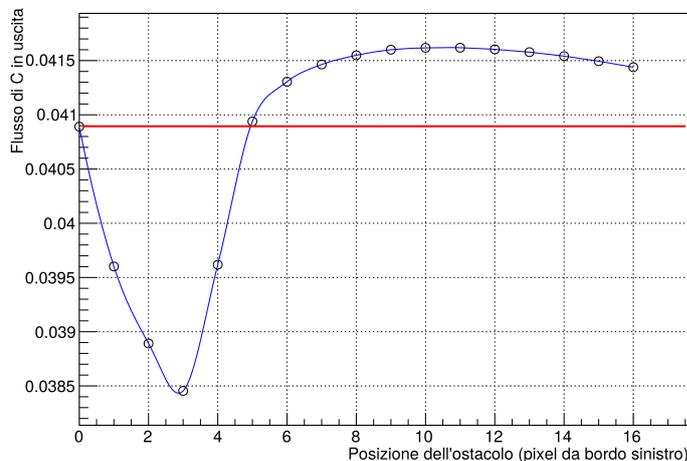


Figura 11: Andamento del flusso in uscita in funzione della posizione dell'ostacolo. La linea rossa rappresenta il flusso per un circuito senza ostacolo.

Il grafico mostra l'andamento di ϕ_C in funzione dello spostamento dell'ostacolo per una velocità in ingresso $v_i = 2$ mm/s. Esso è inizialmente appoggiato al bordo sinistro del circuito, avanzando per 16 pixel fino superare la metà della lunghezza del circuito. Si nota come l'introduzione dell'ostacolo facilita il mescolamento delle due specie solo nel caso in cui esso non sia posto nei pressi dell'imboccatura. È stata fatta anche una simulazione con lo stesso procedimento, ma con delle velocità in ingresso più alte (200 mm/s) al fine di verificare se l'ostacolo contribuisca alla separazione delle specie in ingresso.

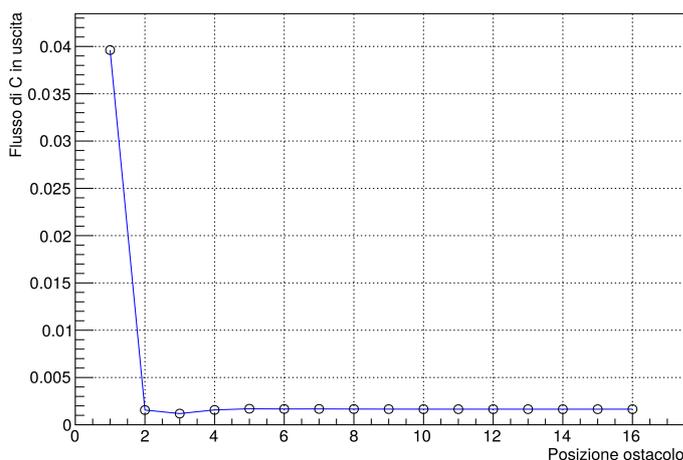


Figura 12: Andamento del flusso in uscita in funzione della posizione dell'ostacolo per velocità di 200 mm/s.

In questo secondo grafico non è riportata la retta per l'assenza di ostacoli in quanto essa si rivelerebbe essere fuori scala rispetto al range del grafico, risultando quindi poco utile.

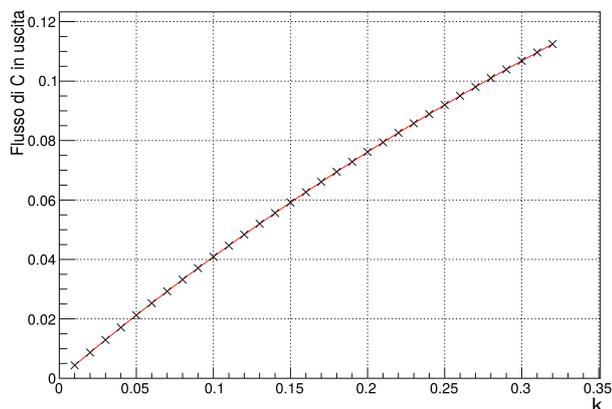
Come è mostrato dal grafico in figura 12, nel momento in cui le velocità sono abbastanza alte (nell'ordine di 200 mm/s), la posizione dell'ostacolo è praticamente ininfluenza sulla resa, in quanto contribuisce solamente ad un peggioramento di quest'ultima; questo fenomeno maschera il fatto che il campo di velocità inizia a contribuire in maniera efficace al mescolamento delle specie, infatti il numero di Péclet dopo l'aumento di velocità diventa $Pe \approx 4$).

Il risultato ottenuto in assenza di ostacoli è più alto e si posiziona a $\phi_c \approx 0.41$ mmol/cm²s risultando fuori scala, di conseguenza non è stato riportato.

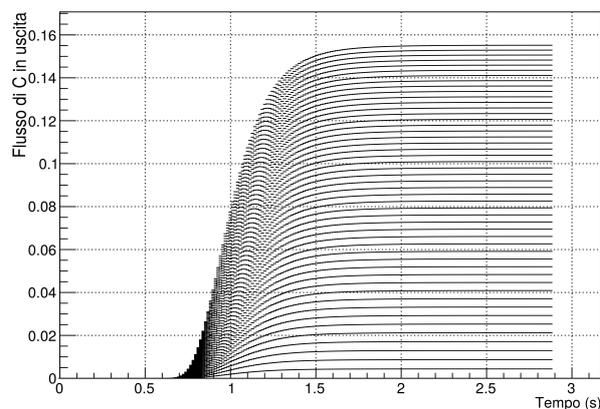
La velocità più alta, combinata con la posizione dell'ostacolo, fa in modo che le due specie A e B vengano a contatto per un tempo minore facendo in modo che reagisca una quantità di materia più piccola. Di conseguenza la concentrazione della specie C sarà alta in una regione del circuito vicina al centro della sezione e distribuita in una zona più sottile di quella ottenuta per v_i più basse (si veda la sezione riguardante gli aumenti di velocità, in particolare la figura 19b).

4.2 Costante di reazione

È stata eseguita una serie di simulazioni che prevedono la stessa geometria ma con una costante di reazione crescente. Ci si aspetta naturalmente un aumento importante del flusso in uscita.



(a) ϕ_c per diversi valori di k .



(b) ϕ_c in funzione del tempo, per diversi k .

Figura 13: Variazione della costante di reazione per $k \in [0.01 \text{ m}^3/\text{mol s}, 4.5 \text{ m}^3/\text{mol s}]$, corrispondenti a $\tau_k \in [20 \text{ s}, 0.57 \text{ s}]$.

I risultati riportati in figura 13 mostrano infatti un andamento quasi lineare del flusso di materia in uscita. In particolare la figura 13b mostra l'aumento di ϕ_c al variare del tempo, per k che (dal basso verso l'alto) assume valori da $0.01 \text{ m}^3/\text{mol s}$ a $0.35 \text{ m}^3/\text{mol s}$, con uno step di $0.01 \text{ m}^3/\text{mol s}$. In una serie di test successivi, il valore della costante della reazione è stato aumentato ulteriormente, verificando come nell'intervallo considerato non si instauri un regime di stiffness.

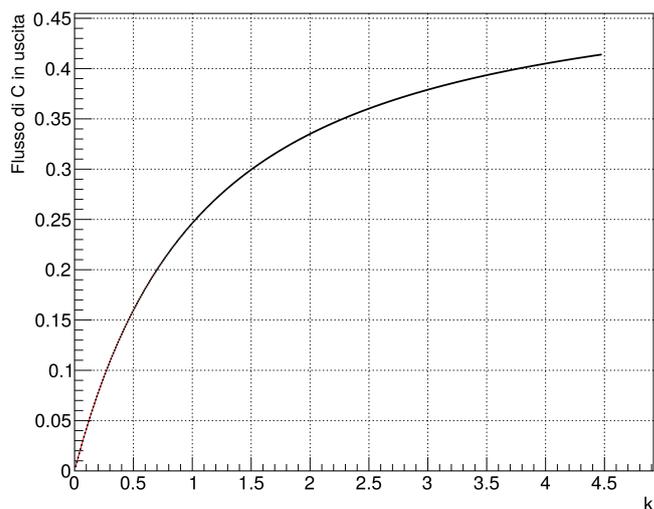


Figura 14: Andamento di ϕ_C per $k \in [0.01 \text{ m}^3/\text{mol s}, 4.5 \text{ m}^3/\text{mol s}]$, con $\tau_k \in [20 \text{ s}, 0.044 \text{ s}]$.

Si osserva che, aumentando il range di k (pur rimanendo in un regime non stiff), l'aumento del flusso in uscita cresce più debolmente, assumendo una forma sempre più logaritmica, come mostrato in figura 14.

Può essere utile definire l'integrale di ϕ_C nel tempo, moltiplicato per S , area della sezione di circuito:

$$n_C = S \int_0^{t_{\max}} \phi_C(t) dt, \quad (20)$$

dove t_{\max} viene scelto pari a 3 s, in corrispondenza ad un flusso circa stazionario di concentrazione di prodotto in uscita, osservata per la maggior parte dei casi considerati. Si noti che n_C è il numero di moli complessive della specie C prodotte dal circuito. In figura 15 è riportato l'andamento di n_C in funzione di k ; quest'ultimo, come ci si aspettava, cresce in modo logaritmico con k , quindi nello stesso modo in cui lo faceva ϕ_C .

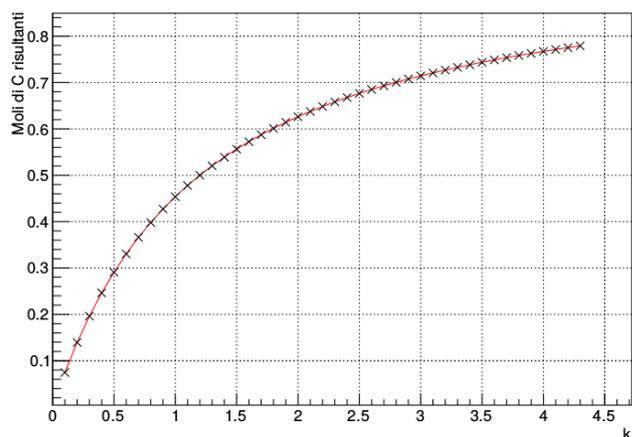


Figura 15: Andamento di n_C in funzione di diversi k .

5 Variazione della velocità in ingresso

Si è infine considerata la velocità in ingresso per studiare come la sua variazione possa cambiare la dinamica del flusso, eventualmente generando fenomeni di turbolenza. In questa sezione v_i sarà sempre riportata in m/s e subirà variazioni in un intervallo che va da 0.001 m/s a circa 5 m/s, con uno step di incremento della velocità di 0.001 m/s. Inizialmente si è aumentata, tramite piccoli incrementi, la velocità in ingresso delle due specie chimiche A e B: ci si aspetta che il minor tempo di contatto tra le due diminuisca la resa della reazione. Il test è stato effettuato sia per il circuito in presenza di un ostacolo, sia per quello senza.

5.1 Velocità ridotte

Viene quindi studiato un aumento di velocità in un intervallo dove v_i va da 0.001 m/s a 0.05 m/s, i risultati sono compatibili con quelli attesi, infatti si trova che all'aumentare della velocità di ingresso i valori di flusso in uscita diminuiscono molto come mostrato nei grafici in nelle figure 16 e 17. Inoltre si nota come la velocità di percorrenza del circuito ($\tau_a \in [4 \times 10^{-4} \text{ s}, 0.25 \text{ s}]$) faccia in modo che i fenomeni diffusivi influiscano in maniera molto minore rispetto ai casi precedenti; infatti per velocità alte si riscontra un restringimento delle *streamlines* della sostanza C, dovuta appunto a questo fenomeno.

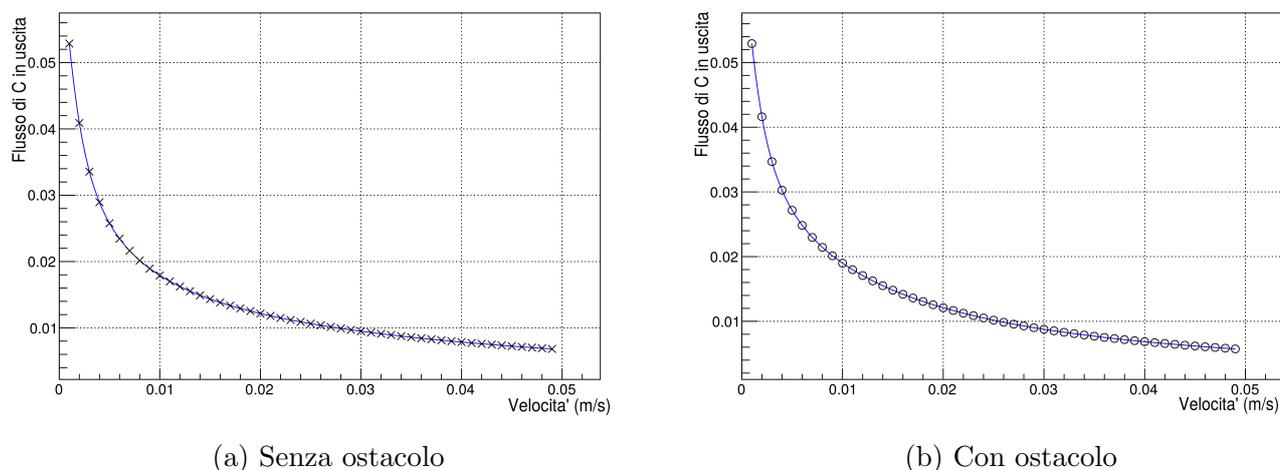


Figura 16: Andamento del flusso di C in per il cambiamento di velocità (dove i cerchi rappresentano i dati relativi al circuito provvisto di ostacolo, le croci quello standard).

Per velocità di ingresso basse l'ostacolo favorisce il mescolamento: più questa aumenta più l'ostacolo tende a separare i flussi di A e B, e quindi a sfavorire il mescolamento e, di conseguenza, la resa del microcircuito. Questa osservazione è coerente con quanto ottenuto con gli studi al variare della geometria. Il grafico riportato in figura 17 evidenzia una piccola differenza tra i due rendimenti. Si nota infatti che per una valore di $v_i \approx 0.02 \text{ m/s}$ le due curve si intersecano invertendo la tendenza dell'ostacolo a favorire il mescolamento.

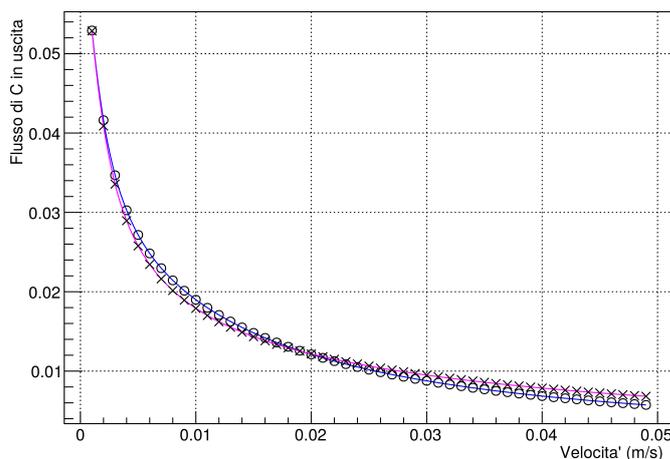
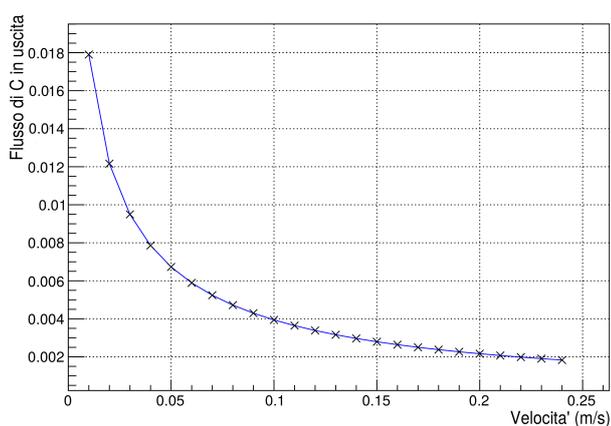


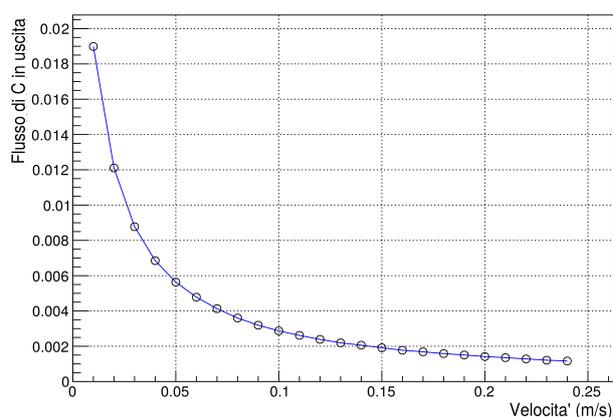
Figura 17: Confronto tra i ϕ_C con e senza ostacolo per v_i da 0.001 m/s a circa 0.05 m/s.

5.2 Velocità elevate

Infine si è voluta tentare una prima analisi dell'effetto di alti numeri di Reynolds, fino alla possibile presenza di incipienti fenomeni di turbolenza all'interno del microreattore, per fare questo la v_i è stata aumentata fino a raggiungere un valore di 0.25 m/s e successivamente ad un massimo di circa 5 m/s. Si deve notare che la realizzabilità fisica di questa tipologia di flusso è piuttosto improbabile nell'ambito delle applicazioni correnti della microfluidica, date le dimensioni e le tipiche velocità di ingresso. Inoltre lo stesso trattamento numerico delle equazioni di Navier-Stokes diviene, come è noto, molto più difficoltoso. Nel nostro studio, da considerarsi di natura del tutto preliminare, si trova che per un ulteriore e sostanziale aumento della velocità la resa non varia bruscamente, infatti sono presenti due fattori che tendono ad equilibrarsi l'un l'altro, ossia la velocità di uscita della specie e la concentrazione di quest'ultima. A prova di questo si noti che i grafici in figura 18 sono del tutto simili a quelli precedentemente mostrati (figura 16).



(a) Senza ostacolo



(b) Con ostacolo

Figura 18: ϕ_C in funzione della velocità in ingresso di A e B, con v_i elevata.

In questo caso è utile visualizzare anche le sezioni dei circuiti (figure 19 e 20) che chiarisce come si comportino il campo di velocità e la concentrazione della specie C al loro interno.

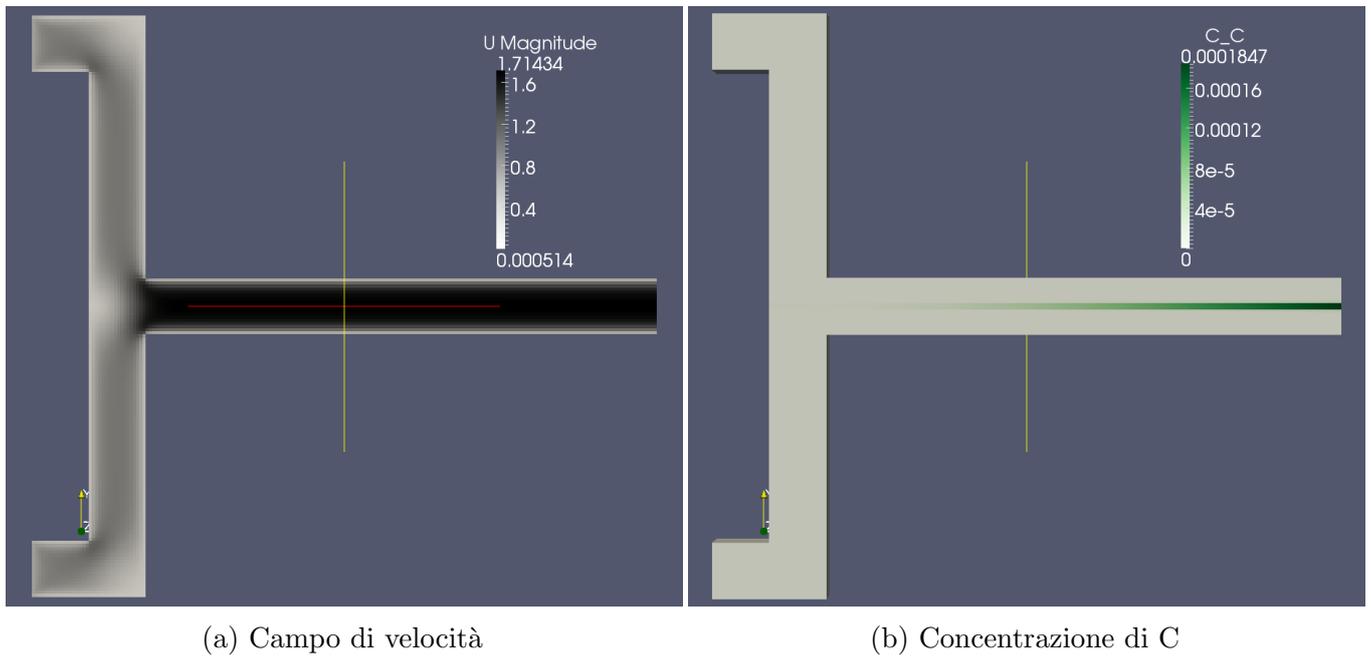


Figura 19: Concentrazione e campo di velocità per $v_i = 0.5$ m/s senza ostacolo.

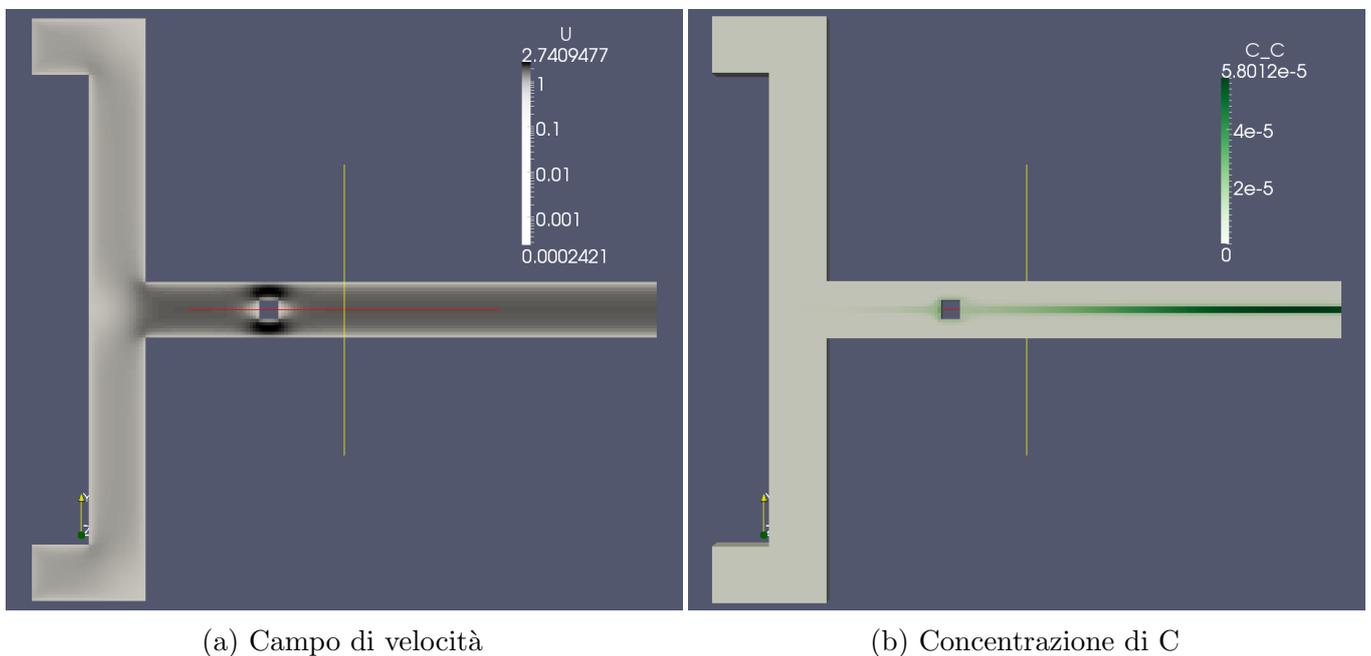


Figura 20: Concentrazione e campo di velocità per $v_i = 0.5$ m/s con ostacolo.

Il risultato atteso è che l'aumento di velocità contribuisca a diminuire il tempo di contatto tra i reagenti causando una resa minore, almeno fino all'innescarsi di fenomeni turbolenti. Infatti, facendo

riferimento alla scala graduata presente nelle figure 19b e 20b, si può notare come per il caso con ostacolo [C] abbia un valore massimo di $5.8 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3$, mentre per il caso senza ostacolo questo sia circa $1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$.

Nonostante ciò, dai grafici in figura 18 si vede come i valori di ϕ_C siano molto simili nei due casi: questo può significare che il campo di velocità aumenta abbastanza da compensare la bassa concentrazione di C, contribuendo ad aumentare la portata del capillare più che a favorire il contatto tra le specie. Sembra quindi verificato il dato precedente in cui si mostra come per velocità in ingresso dell'ordine del dm/s l'ostacolo peggiori nettamente il mescolamento.

Aumentando ulteriormente v_i il numero di Reynolds cresce e ci si avvicina sempre più ad un regime turbolento. Lo step di variazione della velocità di ingresso è ora di 0.1 m/s, in modo da avere un range che va da 0.1 m/s a circa 5 m/s. I risultati ottenuti - al di là dell'effettiva realizzabilità sperimentale - sono degni di nota. Viene considerato prima il caso senza ostacolo, riportato in figura 21.

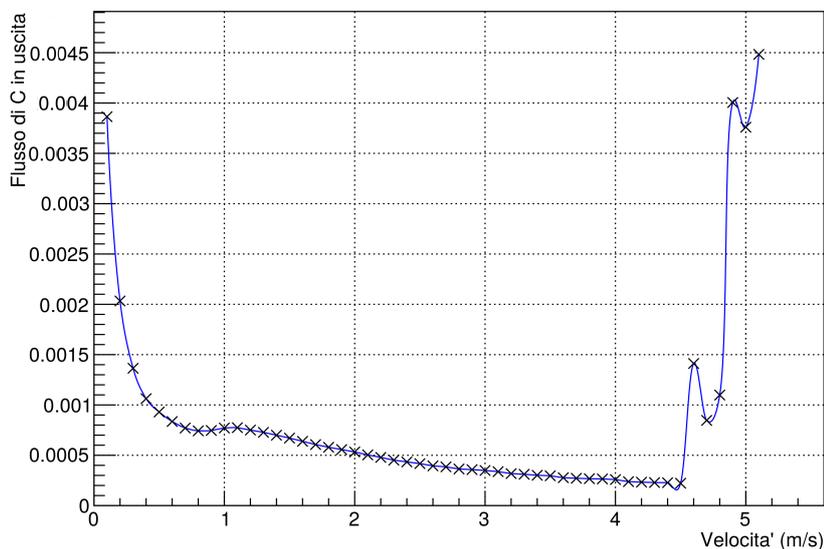
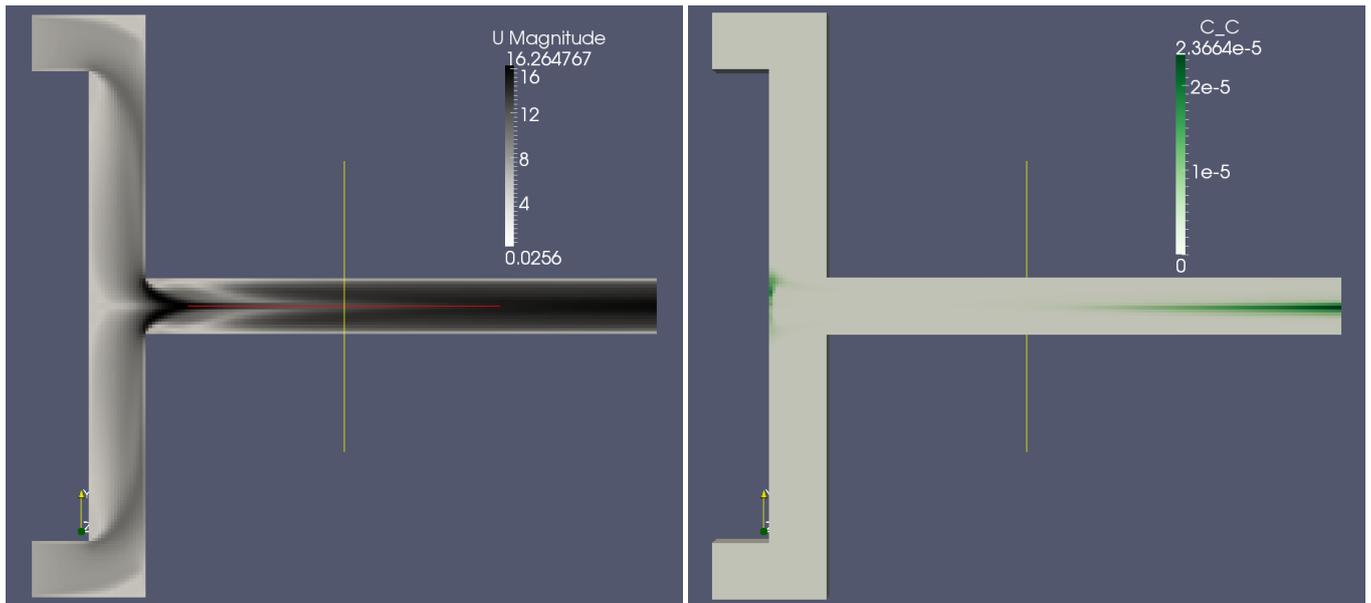


Figura 21: Variazione di ϕ_C in funzione di v_i senza ostacolo.

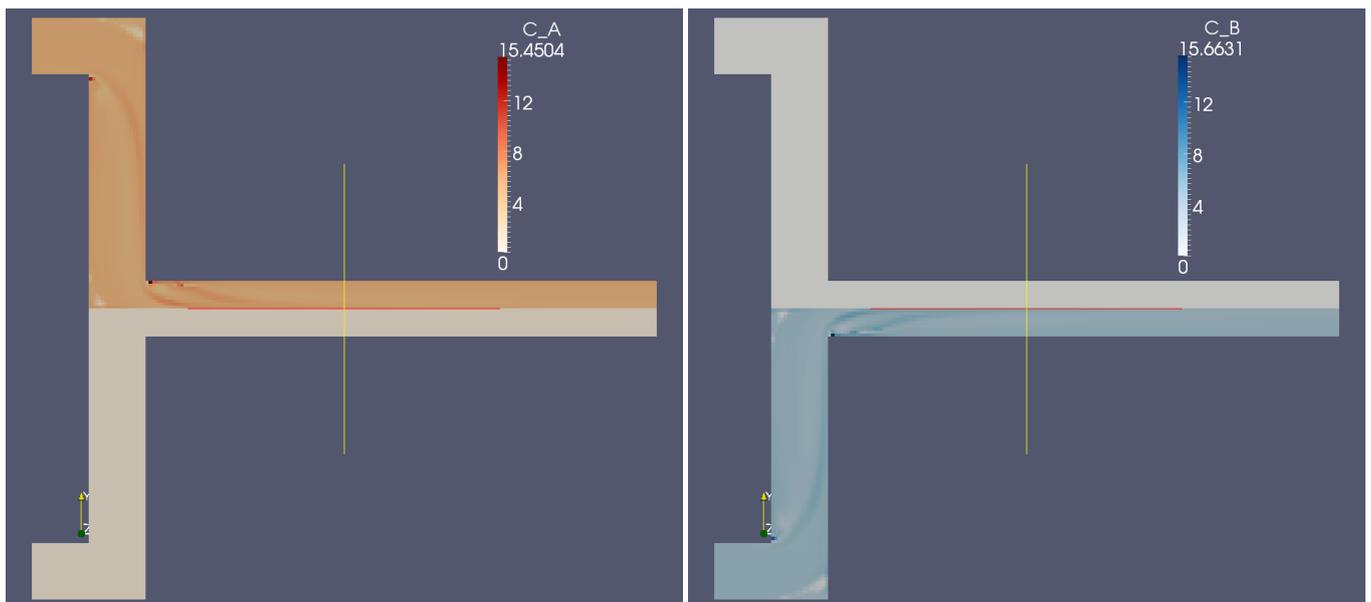
Il grafico riporta l'andamento del flusso, come in precedenza. Si nota che per un valore di velocità di 4.6 m/s si ha un netto cambiamento qualitativo sulla resa: il numero di Reynolds per questo valore è circa 830, che non esclude completamente la possibilità che si siano innescati fenomeni di turbolenza; oltre a questo però, si può notare come il valore di ϕ_C oscilli notevolmente in questa fase di transizione, fatto che a priori non permette di escludere che questi risultati siano frutto di errori numerici.

La visualizzazione grafica del campo (figura 22) mostra come siano variati campo di velocità e concentrazioni.



(a) Campo di velocità

(b) Concentrazione di C



(c) Concentrazione di A

(d) Concentrazione di B

Figura 22: Campo di velocità e concentrazioni per $v_i = 4.6$ m/s in circuito senza ostacolo.

Come riportato in figura 22, il cambiamento nelle linee di flusso di \mathbf{u} è radicale, soprattutto confrontandolo con i precedenti test, nei quali il flusso era sicuramente laminare; nonostante questo si mantiene una certa regolarità delle linee e da un'analisi qualitativa dell'immagine non si notano fenomeni di vorticità. Il forte cambiamento di ϕ_C riscontrato nel grafico in figura 21 porta a pensare che effettivamente ci sia stato un cambiamento nel regime di flusso, risultato che sarà ancora più evidente nella successiva simulazione.

Nel caso riguardante il circuito provvisto di ostacolo i risultati sono simili, con la differenza che la turbolenza si innesca prima, ossia per $v_i = 4.2$ m/s e $Re = 760$. Il risultato non sorprende dato che si può immaginare come la presenza di un ostacolo causi bruschi cambiamenti del campo di velocità, favorendo così la vorticità.

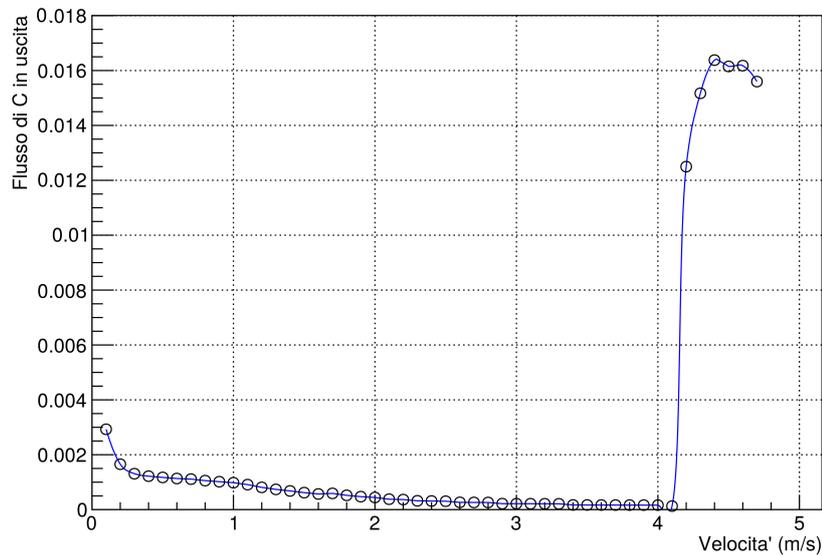
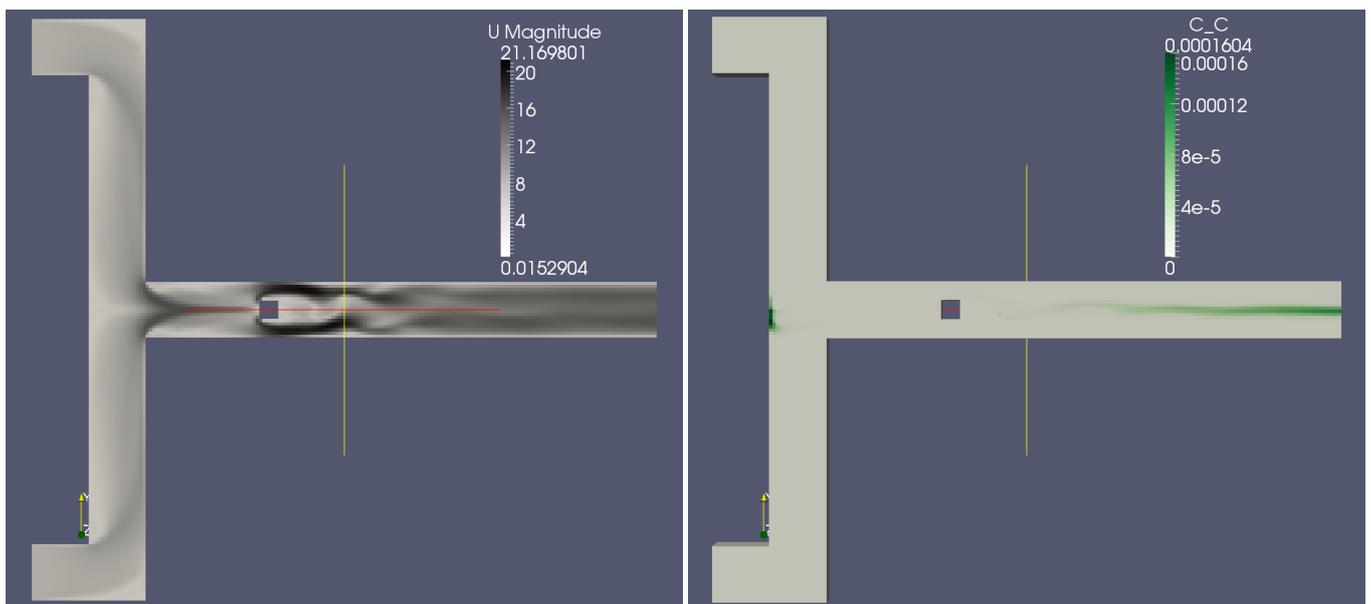


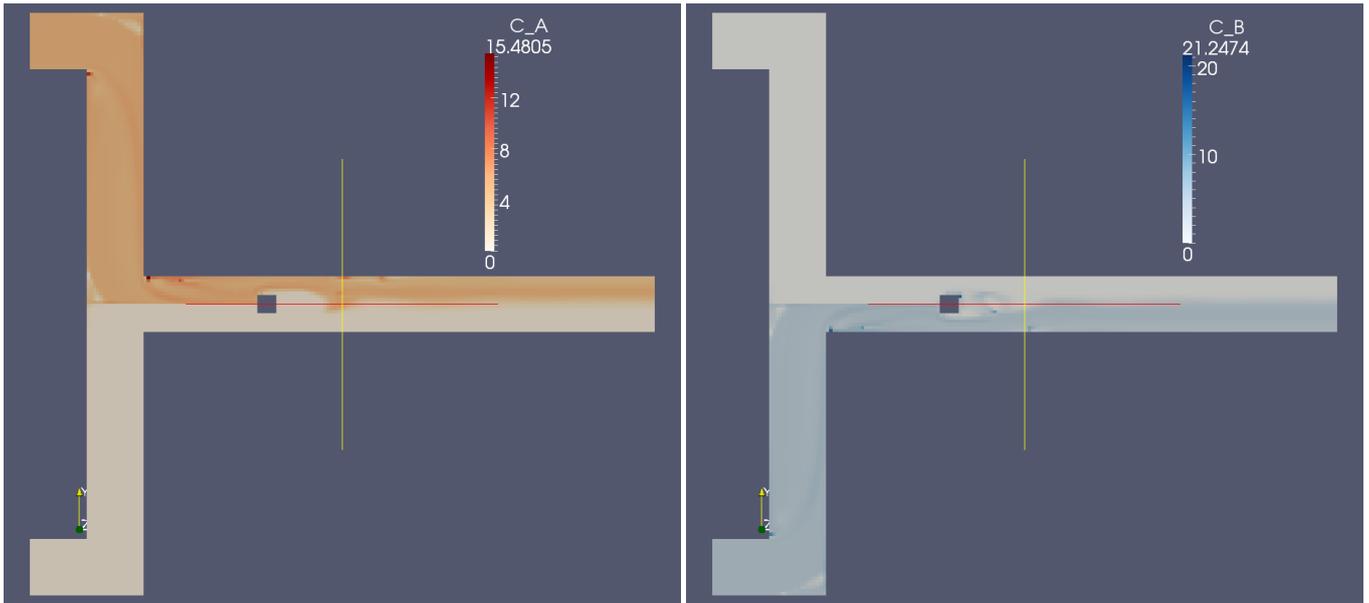
Figura 23: Variazione di ϕ_C in funzione di v_i con ostacolo.

Anche in questo caso, come anticipato prima, il cambiamento non è graduale, ad indicare una variazione qualitativa del comportamento complessivo del sistema. Vengono riportati di seguito i campi di velocità e le concentrazioni delle tre specie (figura 24).



(a) Campo di velocità

(b) Concentrazione di C

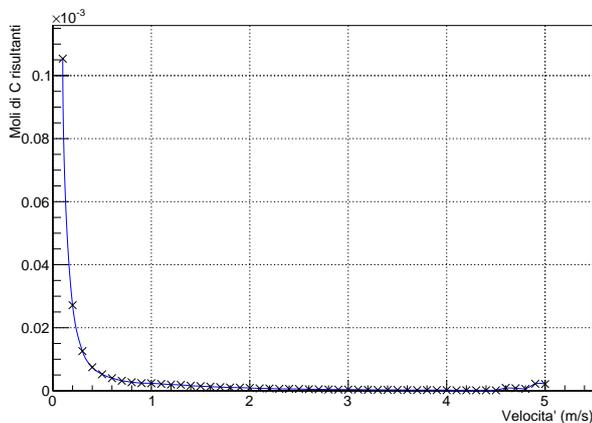


(c) Concentrazione di A

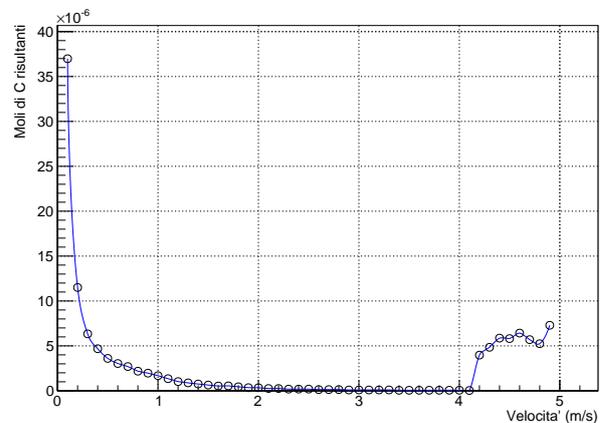
(d) Concentrazione di B

Figura 24: Campo di velocità e concentrazioni per $v_i = 4.2$ m/s in circuito con ostacolo.

Queste considerazioni sembrano indicare che si stanno innescando dei fenomeni di turbolenza. Infine riportiamo il numero di moli integrato n_C definito dall'equazione 20, per velocità in ingresso che variano da 0.1 m/s e 5 m/s, corrispondenti a valori di $\tau_a \in [10^{-7}; 4 \times 10^{-9}]$.



(a) Senza ostacolo



(b) Con ostacolo

Figura 25: Integrale del flusso di materia su 3 s moltiplicato per la sezione S del circuito.

Come appare evidente la resa integrata è nettamente migliore per velocità in ingresso ridotte; si nota inoltre come l'inserimento dell'ostacolo favorisca il presunto innesco di fenomeni turbolenti, migliorando il rendimento complessivo del microcircuito.

Nonostante le velocità elevate contribuiscano alla fuoriuscita di una maggior quantità di liquido, essa non risulta sufficiente a compensare lo scarso tempo di contatto tra le due specie, fattore

fondamentale per far avvenire la reazione, che risulta quindi preponderante rispetto all'incremento di velocità. Si può quindi concludere che per un limitato intervallo di tempo nel quale il circuito è in funzione, è più redditizio fare in modo che la specie reagisca in maggior quantità piuttosto che cercare di incrementare il volume di fluido in uscita.

Se invece viene considerato un sistema in cui sia necessario un circuito che, una volta entrato a regime, funzioni per un tempo più lungo, le scelte saranno diverse, in particolare si fa riferimento alle figure 21 e 23.

Un'analisi numerica in presenza di velocità ancora maggiori sembra difficile e computazionalmente molto costosa, senza modifiche sostanziali all'approccio di risoluzione, soprattutto per quanto riguarda la gestione dell'equazione di Navier-Stokes, infatti l'algoritmo SIMPLE, pur supportando la turbolenza, dimostra di avere tempi di calcolo molto lunghi.

6 Conclusioni

È stata presentata un'analisi effettuata mediante metodi di simulazione numerica degli effetti di variazione di geometria, reattività e campo di velocità sulla resa di un processo chimico elementare bimolecolare in soluzione, effettuato all'interno di un microreattore a T.

È stato usato l'algoritmo SIMPLE di OpenFOAM [3] per quanto riguarda la risoluzione delle equazioni che regolano il campo di velocità \mathbf{u} del sistema (ossia le Navier-Stokes (6)), nel quale viene inizialmente fatta fluire una specie inerte; una volta raggiunto uno stato stazionario si procede con l'inserimento dei reagenti, il cui comportamento è descritto nel complesso dalle equazioni di advezione, diffusione e reazione (3). La parte advettiva è stata risolta mediante lo schema di Kucharik [11] unito ad un limitatore di flusso *superbee* [12] e soddisfacendo la condizione di Courant-Friedrichs-Lewy per una migliore stabilità; la diffusione è regolata dallo schema ADI sviluppato da Douglas [13], che permette di ridurre il problema alla soluzione di matrici tridiagonali tramite l'algoritmo di Thomas [15]; infine la reazione viene descritta dallo schema esplicito di Runge-Kutta 3/8, per costanti di reazione sufficientemente piccole da non imbattersi in problemi di *stiffness*.

Per quantificare l'efficienza del sistema è stato definito il flusso di prodotto in uscita dall'outlet del circuito, ϕ_C . Lo studio è stato condotto dapprima per una geometria bidimensionale, verificando che le condizioni di flusso fossero laminari e che il raggiungimento di uno stato stazionario per ϕ_C avvenisse dopo un tempo di circa 3 s. Successivamente, in una più realistica configurazione tridimensionale, sono stati effettuati test analoghi, con risultati simili, atti a verificare il buon funzionamento della simulazione anche nelle tre dimensioni.

La configurazione prescelta, spesso adottata anche in studi sperimentali per la determinazione dei parametri di controllo di reazioni complesse di sintesi chimica organica, si presta particolarmente bene, per la sua semplicità, a studi numerici sistematici. Sono stati evidenziati per primi gli effetti della presenza di un ostacolo in diverse posizioni all'interno del circuito, ed è stato verificato come, per una velocità in ingresso $v_i = 2$ mm/s, se posizionato vicino all'incrocio dei due canali questo peggiori la resa, mentre la migliori per una posizione tendente al centro del canale maggiore del circuito. Effettuando lo stesso test per $v_i = 200$ mm/s è emerso come la presenza dell'ostacolo contribuisca unicamente a peggiorare il mescolamento separando le due specie, facendo crollare ϕ_C .



La successiva analisi è stata fatta incrementando il valore della costante di reazione in un circuito sprovvisto di ostacolo, per $k \in [0.01 \text{ m}^3/\text{mol s}, 4.5 \text{ m}^3/\text{mol s}]$, rilevando un chiaro aumento di ϕ_C dovuto al maggior velocità di reazione che causa un necessario incremento di prodotto all'interno del circuito. È stata considerata anche la quantità n_C , definita come l'integrale sul tempo di ϕ_C moltiplicata per la sezione S del canale, che quantifica direttamente il numero di moli prodotte in 3 s di funzionamento del circuito (dopo il raggiungimento della stazionarietà di \mathbf{u}), la quale, come era atteso, aumenta come ϕ_C .

L'ultimo parametro considerato è la velocità in ingresso dei reagenti (sia nel circuito con che senza ostacolo), v_i , la quale è stata inizialmente variata all'interno di un intervallo che va da 0.001 m/s a 0.05 m/s, mostrando una diminuzione di ϕ_C dovuta al minor tempo di contatto tra i reagenti ed evidenziando come per $v_i \approx 0.02 \text{ m/s}$ si verifichi un'inversione di tendenza facente sì che l'ostacolo peggiori la resa invece che migliorarla. In un successivo aumento di velocità si è incrementato v_i fino al valore di 0.25 m/s, senza riscontrare cambiamenti degni di nota rispetto all'intervallo precedente. Infine, a titolo preliminare, sono stati studiati alcuni dei fenomeni generati da un incremento ancora maggiore della velocità di ingresso, con numeri di Reynolds di circa 800; è stato possibile visualizzare una drastica variazione della forma di \mathbf{u} , così come un netto aumento di ϕ_C e n_C per valori di v_i a partire da 4.2 m/s e 4.6 m/s rispettivamente per il caso con e senza ostacolo. Questi dati sembrano indicare una transizione verso un regime turbolento che contribuirebbe a migliorare il mescolamento delle specie chimiche; va comunque ricordato che ci si trova al limite della validità della simulazione, dunque non è remota la possibilità che questi risultati siano frutto di artifici numerici.



Riferimenti bibliografici

- [1] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Lowe, *Microreactors*, Wiley-VCH, 2000.
- [2] T.M. Squires and S.R. Quake, “Microfluidics: fluid physics at the nanoliter scale”, *Rev. Mod. Phys.*, 77 (2005) 977.
- [3] <http://www.openfoam.com/>
- [4] Nature Insight “Lab on a chip”, Volume 442, 27 July 2006.
- [5] G. Mistura, Seminario M5P, 6 marzo 2008.
- [6] B. Mosadegh et al. Next-generation integrated microfluidic circuits, *Lab Chip*, 11(17) (2011) 2813.
- [7] J.H. Yeon et al. In-vitro formation and characterization of a perfusable three-dimensional tubular capillary network in microfluidic devices, *LAB ON A CHIP*, 12(16) 2012 2815-2822.
- [8] I. Fortunati et al. Strategy for the improvement of mixing in microdevices, *Houille Blanche-Revue Internationale de L’Eau*, 4 (2011) 79-85; M. Torsello, *Relazione II anno Scuola di Dottorato in Scienze Molecolari 2014* e comunicazione privata.
- [9] F. Wilkinson, *Chemical kinetics and reaction mechanisms*, Van Nostrand Reinhold Co., 1980.
- [10] J.H. Ferziger, M. Peric, *Computational Methods for Fluid Dynamics*, Springer, 3rd Ed., 2001.
- [11] M. Kucharík et al. “Optimally-stable second-order accurate difference schemes for non-linear conservation laws in 3D”, *Applied Numerical Mathematics* 56 (2006) 589–607.
- [12] P.L. Roe Characteristic-based schemes for the Euler equations, *Ann. Rev. Fluid Mech.* 18 (1986) 337–365.
- [13] J. Douglas Jr. “Alternating Direction Methods for Three Space Variables” *Numerische Mathematik* 4 (1962) 41-63.
- [14] T.Y. Wang et al. “3-D Thermal-ADI: A linear-time chip level transient thermal simulator” *IEEE Trans. on CAD* 21(12) (2007) 325-334; T.Y. Wang and C.C.P. Chen, *IEEE Trans. Comput.-Aided Des.* 21 (2002) 1434.
- [15] J.H. Thomas “Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods”, *Texts in Applied Mathematics*, Vol. 22, Springer Verlag, NY, 1999.
- [16] http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/xprt/intro_diffusion.html