

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

**Simulazione fluidodinamica del
processo di formazione di schiuma
nelle bevande gassate**



Relatori

prof. Daniele Marchisio
prof. Antonio Buffo
dott. Giovanni Tronci

Candidato

Marco DI GASPARRO
matricola 263251

Dicembre 2020

*Ci sono soltanto due possibili
conclusioni: se il risultato conferma
le ipotesi, allora hai appena fatto
una misura; se il risultato è
contrario alle ipotesi, allora hai
fatto una scoperta*

Enrico Fermi

Indice

Elenco delle tabelle	7
Elenco delle figure	9
1 Introduzione	13
I Prima Parte	17
2 Meccanismi della formazione di schiuma	19
2.1 Nucleazione	19
2.1.1 Dimostrazione termodinamica	20
2.2 Formazione delle bolle	25
2.2.1 Formazione di bolle dovuto al desorbimento di gas in una soluzione sovrasatura	26
2.2.2 Formazione di bolle per cavitazione	32
2.2.3 Gas entrapment	32
2.2.4 Gas entrainment	34
2.3 Crescita delle bolle	35
2.4 Distacco delle bolle	36
3 Instabilità di una schiuma	37
3.1 Drainage	37
3.2 Disproporzionamento	39
3.3 Diffusione di gas	40
3.4 Coalescenza	40
4 Fluidodinamica computazionale	43
4.1 Metodi ai volumi finiti	43
4.1.1 Discretizzazione spaziale	46
4.1.2 Discretizzazione temporale	48

5	Modelli multifase	49
5.1	Classificazione sistemi multifase	49
5.2	Modellazione sistemi multifase	50
5.2.1	Metodi che risolvono direttamente le equazioni sull'interfaccia	50
5.2.2	Metodi mediati	51
5.2.3	Modello multifluido	54
5.2.4	Two-Fluid Model	54
5.2.5	Mixture Model	55
6	Design of Experiment	65
6.1	Breve storia del DoE	66
6.2	Principi base	66
6.3	Fasi di progettazione di un esperimento	67
6.3.1	Obbiettivi generale della campagna sperimentale	67
6.3.2	Modelli statistici	70
II	Seconda Parte	73
7	Descrizione test case	75
7.1	OpenFOAM	75
7.2	Struttura generale dei file in una simulazione OpenFOAM	76
7.3	Caso studio	78
7.3.1	Geometria	78
7.3.2	Condizioni iniziali e al contorno	79
7.3.3	Proprietà delle fasi	80
7.3.4	System directory	81
8	Risultati sull'innalzamento del livello di liquido	87
8.1	Modello implementato in OpenFOAM	87
8.2	Condizioni operative	88
8.2.1	Profili di pressione	89
8.2.2	Curve sperimentali di innalzamento del livello di liquido	91
8.3	Risultati modellistici dell'innalzamento del livello di liquido	91
8.4	Convalida delle curve sperimentali con il DoE	93
8.4.1	Impostazioni del DoE per eseguire l'ottimizzazione delle curve di livello	94
8.5	Intercambiabilità dei parametri del modello con le diverse condizioni operative	105
8.5.1	Confronti tra le due modalità di degasamento	105
8.5.2	Confronti tra diverse concentrazioni di CO ₂ e temperature	108
8.5.3	Andamento dell'altezza massima di liquido con parametri operativi	112

8.6	Influenza dei parametri K e γ	114
9	Risultati sulla formazione di schiuma	123
9.1	Modellazione della schiuma	123
9.1.1	Limiti sulla modellazione della schiuma	124
9.2	Risultati modellistici della formazione di schiuma	125
9.3	Andamento dell'altezza di schiuma al variare delle condizioni operative	138
10	Conclusioni	141
	Bibliografia	147
	Elenco dei simboli	153
A	Risultati modellistici sulla formazione di schiuma	159
B	Correlazione tra altezza massima di schiuma e C_f	167

Elenco delle tabelle

5.1	Valori dei coefficienti del modello della turbolenza $k - \epsilon$	64
7.1	Condizioni al contorno delle grandezze fisiche che descrivono il processo di degasamento delle bevande gasate.	79
7.2	Proprietà delle fasi per le simulazioni del degasamento della bottiglia.	80
7.3	Keyword utilizzate nel file <i>fvSchemes</i> per definire le categorie dei diversi termini matematici delle equazioni implementate nel codice OpenFOAM.	81
7.4	Schemi numerici per le simulazioni dell'innalzamento del livello e formazione di schiuma.	82
7.5	Schemi numerici per le equazioni discretizzate per le simulazioni del degasamento della bottiglia.	84
8.1	Valori di battente di liquido nel serbatoio di alimentazione utilizzati per la simulazione del degasamento della bottiglia.	89
8.2	Condizioni operative utilizzate per la simulazione del degasamento della bottiglia.	89
8.3	Definizione dei campi di variazione dei fattori per l'analisi del DoE.	94
8.4	Worksheet per il caso C1_T1_B1 in modalità NORMALE contenente l'ordine di esecuzione degli esperimenti eseguiti e le combinazioni casuali tra i due fattori.	95
8.5	Lista dei parametri modellistici K e γ per ogni condizione operativa di concentrazione di CO_2 , battente di liquido e temperatura per la modalità NORMALE.	97
8.6	Lista dei parametri modellistici K e γ per ogni condizione operativa di concentrazione di CO_2 , battente di liquido e temperatura per la modalità STRESSATA.	98
8.7	Valori medi dei parametri modellistici.	114
8.8	Valori dei parametri modellistici dei casi a battente di liquido B3 @ T2 in modalità STRESSATA con K costante e γ costante.	114
8.9	Valori dei coefficienti β_i dell'Eq. (8.2) che descrive l'influenza delle diverse condizioni operative sui parametri K e γ	117
8.10	Parametri modellistici medi delle Tab. 8.5 e Tab. 8.6 raccolti per battente di liquido B.	118

9.1	Valori del parametro C_f implementati nell'Eq. (9.1).	127
9.2	Risultati finali dei coefficienti $C_{f,opt}$ che descrivono la massima altezza di schiuma nelle condizioni NORMALI.	129
9.3	Risultati finali dei coefficienti $C_{f,opt}$ che descrivono la massima altezza di schiuma nelle condizioni STRESSATE.	130
B.1	Valori dei coefficienti dell'Eq. (9.1) che descrivono il massimo innalzamento di schiuma del secondo picco del grafico sperimentale in funzione del parametro C_f per ogni caso di concentrazione di CO_2 , temperatura e battente di liquido per la modalità NORMALE.	168
B.2	Valori dei coefficienti dell'Eq. (9.1) che descrivono il massimo innalzamento di schiuma del secondo picco del grafico sperimentale in funzione del parametro C_f per ogni caso di concentrazione di CO_2 , temperatura e battente di liquido per la modalità STRESSATA.	169

Elenco delle figure

2.1	Cambiamento dell'energia libera durante la formazione di bolle da fluidi supercritici [12].	22
2.2	Differenza dell'energia libera di nucleazione per nucleazione omogenea ed eterogenea [15].	23
2.3	Classificazione dei meccanismi di nucleazione [9].	24
2.4	Solubilità della CO ₂ in acqua al variare della pressione.	27
2.5	Ciclo di produzione delle bolle [5].	28
2.6	Le linee di flusso di liquido spingono le sostanze nella parte posteriore della bolla, creando un gradiente di tensione superficiale [4].	30
2.7	Velocità di risalita <i>vs</i> distanza percorsa dalle bolle a seconda della concentrazione di sostanze adsorbite [4].	31
2.8	Schema delle forze che agiscono su una bolla attaccata da una cavità (adattata da [20]).	32
2.9	Cavità di ampiezza 2β e fronte di liquido con un <i>advancing angle</i> θ (adattata da [22]).	33
2.10	Condizione per il gas entrapment nell'avanzamento unidirezionale di un liquido su un piano dove non si intrappola gas (a). Si forma una cavità di gas (b) [14].	34
2.11	Sviluppo di un cratere di aria sotto il pelo libero di acqua causato dal disturbo del getto [23].	35
3.1	Bordi di Plateau [8].	38
3.2	Assottigliamento del film di liquido tra due bolle adiacenti per effetto del drenaggio. Le frecce puntano verso valori elevati di tensione superficiale: le zone con bassa concentrazione di molecole adsorbite creano così dei gradienti [8].	39
3.3	Meccanismo dello <i>hydrophobic spreading</i> (a) e <i>spreading mechanism</i> (b) [26].	40
3.4	Condizione di <i>spreading</i>	41
4.1	Schemi di celle tridimensionali (a) e bidimensionali (b), con relativa nomenclatura [27].	45

5.1	Rappresentazione schematica dei metodi <i>interface-tracking</i> e <i>interface-capturing</i> utilizzati per determinare l'interfaccia nelle simulazioni di sistemi multifase. (a) Interface-tracking methods, (b) dettaglio di (a) vicino l'interfaccia, (c) Front Tracking (FT), (d) Level-Set (LS), Marker and Cell (MAC), (f) Volume of Fluid (VOF). [34]	52
5.2	Descrizione del campo di flusso con: approccio <i>Lagrangiano</i> (a); approccio <i>Euleriano</i> (b) [38].	53
6.1	Differenza tra l'approccio OVAT e DoE [46].	67
6.2	Distribuzione simmetrica degli esperimenti secondo l'approccio del DoE [46].	67
6.3	Rappresentazione della isosuperficie di risposta: esempio descritto (a), <i>contour plot</i> (b) [48].	68
6.4	Schema di un generico sistema con i fattori in ingresso e le risposte in uscita [51].	69
6.5	Schemi di diversi modelli statistici: (a) Full Factorial Design, (b) Fractional Factorial Design, (c) Composite designs [46].	71
6.6	Schemi di Composite Design: (a) <i>Central Composite Circumscribed</i> (CCC), (b) <i>Central Composite Inscribed</i> (CCI), (c) <i>Central Composite Face</i> (CCF) [54].	71
7.1	Struttura generale di OpenFOAM [55].	75
7.2	Struttura di una <i>case directory</i> [55].	77
7.3	Discretizzazione spaziale della griglia: completa (a), laterale (b), dall'alto (c).	78
8.1	Profili di pressione a confronto per il caso C1_T1.	90
8.2	Curve sperimentali di innalzamento del livello di liquido filtrate e mediate in ambiente Matlab.	92
8.3	Curve modellistiche di innalzamento del livello di liquido e del termine sorgente per il caso C1_T2 in modalità STRESSATA.	93
8.4	Confronto tra le curve sperimentali e quelle modellistiche per il caso C2_B2_T2.	94
8.5	Contour plot con le etichette dei valori di risposta del modello definiti nel worksheet per il caso C1_T1_B1 in modalità NORMALE.	96
8.6	Isosuperficie di risposta per il caso C1_T1_B1 in modalità NORMALE.	96
8.7	C1 in condizioni NORMALI.	99
8.8	C2 in condizioni NORMALI.	100
8.9	C3 in condizioni NORMALI.	101
8.10	C1 in condizioni STRESSATE.	102
8.11	C2 in condizioni STRESSATE.	103
8.12	C3 in condizioni STRESSATE.	104
8.13	Confronti tra caso STRESSATO originale e NORMALE ibrido.	106
8.14	Confronti tra caso NORMALE originale e STRESSATO ibrido.	107

8.15	Confronti tra i volumi di CO ₂ in condizioni STRESSATE @ B1, B2 di battente di liquido & T1.	109
8.16	Confronti tra le concentrazioni di CO ₂ in condizioni STRESSATE e a diverse temperature.	110
8.17	Confronti tra le diverse concentrazioni di CO ₂ con T1 e T2 @ B1 & condizioni STRESSATE.	111
8.18	Andamento dell'altezza massima di liquido in funzione del volume di CO ₂ e battente di liquido nelle condizioni NORMALI e STRESSATE.	113
8.19	Curve di innalzamento del livello di liquido e termine sorgente con i parametri modellistici originali, medi e con K e γ fissati per la modalità STRESSATA con B3 di battente di liquido @ T2.	115
8.20	Curve di innalzamento del livello di liquido e termine sorgente con i parametri modellistici originali, medi e con K e γ fissati per la modalità STRESSATA con B3 di battente di liquido @ T2.	116
8.21	Influenza del parametro γ sulla forma delle curve di innalzamento del livello di liquido.	117
8.22	Andamento del parametro K a portata, concentrazione di CO ₂ & temperature costanti per le modalità NORMALE e STRESSATA mantenendo costante il $\bar{\gamma}$	119
8.23	Andamento del parametro K in funzione della temperatura in condizioni di battente di liquido & volume di CO ₂ costanti, con $\bar{\gamma}$ fisso.	120
8.24	Curve di innalzamento del livello di liquido con i valori dei parametri modellistici medi da Tab. 8.10.	121
9.1	Confronto tra il profilo di pressione e della generazione di schiuma per il caso C1_T1 in modalità NORMALE.	125
9.2	Rappresentazione approssimata del profilo di schiuma dove sono evidenziati i contributi del riempimento (curva verde) e del degassamento (curva rossa).	125
9.3	Confronto tra le curve modellistiche con diverso coefficiente C_f e la curva sperimentale per il caso C1_B1_T1 in modalità NORMALE.	127
9.4	Ricerca del valore ottimale di C_f a cui corrisponde il massimo valore di altezza di schiuma del secondo picco il caso C1_B1_T1 in modalità NORMALE.	128
9.5	Confronto dei valori di altezza del secondo picco del profilo della schiuma per ogni condizione operative tra il caso NORMALE e STRESSATO.	131
9.6	Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C1 in condizioni NORMALI	132
9.7	Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C2 in condizioni NORMALI	133

9.8	Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C3 in condizioni NORMALI	134
9.9	Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C1 in condizioni STRESSATE	135
9.10	Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C2 in condizioni STRESSATE	136
9.11	Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C3 in condizioni STRESSATE	137
9.12	Andamento dell'altezza massima di schiuma del secondo picco in funzione del battente di liquido, concentrazione di CO_2 e temperatura per le condizioni NORMALI e STRESSATE	139
A.1	Curve di formazione di schiuma per il caso C1 in condizioni NORMALI	160
A.2	Curve di formazione di schiuma per il caso C2 in condizioni NORMALI	161
A.3	Curve di formazione di schiuma per il caso C3 in condizioni NORMALI	162
A.4	Curve di formazione di schiuma per il caso C1 in condizioni STRESSATE	163
A.5	Curve di formazione di schiuma per il caso C2 in condizioni STRESSATE	164
A.6	Curve di formazione di schiuma per il caso C3 in condizioni STRESSATE	165

Capitolo 1

Introduzione

Le bevande gasate, appartenenti alla categoria dei cosiddetti “alimenti aerati” i quali includono acqua, bibite gasate, birra, vini frizzanti e spumanti, possono essere classificate a seconda del metodo impiegato per gassare la bevanda stessa, ovvero fermentazione e carbonatazione naturale o artificiale. Mentre nella prima modalità l’effetto effervescente è dovuto all’azione dei lieviti i quali fermentano gli zuccheri in alcol sviluppando CO_2 , nella carbonatazione artificiale il gas viene introdotto ad altre pressioni direttamente nella bevanda; per quanto riguarda la carbonatazione naturale, un esempio è rappresentato dalle acque che sgorgano da sorgenti dove la concentrazione di CO_2 supera i 250 mg/L [1].

Nel corso dei millenni, il consumo delle bevande nelle loro diverse caratteristiche aveva come unico scopo quello di soddisfare il fabbisogno idrico del corpo: nell’antichità, infatti, la birra era ritenuta più sicura dell’acqua in quanto risultato di una fermentazione alcolica con l’aggiunta di alcune erbe aromatiche e miele che conferivano sapore gradevole; il luppolo verrà utilizzato solo durante il Medioevo per le sue proprietà batteriostatiche, mentre oggi ne viene fatto uso per conferire sapore amaro alla bevanda [2].

La nascita delle bevande gassate si fa risalire al 1693 quando il monaco benedettino Dom Perignon produsse il primo vino frizzante della storia, e al 1760, anno in cui Joseph Priestley creò per puro caso l’acqua frizzante artificiale, sospendendo una ciotola d’acqua al di sopra di una vasca da birra in un birrificio. Molti anni più tardi, il figlio di un farmacista di Manchester, di nome William Henry, comprese che la solubilità di un gas in un liquido dipendeva principalmente dalla pressione, stabilendone così l’omonima relazione (Eq. (2.13)). La produzione industriale di acqua gasata cominciò nel 1792 quando l’orologiaio svizzero Jacob Scheweppe migliorò il sistema ideato da Priestley, aumentando i volumi di CO_2 e raggiungendo così alti livelli di carbonatazione. Da qui in poi, l’industria delle bevande gassate si diffuse in tutto il mondo ed ogni produttore depositava un brevetto con una propria ricetta [2]. Negli Stati Uniti, nel 1880 il farmacista John Pemberton creò un liquido dal color caramello addizionato all’acqua gassata: la bevanda venne chiamata Coca Cola e

segnò l'inizio della multinazionale che produce una delle bevande più consumate al mondo [3].

L'aggiunta sia di dolcificanti, i quali permettevano di ottenere soft drink, che di aromi e coloranti, i quali conferivano invece sapore e colore accattivante provocò uno sviluppo nel consumo delle bevande gasate: ma un problema della produzione delle prime bevande fu la stabilità del prodotto confezionato, dal momento che l'elevata pressione esercitata dal gas sul tappo portava a frequenti rotture delle bottiglie in vetro durante sia il trasporto che il consumo (la plastica verrà utilizzata unicamente dopo la seconda metà del Novecento). Una soluzione innovativa fu rinvenuta da William Painter il quale infatti creò i tappi corona: questi garantivano tenuta, riciclo e facilità dell'apertura delle bottiglie, il che ovviamente gli permise di acquisire una diffusa popolarità. Il lato negativo del consumo di queste bevande emerge quando si tengono in considerazione gli aspetti salutistici: la ricchezza di zuccheri, coloranti, conservanti, acidificanti e anidride carbonica può condurre a casi sia di obesità e diabete, sia di carie dentali, e molti Paesi, di conseguenza, hanno deciso di concentrarsi su campagne di sensibilizzazione per la riduzione dei consumi tra le classi giovanili. Pertanto, le conseguenze sul mercato hanno spinto il settore del Food & Beverage verso l'uso di ingredienti naturali [2].

L'effervescenza, ossia la formazione continua di bolle a partire da cavità di gas preesistenti nel liquido con un indice di sovrasaturazione 3-5, definito come il rapporto tra la concentrazione di CO_2 e il suo valore di equilibrio, ha dunque portato al successo di molte bevande gasate, quali soft drink, spumanti, vini: il cambiamento di forma delle bolle di CO_2 e il loro trasporto sulla lingua determinano una percezione sensoriale al gusto, aumentando in primo luogo la sensazione di formicolio sulla lingua causata dalla conversione del gas in acido carbonico mediante l'enzima anidrasi carbonica, e favorendo in secondo luogo il rilascio di aromi, procurando nel complesso una gradevole sensazione [4, 5].

Durante il processo di imbottigliamento, tramite interventi sulle condizioni operative quali la velocità di riempimento, la temperatura, la pressione di riempimento e il profilo di depressurizzazione, si fa in modo che il corretto contenuto di CO_2 disciolta influenzi la stabilità e l'effervescenza delle bevande gasate secondo le proprie necessità. Nell'ultima fase di imbottigliamento, il degasaggio, si riduce la pressione di riempimento (e quindi della bottiglia) da valori di 5-6 bar fino a quella atmosferica: di conseguenza, i valori di sovrasaturazione, insieme alla presenza di altre molecole disciolte nel liquido, favoriscono la formazione di piccoli nuclei di bolle di gas. Da un punto di vista termodinamico, ciò si traduce in una riduzione della barriera energetica della nucleazione. Una volta che le bolle di gas si sono formate e distaccate dal sito di origine, raggiungono il pelo libero del liquido provocandone un innalzamento prima e formandone uno strato di schiuma proporzionale alla concentrazione di CO_2 [6].

Per quando riguarda l'industria alimentare, le sue principali sfide sono l'ottimizzazione dei processi e la riduzione sia delle emissioni sia dei consumi energetici: uno strumento molto efficace che consente di studiare e conoscere la dinamica di un processo è la fluidodinamica computazionale, la quale permette di ottenere il campo di moto, profilo di temperatura e qualsiasi altra grandezza desiderata mediante la modellazione di un sistema con opportune equazioni di bilancio (continuità, Navier-Stokes, calore, materia).

Nel seguente lavoro di tesi è stata modellata la fluidodinamica del processo di degasaggio di una bevanda gassata mediante l'uso del Diffusion Mixture Model, ideato da Manninen e Taivassalo [7], ed implementato in OpenFOAM. Il termine sorgente per descrivere la formazione di bolle è rappresentato da una relazione non lineare tra la sovrasaturazione S e due parametri modellistici incogniti, K e γ , mentre per la formazione di schiuma, è stata derivata una relazione empirica che lega in modo lineare lo sforzo esercitato dal gas in risalita dal bulk di liquido sull'interfaccia aria-liquido con la velocità di miscela attraverso una costante modellistica C_f .

Dal momento che non è stato possibile simulare in contemporanea l'innalzamento di livello e la formazione di schiuma (cosa che invece avviene nella realtà) per motivi di stabilità computazionale, si è suddiviso il lavoro in due parti.

La prima parte si occupa dello studio dell'innalzamento del livello di liquido con l'obiettivo di determinare la coppia parametrica (K e γ) che descrive l'innalzamento del livello di liquido a diverse condizioni operative, ossia portata di riempimento, temperatura e volumi di CO_2 . Non è stato però possibile effettuare il tracciamento della dinamica delle curve sperimentali poiché affette da errori: pertanto, il fine è stato quello di predire il massimo valore di altezza del liquido attraverso l'uso del DoE (Design of Experiment).

Nella seconda parte è stata studiata la formazione di schiuma, senza prevederne il collasso. Separando le due simulazioni, è risultato perciò impossibile catturare la dinamica delle curve sperimentali, perdendo informazioni relative alla formazione di schiuma derivanti dal fenomeno del *gas entrainment*. La strategia portata avanti è stata quella di determinare una relazione che lega la costante C_f con l'altezza massima di schiuma, per poter determinare quindi il parametro modellistico che fornisca il massimo valore di altezza sperimentale: questa procedura ha quindi confermato la natura predittiva del modello, nonostante approssimi la realtà.

Il lavoro di tesi si può dunque suddividere in due parti:

- nella prima parte verrà effettuata una descrizione teorica dei meccanismi di nucleazione delle bolle e di formazione della schiuma (Cap. 2-3), seguendo il lavoro di ricerca svolto da [8] per poi descrivere il metodo ai volumi finiti (Cap. 4) e i modelli multifase (Cap. 5) focalizzandosi sul Diffusion Mixture Model. Infine una panoramica sul DoE e i vari metodi statistici (Cap. 6);

- nella seconda parte, verranno descritte le condizioni iniziali ed al contorno, griglia di discretizzazione e schemi numerici adottati le simulazioni (Cap. 7). Infine, verranno riportati i risultati sull'innalzamento del livello di liquido (Cap. 8) e formazione di schiuma (Cap. 9).

Parte I
Prima Parte

Capitolo 2

Meccanismi della formazione di schiuma

La schiuma è un'emulsione di un gas, che costituisce la fase dispersa, in una fase liquida continua generalmente contenente una molecola solubile di tensioattivo [9]. La formazione di schiuma è conseguenza della formazione di gas in seno alla fase liquida continua. A sua volta il gas viene generato nel liquido, generalmente tramite nucleazione eterogenea, secondo le tre fasi:

- formazione di bolle;
- crescita delle bolle;
- distacco delle bolle.

Al fine di comprendere il meccanismo di formazione delle bolle, verrà introdotto il concetto di nucleazione, classificandone i diversi tipi.

2.1 Nucleazione

La nucleazione rappresenta il processo di formazione di una nuova fase. Questo gioca un ruolo molto importante in molti processi come ad esempio la cristallizzazione da fuso, la condensazione, e così via [10].

Il modello più semplice presente in letteratura è quello della *Classical Nucleation Theory* (CNT) che descrive la formazione di bolle da una soluzione sovrasatura da bolle con dimensione iniziale nulla, ossia non vi devono essere cavità gassose preesistenti nel sistema [11].

Alcune semplificazioni della CNT sono le seguenti [10]:

- i nuclei vengono descritti con le stesse proprietà macroscopiche (densità, struttura, composizione) della fase stabile;

- il nucleo ha forma sferica ed è separato dalla soluzione da un'interfaccia (nei sistemi liquido-vapore è piatta ed è nota come *capillary approximation*);
- i parametri termodinamici come la tensione superficiale rimangono costanti anche alle scale molecolari [8].

Secondo la CNT, una soluzione sovrasatura è termodinamicamente favorita per la formazione delle bolle ed in queste condizioni, il trasferimento delle molecole di gas disciolte nel liquido verso la fase gas riduce l'energia libera del sistema, ma al tempo stesso la aumenta per effetto della creazione di una nuova interfaccia. Questi due effetti, contrastanti, portano ad una riduzione dell'energia libera del sistema solo se la bolla viene generata con una dimensione superiore al valore critico [8].

2.1.1 Dimostrazione termodinamica

L'equazione di Kelvin consente di determinare il raggio di una bolla:

$$RT \ln \underbrace{\frac{P_{\text{CO}_2 0}}{P_{\text{eq}}(t)}}_{=S} = \tilde{V}_L \cdot \sigma_L \cdot \frac{2}{r_B}, \quad (2.1)$$

con:

- S grado di sovrasaturazione, espresso come il rapporto tra la pressione di gas (in questo caso CO_2) nelle condizioni iniziali ($P_{\text{CO}_2,0}$), rispetto a quella di equilibrio al tempo t ($P_{\text{eq}}(t)$).
- σ_L , la tensione superficiale del liquido, che rappresenta il lavoro reversibile da fornire all'interfaccia per aumentare l'area di un valore unitario.
- \tilde{V}_L è il volume molare di soluto disciolto nel liquido (zuccheri, acidi, ecc.).
- R è la costante universale dei gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).
- T è la temperatura assoluta in Kelvin.
- r_B è il raggio della bolla.

Il raggio critico della bolla è quindi:

$$r_c = \frac{2\sigma_L \tilde{V}_L}{RT \ln S}. \quad (2.2)$$

L'energia libera del sistema è costituita da due termini [12]:

$$\Delta G_{\text{tot}} = \Delta G_{\text{surf}} + \Delta G_{\text{bulk}}, \quad (2.3)$$

dove ΔG_{bulk} rappresenta la variazione di energia riferita al volume, mentre ΔG_{surf} fa riferimento all'energia libera necessaria per la creazione di una nuova interfaccia gas-liquido:

$$\Delta G_{\text{bulk}} = -V_{\text{B}}\Delta G_{\text{V}} = -\frac{4}{3}\pi r_{\text{B}}^3\Delta G_{\text{V}}, \quad (2.4)$$

$$\Delta G_{\text{surf}} = A_{\text{B}}\Delta G_{\text{S}} = 4\pi r_{\text{B}}^2\sigma_{\text{L}}. \quad (2.5)$$

Mettendo tutto insieme:

$$\Delta G_{\text{tot}} = 4\pi r_{\text{B}}^2\sigma_{\text{L}} - \frac{4}{3}\pi r_{\text{B}}^3\Delta G_{\text{V}}. \quad (2.6)$$

Valutando la derivata di ΔG_{tot} rispetto ad r e ponendola uguale a zero, siamo in grado di calcolare il valore di r_{c} . A questo punto è possibile valutare il ΔG_{tot} per $r = r_{\text{c}}$, ottenendo:

$$\Delta G_{\text{c}} = \frac{4}{3}\pi\sigma_{\text{L}}r_{\text{c}}, \quad (2.7)$$

da cui, sostituendo l'Eq. (2.2) nell'Eq. (2.7) otteniamo:

$$\Delta G_{\text{c}} = \frac{16}{3}\pi\frac{\tilde{V}_{\text{L}}^2\sigma_{\text{L}}^3}{(RT\ln S)^2}. \quad (2.8)$$

Come si può osservare nella Fig. 2.1, se la dimensione r è **maggiore** di quella critica r_{c} , allora i nuclei cresceranno spontaneamente per formare bolle; viceversa, le bolle non si formeranno in quanto il sistema non riesce a superare la barriera energetica. In queste condizioni, il gas è come se venisse riassorbito dalla soluzione e le bolle scompaiono a meno di fluttuazioni locali di energia che rendano il processo spontaneo [8].

I nuclei aventi la dimensione critica sono in condizioni di equilibrio metastabile con il liquido e l'aggiunta di altre molecole riduce l'energia libera del sistema. La velocità di nucleazione può essere espressa in una forma simile alla legge di Arrhenius:

$$J = A \exp\left\{-\frac{\Delta G_{\text{c}}}{k_{\text{B}}T}\right\}, \quad (2.9)$$

dove:

- k_{B} è la costante di Boltzmann $1.3806 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
- T è la temperatura assoluta in Kelvin.
- A è un fattore pre-esponenziale che determina la cinetica di nucleazione.

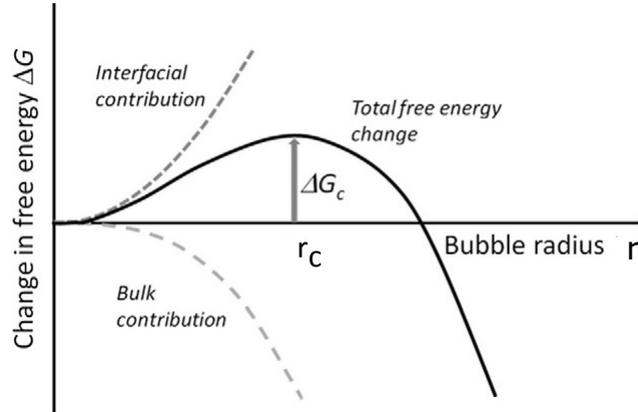


Figura 2.1: Cambiamento dell'energia libera durante la formazione di bolle da fluidi supercritici [12].

Il fattore pre-esponenziale è dato dal prodotto dei seguenti termini:

$$A = \omega \cdot Z \cdot C_c, \quad (2.10)$$

con:

- Z è il coefficiente di Zeldovich che tiene conto della non condizione di equilibrio introdotta nelle ipotesi.
- C_c è la concentrazione delle bolle aventi la dimensione critica.
- ω è la frequenza di collisione delle bolle e viene determinata dalla teoria cinetica dei gas.

Sostituendo l'Eq. (2.8) nell'Eq. (2.9), otteniamo:

$$J = A \exp \left\{ -\frac{16}{3} \pi \frac{\tilde{V}_L^2 \sigma_L^3}{(RT \ln S)^2} \right\}. \quad (2.11)$$

Classificazione dei diversi tipi di nucleazione

La teoria di nucleazione classica rappresenta uno strumento termodinamico molto semplice in grado di descrivere il fenomeno della nucleazione e di predirne gli aspetti cinetici attraverso la velocità di nucleazione delle bolle (Eq. (2.11)) [8].

Sono stati identificati quattro diversi tipi di meccanismi di nucleazione delle bolle [13, 14]:

- **Tipo I:** *nucleazione omogenea classica*, dove le bolle crescono spontaneamente nel bulk del liquido. Questo meccanismo richiede un'elevata energia per la formazione di una nuova interfaccia gas-liquido e la necessità di avere un numero molto grande di molecole di gas vicine tra loro. Infatti è stato dimostrato che sono necessari valori di sovrasaturazione superiore a 100 per formare le bolle. Pertanto, soft drinks e spumanti che hanno valori molto più piccoli di sovrasaturazione (2-5) formeranno bolle secondo altri meccanismi di nucleazione, sia quando versate in un bicchiere che durante le fasi di degasaggio.
- **Tipo II:** *nucleazione eterogenea classica*. Questo meccanismo considera che la nuova interfaccia si venga a creare in piccole cavità a causa della presenza delle impurità sul solido. I valori di sovrasaturazione sono simili a quella di **Tipo I**. Esiste una relazione tra l'energia libera critica del sistema in condizioni omogenee ed eterogenee:

$$\Delta G_c^{\text{het}} = f(\vartheta)\Delta G_c^{\text{hom}}, \quad (2.12)$$

con $f(\theta)$ una funzione degli angoli di contatto tra la superficie solida e la bolla, che può assumere valori tra 0 ed 1. Questo riduce il valore della barriera energetica che i nuclei di gas devono oltrepassare per formare una bolla, risultando quindi in un processo più favorito rispetto a quella omogenea.

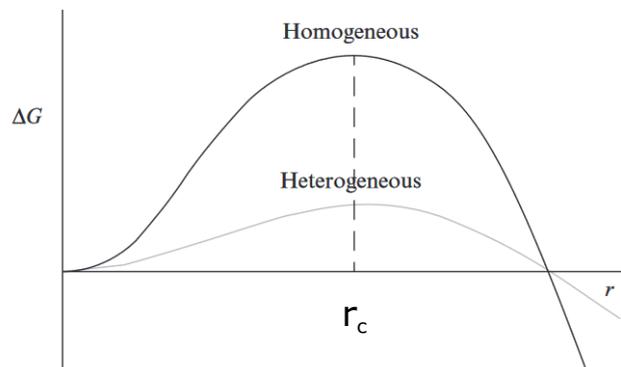


Figura 2.2: Differenza dell'energia libera di nucleazione per nucleazione omogenea ed eterogenea [15].

- **Tipo III:** *nucleazione pseudo-classica*, che include sia la nucleazione omogenea che eterogenea nelle cavità di gas pre-esistenti sulla superficie del contenitore, delle particelle sospese e microbolle metastabili presenti nel bulk della soluzione. Quando il sistema è nelle condizioni di sovrasaturazione, il raggio di curvatura di ogni menisco è minore del raggio critico determinato secondo l'appoggio

classico, ed il valore limite di sovrasaturazione per formare bolle è molto più basso dei precedenti meccanismi per via delle fluttuazioni. Se questo avviene in una cavità fissa sulla superficie del contenitore, potrebbe seguire la nucleazione non classica (**Tipo IV**), mentre se avviene in cavità nel bulk, allora questa non si realizza in quanto la crescita delle bolle porta a far salire il sito di nucleazione verso la superficie del liquido.

- **Tipo IV**: *nucleazione non classica*, in quanto non è richiesto superare alcuna barriera energetica di nucleazione. Questo tipo di nucleazione avviene in cavità di gas preesistenti nella superficie del contenitore o in un punto del bulk, seguendo la nucleazione di **Tipo II** o **III**. Le cavità di gas preesistenti hanno menischi con raggio di curvatura maggiore di quello critico e rappresentano una sorgente stabile per la nucleazione di bolle. Man mano che l'indice di sovrasaturazione diminuisce, il raggio critico di nucleazione tende al raggio della cavità, interrompendo quindi la formazione di bolle. Questo tipo di nucleazione è responsabile della generazione di bolle in bevande gasate, anche dopo aver aperto la bottiglia da molto tempo o versata nel bicchiere.

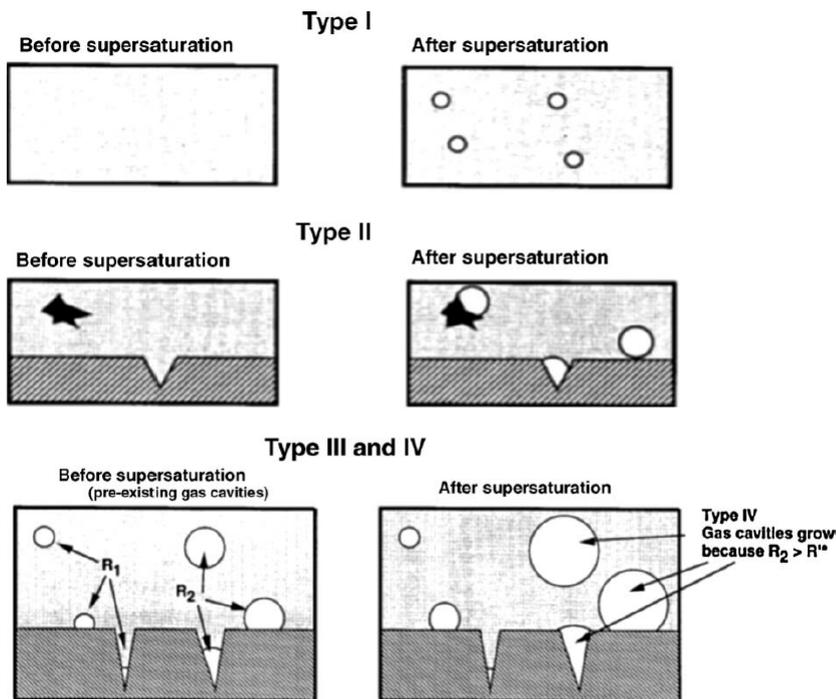


Figura 2.3: Classificazione dei meccanismi di nucleazione [9].

Si può osservare come la presenza di un solido nella nucleazione di **Tipo II** svolga un effetto analogo a quello di un catalizzatore, in quanto riduce l'energia di

interfaccia tra liquido e solido (rispetto a quella gas-liquido) ed il numero di molecole richieste per avere una certa dimensione. Una cosa molto sorprendente è che se si immerge in acqua una superficie idrofoba senza difetti, è richiesto un valore di indice di sovrasaturazione oltre 100, nonostante la variazione di energia libera sia rimasta invariata. Sebbene la nucleazione classica di **Tipo I** e **Tipo II** aiuti a comprendere il fenomeno, rimane di difficile realizzazione pratica, in quanto il modello CNT deriva da estrapolazione di parametri termodinamici, quali ad esempio la tensione superficiale considerata costante alle scale molecolari, in aggiunta al fatto che i sistemi di interesse non si trovano in condizioni di equilibrio termodinamico [14].

2.2 Formazione delle bolle

Il processo di imbottigliamento di una bevanda gasata è costituito da tre fasi: pressurizzazione della bottiglia, riempimento e degasaggio.

Nella fase di pressurizzazione, si collega la bottiglia alla valvola di riempimento ancora chiusa, e tramite una valvola multivie si equalizza la pressione interna con quella del serbatoio di alimentazione, sostituendo l'aria della bottiglia con CO_2 .

Successivamente si procede con il riempimento della bevanda attraverso l'utilizzo di una valvola di tipo swirl che conferendo una componente di moto tangenziale al liquido, fa sì che esso scenda per gravità lungo le pareti rimanendovi adeso ed intrappolando meno gas.

Al termine del riempimento, vi è una breve fase di riposo dove le bolle di gas intrappolate durante il flusso di liquido (per il fenomeno del *gas entrainment*) migrano verso l'alto ed infine, con l'ultima fase di depressurizzazione, si riduce la pressione interna alla bottiglia al valore atmosferico seguendo un preciso profilo di pressione impostato nella macchina riempitrice.

In quest'ultima fase, sono stati individuati quattro possibili meccanismi di formazione di bolle [8]:

- raggiunta di uno stato di sovrasaturazione a seguito della decompressione, con conseguente desorbimento del gas disciolto nel liquido;
- sviluppo di cavità all'interno del liquido contenuto nella bottiglia dovuto al campo di flusso sviluppato durante il riempimento;
- intrappolamento di sacche di gas lungo le discontinuità della bottiglia durante il flusso di liquido lungo le pareti (*gas entrapment*);
- trascinamento delle bolle sotto il pelo libero del liquido causato dall'impatto del getto di liquido durante il riempimento (*gas entrainment*).

2.2.1 Formazione di bolle dovuto al desorbimento di gas in una soluzione sovrasatura

La solubilità di un gas nelle bevande gasate viene descritta dalla *legge di Henry*:

$$P_{\text{eq}} = H(T) \cdot C_{\text{eq}}, \quad (2.13)$$

dove P_{eq} è la pressione parziale di equilibrio della fase gassosa, C_{eq} è la concentrazione di CO_2 all'equilibrio con il liquido, e $H(T)$ la costante di Henry che dipende dalla temperatura e della natura del soluto e solvente.

La costante di Henry che descrive la solubilità della CO_2 in acqua può essere espressa secondo l'Eq. (2.14) [16]:

$$k_{\text{H}}(T) = \frac{1}{H(T)} = k_{298} \exp \left[-\frac{\Delta H_{\text{diss}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right], \quad (2.14)$$

dove:

- $k_{298} \approx 1.49 \text{ g L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, la costante di Henry della CO_2 in acqua a 298 K (25°C);
- $\Delta H_{\text{diss}} \approx -19.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, l'entalpia di dissoluzione della CO_2 in acqua;
- R è la costante universale dei gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Sostituendo l'Eq. (2.14) in Eq. (2.13), è possibile ricavare la concentrazione di CO_2 in funzione della temperatura ad una certa pressione parziale di CO_2 : i risultati sono riportati in Fig. 2.4, dove le curve di solubilità hanno un andamento decrescente all'aumentare della temperatura. Infatti, un gas è solubile in un liquido nelle condizioni di alta pressione e bassa temperatura in quanto le molecole di gas muovendosi meno velocemente, favoriscono quindi l'assorbimento nel liquido.

Quando la concentrazione del gas C è pari alla solubilità del gas, allora la soluzione si dice *satura* e il sistema si trova in condizioni di perfetto equilibrio (C_{eq}), dove il flusso netto del gas da e verso la soluzione è nullo.

Se la concentrazione di gas disciolto supera il valore di equilibrio, il sistema entra in condizioni di *sovrasaturazione* che si realizza attraverso l'aumento della temperatura del sistema o con la riduzione della pressione. Quest'ultimo caso si verifica nel processo di imbottigliamento delle bevande gasate, dove la temperatura viene mantenuta costante [8]: dalla Fig. 2.4 si passa da pressioni di 6 bar fino a quella atmosferica.

Dal momento che la sovrasaturazione cambia nel tempo per effetto della variazione della pressione nelle varie fasi di imbottigliamento, si può definire un *grado di sovrasaturazione* S come il rapporto tra la concentrazione di CO_2 alle condizioni iniziali ($C_{\text{CO}_2,0}$) rispetto a quella dell'istante di tempo t ($C_{\text{eq}}(t)$):

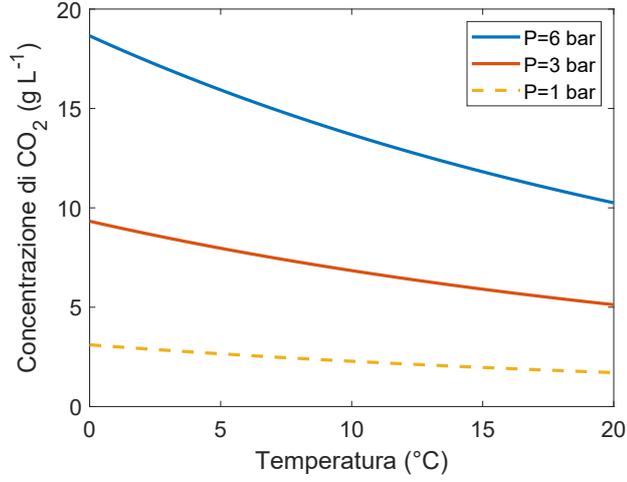


Figura 2.4: Solubilità della CO₂ in acqua al variare della pressione.

$$S = \frac{C_{\text{CO}_2,0}}{C_{\text{eq}}(t)}. \quad (2.15)$$

Ricordando la definizione della legge di Henry espressa dall'Eq. (2.13), possiamo ricavare la concentrazione:

$$C_{\text{CO}_2,0} = \frac{P_{\text{CO}_2,0}}{H}, \quad (2.16)$$

$$C_{\text{CO}_2}(t) = \frac{P_{\text{CO}_2}(t)}{H}. \quad (2.17)$$

Sostituendo l'Eq. (2.16) e l'Eq. (2.17) nell'Eq. (2.15), si ottiene l'indice di sovrasaturazione espresso come rapporto tra pressioni:

$$S = \frac{P_{\text{CO}_2,0}}{P_{\text{eq}}(t)}. \quad (2.18)$$

Il gas in eccesso viene espulso sotto forma di bolle che possono essere generate secondo uno dei meccanismi che verranno descritti nei prossimi paragrafi.

Formazione di bolle da cavità di gas preesistenti

Una soluzione con indice di sovrasaturazione inferiore a 10 formerà delle bolle secondo la nucleazione di **Tipo III** e **IV** (Sez. 2.1.1), dove vi sono delle cavità preesistenti aventi dimensione dell'ordine dei micrometri. Queste cavità vennero scoperte da Harvey nel 1940, chiamandole appunto *nuclei di Harvey*, che consistono infatti in delle microbolle in uno stato metastabile presenti sulla superficie del

recipiente o su particelle solide, aventi un raggio di curvatura maggiore di quello critico [8, 14]. Egli dimostrò che se metteva in agitazione un liquido in un recipiente mediante un'asta, più questa era ricoperta di particelle idrofobe (sporco) e maggiore era la generazione di bolle.

Infatti, i micronuclei stabili sono soltanto quelli generati da cavità coniche presenti su superfici idrofobe in quanto l'angolo di contatto promuove l'esistenza di cavità gassose con pressioni inferiori a quelle dell'ambiente circostante [8].

Il ruolo della nucleazione di Tipo IV nelle bevande gasate

La formazione di bolle nelle bevande gasate è dovuta principalmente alla nucleazione di **Tipo IV**, dove queste vengono generate da un'interfaccia gas-liquido intrappolata su una cavità presente su una parete. A seguito del distacco, la bolla assume una forma di collo allungato che va a rompersi per rilasciare la bolla e creare una nuova interfaccia gas-liquido dove ne avverrà la crescita [9].

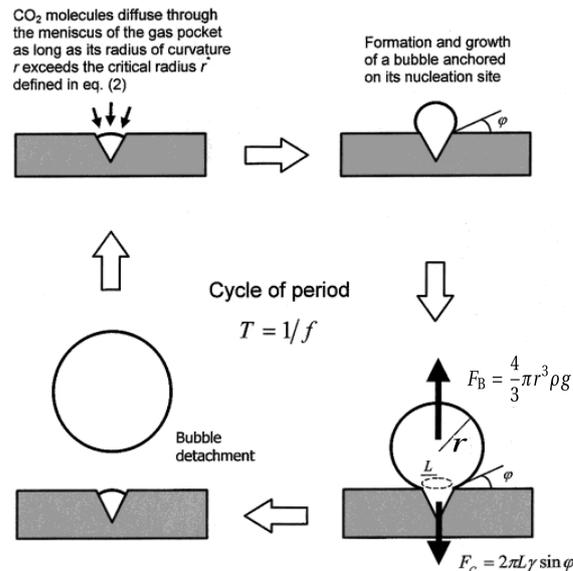


Figura 2.5: Ciclo di produzione delle bolle [5].

La crescita delle bolle sarà guidata da un gradiente di concentrazione delle sostanze disciolte nel liquido oppure mediante azione combinata convezione-diffusione [8]. Quando si versa una soluzione sovrasatura in un bicchiere, le bolle si formano in alcuni punti specifici e possono dar luogo a due diversi tipi di effervescenza [5, 9]:

- **effervescenza naturale** derivante dalla CO₂ aggiunta nelle bevande gasate o sviluppata dalla fermentazione alcolica per birre e spumanti. I siti di nucleazione delle bolle sono localizzati sulle fibre di cellulosa che sono rilasciate panno durante il processo di asciugatura oppure da particelle sospese in aria che aderiscono sulla superficie di vetro attraverso attrazione elettrostatica.

- **effervescenza artificiale**, che fa riferimento alla formazione di bolle di gas dalle imperfezioni presenti sul vetro del bicchiere che sono state aggiunte volontariamente dall'artigiano. La generazione di questo tipo di bolle diminuisce nel tempo per effetto del continuo desorbimento delle molecole di CO_2 dalla soluzione sovrasatura.

La nucleazione di **Tipo IV** non sarà presa in considerazione nel seguente lavoro, sebbene sia presente nel processo di imbottigliamento delle bevande gasate dove le fasi di riempimento e decompressione avvengono con salti di pressione molto diversi dal semplice versamento di uno spumante in un bicchiere.

Parametri rilevanti nella formazione di bolle dal desorbimento di gas

Sono stati individuati quattro principali fattori della formazione di bolle in soluzioni liquide sovrasature [8]:

1. modalità di decompressione;
2. proprietà delle superfici solide immerse nella soluzione;
3. composizione chimica del fluido;
4. campo di flusso della fase liquida.

Modalità di decompressione Sono stati condotti studi sull'effetto di decompressione nel sangue di essere viventi [17] ed hanno dimostrato che le bolle si formano velocemente se:

- a parità di velocità di decompressione, si aumenta il salto di pressione;
- a parità di salto di pressione, si riduce il tempo di degasaggio;

Proprietà delle superfici solide immerse nella soluzione Sono stati condotti studi scientifici riguardo l'influenza dei vari tipi di superficie sulla formazione di bolle in acqua addizionata di CO_2 [18], ed è stato dimostrato che l'effetto principale del distacco di bolle dalla superficie si aveva su superfici molto rugose e in corrispondenza delle abrasioni, in quanto il diametro di contatto (che rappresenta l'area di interfaccia bolle-soluzione), trovandosi tra le abrasioni, fornisce un'insufficiente forza laterale per la crescita delle bolle, favorendo l'espansione dell'interfaccia stessa.

Composizione chimica del fluido Alcune sostanze, quali la CO_2 , zuccheri, conservanti, acidi, aromi, alcol, caffeina, giocano un ruolo importante nella cinetica della nucleazione delle bolle [8].

Negli spumanti, maggiore è la concentrazione di CO_2 , più alta sarà la colonna di schiuma che viene a formarsi [6]. Le altre sostanze quali proteine, alcol, conservanti sono molecole complesse costituite da una coda idrofoba ed una testa idrofila, ed in soluzione tendono ad accumularsi in corrispondenza dell'interfaccia aria-liquido, riducendo la tensione superficiale all'aumentare della loro concentrazione. Questo fenomeno prende il nome di *adsorbimento*.

Infatti, uno dei motivi per cui la birra forma più schiuma rispetto allo Champagne è rappresentato dall'elevata quantità di proteine che adsorbendosi sull'interfaccia delle bolle, aumentano il coefficiente di resistenza aerodinamica (C_D) per via della risalita delle bolle. Le sostanze si accumulano nella parte posteriore delle bolle e creano un gradiente di tensione superficiale $\nabla\sigma$ attorno all'interfaccia modificandone le condizioni limiti idrodinamiche per l'insorgenza dell'effetto Marangoni [4]. Questo, come è possibile apprezzare nella Fig. 2.7, riduce la velocità di risalita delle bolle man mano che aumenta la concentrazione delle sostanze adsorbite sull'interfaccia, rendendole rigide.

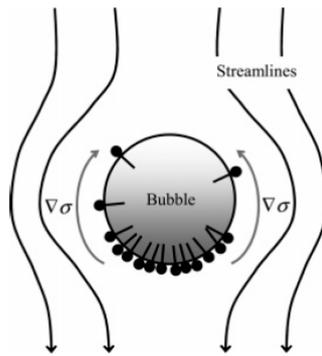


Figura 2.6: Le linee di flusso di liquido spingono le sostanze nella parte posteriore della bolla, creando un gradiente di tensione superficiale [4].

Allo stesso tempo, l'aumento dell'area superficiale della bolla dovuto alla sua crescita, esercita un'azione autopulente delle sostanze adsorbite sulla sua superficie, rendendo le bolle più fluide e quindi più veloci: per questo motivo le bollicine dello Champagne mostrano una velocità di risalita maggiore rispetto a quelle della birra [4].

Inoltre, è stato scoperto che la presenza di benzoato di potassio ed aspartame, sostanze presenti nella formulazione dei soft drinks commerciali, riduca il valore di tensione superficiale, e quindi del lavoro da compiere per la formazione delle bolle [19]. Infine, la presenza di altri composti organici ed inorganici modifica la solubilità della CO_2 in quanto cambiano le forze di interazione tra le molecole di liquido e di gas, influenzando così il valore della costante di Henry [8].

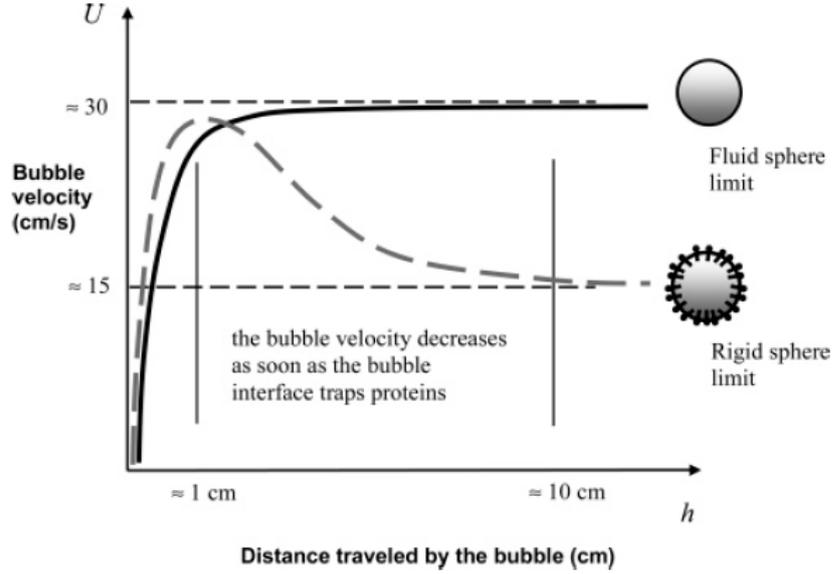


Figura 2.7: Velocità di risalita *vs* distanza percorsa dalle bolle a seconda della concentrazione di sostanze adsorbite [4].

Campo di flusso della fase liquida Durante il versamento di una bevanda gasata in un bicchiere, il flusso del liquido causa un rapido distacco delle bolle dalle cavità facendo sì che rimangano piccole.

Il distacco della bolla dipende dall'equazione di bilancio degli sforzi di taglio e tensione superficiale [20]:

$$\frac{4}{3}\pi r_B^3 \Delta\rho g = 2\pi L \sigma_{\text{dyn}} \sin(\vartheta), \quad (2.19)$$

dove $\Delta\rho$ è la differenza di densità tra la fase liquida e gassosa, r_B è il raggio della bolla, L è la lunghezza della cavità, σ_{dyn} è la tensione superficiale dinamica relativa all'espansione della superficie della bolla e ϑ è l'angolo di contatto apparente tra la fase liquida e solida. Quando le forze di galleggiamento prevalgono sul quelle adesive (componente verticale della tensione superficiale della bolla), la velocità di crescita delle bolle aumenta, facendole distaccare dalle cavità.

Questo aspetto è stato dimostrato da [21] attraverso analisi fotografiche: hanno visto che vi è una certa distribuzione della velocità di risalita delle bolle, diversamente da quanto previsto dalla legge di Stokes, e come questa sia influenzata sia dal bilancio di forze (trascinamento e di galleggiamento) che dal movimento di liquido.

Il contributo degli sforzi di taglio nell'equazione di bilancio delle bolle [20] che si converte in energia libera di superficie riduce il termine dell'Eq. (2.5), aumentando così la velocità di nucleazione riportata nell'Eq. (2.11) [8].

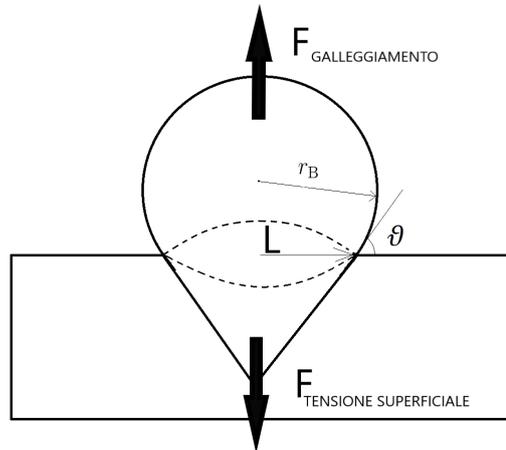


Figura 2.8: Schema delle forze che agiscono su una bolla attaccata da una cavità (adattata da [20]).

2.2.2 Formazione di bolle per cavitazione

Le bolle possono formarsi in un liquido quando viene posto in movimento come ad esempio in un reattore agitato. Inoltre, le bolle di questo tipo possono formarsi anche da eliche marine, nel tubo di Venturi (in corrispondenza della regione di restrizione) e dall'applicazione di onde ad ultrasuoni [8]. La cavitazione è il fenomeno della formazione di bolle di vapore all'interno di un fluido che implodono per via dell'abbassamento della pressione che raggiunge la tensione di vapore del liquido alla data temperatura di esercizio. In questo modo, si ha una sorta di equilibrio dinamico tra le due fasi dove la fase vapore condensa mentre quella liquida evapora.

In ambito industriale è un problema che riguarda il movimento dei fluidi nelle pompe e nelle turbine. Nel caso in questione, come già osservato nella Sez. 2.2.1, i nuclei cavitati sono costituiti da microbolle aventi un diametro nell'ordine dei micrometri ed una certa forma geometrica tale da rimanere stabili nel tempo [8]: questi possono rimanere sospesi in soluzione, aderire ad una superficie solida oppure essere trascinati dal fluido in movimento.

2.2.3 Gas entrapment

La nucleazione di **Tipo III** e **IV** è responsabile della formazione di bolle nelle bevande gasate poiché prevedono l'esistenza di cavità preesistenti di gas sulla superficie del contenitore (Sez. 2.1.1). In particolare, durante la fase del riempimento, il liquido scende lungo le pareti che non sono lisce (ossia senza difetti dal punto di vista molecolare) ed in corrispondenza delle imperfezioni si creano delle sacche di gas.

Il fenomeno del gas entrapment causato dall'avanzamento di un liquido su una superficie solida venne individuato da [22], dove è stato studiato l'avanzamento del fronte di liquido su una superficie piana indefinita lungo una sola direzione, con un *advancing angle* θ ed una cavità di ampiezza 2β .

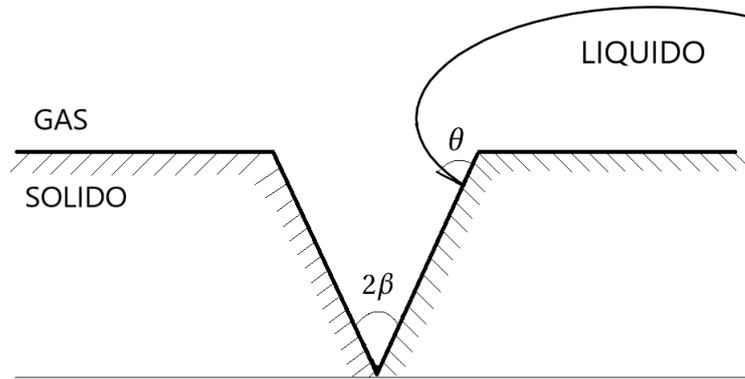


Figura 2.9: Cavità di ampiezza 2β e fronte di liquido con un *advancing angle* θ (adattata da [22]).

Considerando che le pareti della cavità siano lisce (in modo da non avere fenomeni di isteresi), la condizione di avanzamento del liquido nella cavità è rappresentata dalla seguente disuguaglianza:

$$\theta > 2\beta. \quad (2.20)$$

In questo modo, l'angolo di avanzamento del liquido riesce a oltrepassare la cavità senza dovervi entrare.

Inoltre, un'altra disuguaglianza da considerare è la seguente:

$$\theta > 180^\circ - 2\beta. \quad (2.21)$$

Questa implica che non si intrappola gas nella cavità se il liquido bagna perfettamente la superficie del solido ($\theta = 0^\circ$).

Sono stati individuati quattro possibili scenari a seconda dei valori assunti dai due angoli:

- **scenario 1:** si rispetta solo la condizione (2.20) ma non la condizione (2.21). Il liquido bagna solo parzialmente il solido ($\theta > 90^\circ$) e la cavità è poco profonda ($\beta < 45^\circ$). Questo si traduce in *gas entrapment* anche se la cavità si riempie di liquido. È lo scenario che porta ad un maggior numero di siti di nucleazione.
- **scenario 2:** si rispetta solo la condizione (2.21) ma non la condizione (2.20). È l'opposto dello scenario precedente: il liquido bagna perfettamente la superficie

solida ($\theta \ll 90^\circ$) e la cavità è profonda ($\beta \rightarrow 0$). In questo modo si ottengono meno siti di nucleazione (*liquid entrapment*).

- **scenario 3:** si rispettano entrambe le condizioni (2.20) e (2.21). La cavità è profonda e parzialmente bagnata e si può avere sia *gas* che *liquid entrapment*.
- **scenario 4:** non si rispetta alcuna condizione (2.20) e (2.21) e il fenomeno dell'*entrapment* non è possibile in quanto il liquido bagna perfettamente le cavità poco profonde.

Infine, occorre considerare la stabilità del sito attivo quando si forma la bolla. Quando la cavità intrappola un nucleo, il gas lasciato indietro nella cavità viene ridotto in volume a seguito della formazione continua di nuove bolle. Una volta che la bolla si distacca dalla cavità, il liquido penetra in essa per effetto dell'attrazione capillare, portando al rilascio di altro gas presente originariamente nella cavità. Il liquido smette di entrare nella cavità quando la pressione capillare è bilanciata dalla pressione di saturazione di gas nel liquido. Questo fenomeno avviene nelle operazioni di lavaggio con detergenti quando si deve rimuovere la fase liquida [23].

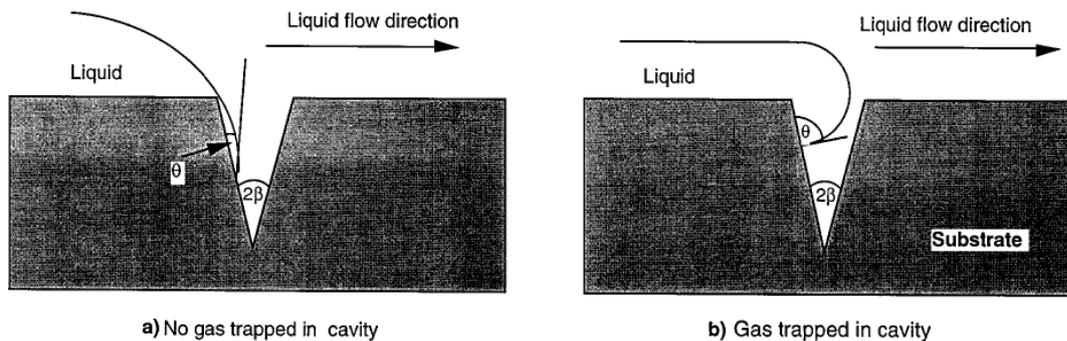


Figura 2.10: Condizione per il gas entrapment nell'avanzamento unidirezionale di un liquido su un piano dove non si intrappola gas (a). Si forma una cavità di gas (b) [14].

2.2.4 Gas entrainment

La caduta di una corrente liquida su una superficie costituita da liquido della stessa natura o meno è seguita dallo sviluppo di bolle d'aria. In natura il fenomeno avviene nelle cascate oppure quando si versa un liquido in un contenitore, ma è molto presente in gran parte dei processi industriali che vanno dall'ambito cosmetico ad alimentare e farmaceutico. Le bolle d'aria intrappolate durante l'operazione di riempimento di fluidi con ugelli immersi potrebbero evacuare immediatamente o rimanere per lungo tempo intrappolate nel fluido, a seconda della dimensione

delle bolle e delle proprietà reologiche del fluido [24]. È stato osservato che questo fenomeno dipenda principalmente dalla presenza di disturbi nel getto del liquido dovuti alle dimensioni ed alla forma dell'ugello che genera turbolenza [23].

Nella Fig. 2.11 viene mostrata la sequenza di immagini che descrivono la formazione di bolle sotto il pelo libero di un liquido dovuta ad un getto cilindrico di liquido.

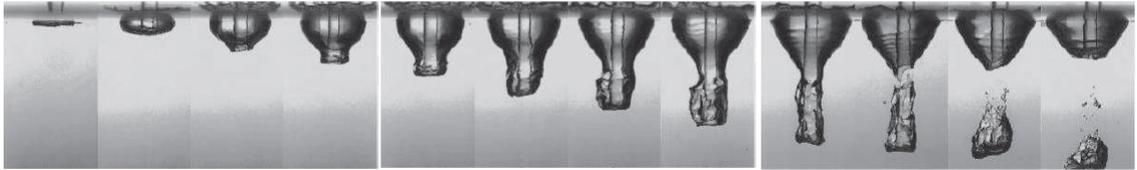


Figura 2.11: Sviluppo di un cratere di aria sotto il pelo libero di acqua causato dal disturbo del getto [23].

La cavità raffigurata è costituita da due parti: una depressione superiore ampia e poco profonda, ed una inferiore che si estende sotto quella superiore [23].

La cavità inferiore si espande a seguito della conversione dell'energia cinetica del getto in energia potenziale. Il getto penetra in profondità fino ad una certa quota dove la pressione idrostatica bilancia la velocità esterna impartita all'inizio sulle pareti del cratere. Si ottiene quindi un collo in fondo al cratere che successivamente collassa, distaccandosi; la parte inferiore distaccata prosegue verso il basso finché anch'essa non collassa in tante piccole bolle, mentre quella superiore tende a ritirarsi verso la superficie [8].

2.3 Crescita delle bolle

Una volta avvenuta la nucleazione, le bolle crescono fino a distaccarsi. La velocità di crescita è influenzata da molti fattori, quali ad esempio la tensione superficiale, la viscosità e la velocità di diffusione molecolare all'interfaccia delle bolle, quest'ultimo rappresenta il fenomeno che governa la crescita finale [14].

La dimensione delle bolle dipende dalla grado e dalla natura delle abrasioni presenti sulla superficie solida e quindi non può essere correlato con la velocità di cavitazione delle stesse (come osservato da [22] nella Sez. 2.2.3) [18].

2.4 Distacco delle bolle

Per prevedere il distacco delle bolle, occorre considerare il seguente bilancio di forze [9]:

$$F_D + F_S = F_I + F_P + F_B, \quad (2.22)$$

dove :

- F_D rappresenta il termine di attrito, dovuto alla crescita delle bolle, con liquido circostante;
- F_S rappresenta la tensione superficiale;
- F_I le forze inerziali;
- F_P le forze di pressione;
- F_B le forze di galleggiamento.

Il primo membro è responsabile del mantenimento della bolla nel substrato, mentre il secondo della sua estrazione dalla bolla da questo. Quando il primo membro prevale, si ha formazione di schiuma.

Capitolo 3

Instabilità di una schiuma

Tutte le schiume sono termodinamicamente instabili per effetto dell'elevata energia libera di interfaccia. L'instabilità viene espressa a seconda delle cinetiche di formazione e può essere classificata in due tipologie:

- **schiuma instabile o transitoria**, con un tempo di vita dell'ordine dei secondi;
- **schiuma metastabile o permanente**, con un tempo di vita dell'ordine dei giorni.

Le schiume metastabili sono in grado di resistere a fluttuazioni termiche e browniane, ma collassano in maniera irregolare da disturbi anormali quando sono sottoposte a forti gradienti di temperatura [25].

Sono stati individuati quattro meccanismi di destabilizzazione della schiuma [9]:

- **Drainage**;
- **Disproporzionamento**;
- **Diffusione del gas**;
- **Coalescenza**.

3.1 Drainage

Le schiume possono essere considerate come degli aggregati di bolle separate da un film liquido (definito a volte come lamella). Per effetto della gravità, il liquido scende verso il basso passando attraverso la rete di canali che circonda le bolle. Di conseguenza, il film di bolle si assottiglia finché queste non collassano: infatti il collasso si verifica sempre dall'alto verso il basso in quanto il film costituito da bolle sferiche è maggiormente suscettibile agli shock termici e meccanici [8, 25].

Con il tempo, la forma delle bolle evolve in celle poliedriche di gas con delle pareti sottili. I poliedri sono generalmente dei dodecaedri regolari ed i punti di giunzione tra i canali interconnessi si chiamano *bordi di Plateau*. Per effetto della curvatura dell'interfaccia, la pressione è bassa e il film è spesso sul bordo di Plateau, perciò si verifica un'effetto di risucchio capillare del liquido dal centro del film al bordo, determinando un secondo *drainage* e riducendo lo spessore del film di liquido [25].

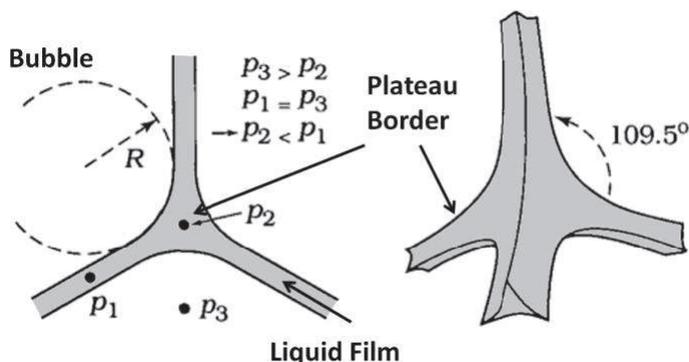


Figura 3.1: Bordi di Plateau [8].

La velocità del drenaggio di una schiuma diminuisce con l'aumentare della viscosità del bulk di liquido con la quale essa è costituita: questo può realizzarsi aggiungendo alla soluzione composti ad alto peso molecolare, quali ad esempio glicerolo o paraffine, oppure aggiungere un elettrolita per formare un gel. Un altro modo per ridurre la velocità di drenaggio consiste nell'aumentare la concentrazione di tensioattivi o particelle in superficie, formando legami di coesione ed adesione. Molte schiume alimentari sono stabilizzate da proteine adsorbite sull'interfaccia aria-acqua [25]. Inoltre, le viscosità di superficie e del bulk di liquido aumentano la resistenza alla rottura e all'assottigliamento, ma non partecipano direttamente alla stabilizzazione della schiuma.

Le schiume formate da liquidi con una bassa concentrazione di alcoli ed acidi grassi a catena corta, facenti parte della categoria degli agenti schiumogeni, sono stabilizzati dall'**effetto Gibbs-Marangoni**.

Il drenaggio del liquido induce una dilatazione lungo l'interfaccia delle bolle, riducendo il numero di molecole adsorbite sulla superficie. Di conseguenza, la tensione superficiale aumenta e si oppone ad ulteriori deformazioni superficiali grazie all'elasticità della superficie: questo rappresenta l'**effetto di Gibbs**.

L'**effetto Marangoni** si verifica in condizioni dinamiche dove l'aumento della tensione superficiale causato dall'effetto di Gibbs, provoca localmente una diffusione di molecole tensioattive dalle regioni con alto numero di molecole (bassa tensione superficiale) verso quelle più povere. Questo flusso di molecole porta ad un aumento del liquido sottostante per effetto dell'attrito viscoso, andando a ripristinare lo

spessore di schiuma iniziale. Così facendo, la schiuma ha un tempo di vita intorno ai dieci secondi.

Inoltre, la forza generata dall'effetto Gibbs-Marangoni dipende dalla concentrazione delle molecole tensioattive disposte sull'interfaccia e nel film di liquido. Se la soluzione è diluita, la tensione superficiale non è in grado di contrastare il drenaggio del liquido, mentre al contrario, alte concentrazioni di tensioattivi diffondono istantaneamente nelle zone a più bassa concentrazione. L'aumento repentino della tensione superficiale contrasta l'effetto di Gibbs-Marangoni, accelerando quindi l'assottigliamento del film di liquido [8].

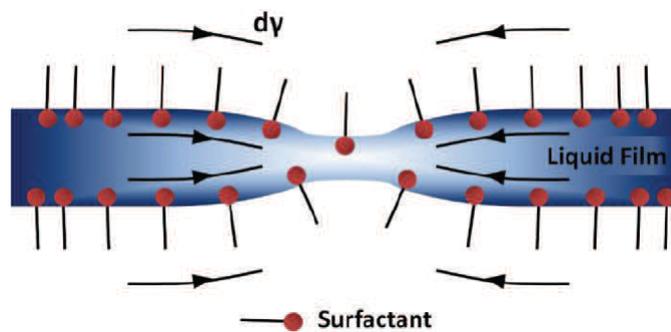


Figura 3.2: Assottigliamento del film di liquido tra due bolle adiacenti per effetto del drenaggio. Le frecce puntano verso valori elevati di tensione superficiale: le zone con bassa concentrazione di molecole adsorbite creano così dei gradienti [8].

Nelle bevande gasate, le forze interfacciali sono molto importanti soprattutto nelle birre, in quanto si ha un'elevata concentrazione di proteine che si adsorbono sull'interfaccia gas-liquido, creando così schiume stabili [8].

3.2 Disproporzionamento

La maturazione di Ostwald o disproporzionamento consiste nella diffusione delle molecole di gas tra bolle adiacenti aventi dimensioni differenti. Dall'equazione di Laplace che descrive la variazione di pressione su un certo punto all'interfaccia (considerando bolle sferiche):

$$\Delta P = \frac{2\sigma_L}{r_B}. \quad (3.1)$$

Bolle molto piccole presentano ΔP elevati, e ciò crea una gradiente di concentrazione causando l'inglobamento delle bolle più piccole in quelle più grandi. Questo processo è stato osservato nelle bevande gasate dove il gas, essendo molto solubile nel liquido, aumenta la velocità di diffusione [8].

3.3 Diffusione di gas

Il flusso delle bolle di gas verso la superficie è guidato dal gradiente di pressione. Queste, essendo molto piccole, presentano un'elevata pressione interna secondo l'Eq. (3.1) accelerando il processo di risalita. Il fenomeno è influenzato dal tipo e dalla concentrazione di sostanze adsorbite sulle superficie delle bolle [8].

3.4 Coalescenza

La coalescenza è la fusione di due bolle causata dalla rottura del film di liquido tra di esse, in modo da creare un'unica bolla più grande. In letteratura si tende spesso a confondere la coalescenza con il *drainage*. Il film di liquido può dar luogo al *drainage* solo quando lo spessore di film raggiunge un certo equilibrio che può persistere anche per molto tempo. L'equilibrio viene rotto nel momento in cui il liquido evapora oppure possono esserci dei disturbi esterni; in questo modo si raggiungono dimensioni dello spessore di film di liquido maggiori di quelle di equilibrio. Sono stati individuati due possibili meccanismi: *hydrophobic particle mechanism* e lo *spreading mechanism*.

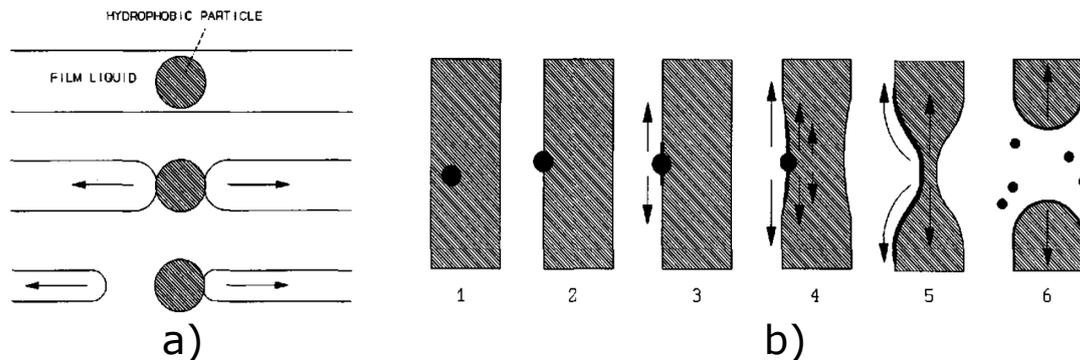


Figura 3.3: Meccanismo dello *hydrophobic spreading* (a) e *spreading mechanism*(b) [26].

Il primo (Fig. 3.3a) prevede che una piccola particella idrofobica presente nel film di liquido inizia a coalescere. La superficie del film accanto alla particella è curva per effetto delle proprietà bagnanti. Di conseguenza, dall'Eq. (3.1), la differenza di pressione locale nel film è elevata rispetto alla restante fase gassosa, e ciò causa un gradiente di pressione che porta alla rottura del film di liquido. Affinché questo meccanismo avvenga, il diametro della particella deve avere una dimensione circa uguale o maggiore dello spessore di film [26].

Il secondo (Fig. 3.3b), invece riguarda la rottura del film da parte di gocce che si muovono verso la superficie del film. In figura viene rappresentata la rottura del film di liquido secondo lo *spreading mechanism*.

Si parte da una goccia che si muove verso la superficie del film (1-2), seguito dall'espansione della stessa in direzione radiale per effetto delle forze viscosi del liquido (3-4). In questo modo si viene a creare un film molto sottile (a collo di bottiglia) che diventa instabile e fa avvenire il fenomeno della coalescenza.

Affinché si possa avere l'estensione di una goccia di materiale idrofobo su una superficie (ad esempio una goccia di olio depositata sulla superficie dell'acqua), la tensione superficiale dell'acqua (σ_W) deve essere maggiore dalla somma della tensione superficiale dell'olio (σ_O) e di quella interfacciale acqua-olio (σ_{OW}):

$$\sigma_W > \sigma_O + \sigma_{OW}. \quad (3.2)$$

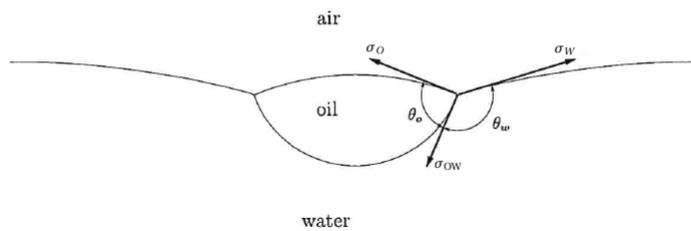


Figura 3.4: Condizione di *spreading*.

Capitolo 4

Fluidodinamica computazionale

Uno strumento ingegneristico utilizzato per lo studio di un sistema è l'analisi fluidodinamica computazionale che negli ultimi tempi sta rivestendo un ruolo fondamentale per la progettazione e lo scale-up di un'apparecchiatura, nonché una sua ottimizzazione e messa in sicurezza. Attraverso il confronto con i dati sperimentali, è possibile derivare un modello che sia in grado di descrivere quel dato sistema in determinate condizioni operative. Se da un lato si risparmia una notevole quantità di tempo in quanto non occorre effettuare una massiccia campagna di sperimentazione, dall'altro sono necessarie un gran numero di risorse computazionali a seconda della complessità del modello.

4.1 Metodi ai volumi finiti

Un sistema fisico viene descritto da un sistema di equazioni differenziali (ordinarie o alle derivate parziali) dotate di condizioni al contorno e iniziali, aventi un certo grado di complessità a seconda del problema trattato.

L'equazione di trasporto generica per un sistema costituito da un generico fluido può essere formulata secondo la seguente notazione indiciale:

$$\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} + \rho \frac{\partial (\mathbf{U}_j \phi)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) + S_\phi, \quad (4.1)$$

con ρ la densità, ϕ è la quantità trasportata, Γ il coefficiente di trasporto molecolare (coefficiente di viscosità, diffusione o conducibilità).

Nell'equazione compaiono i termini relativi all'accumulo di quantità ϕ nel tempo, il trasporto convettivo dovuto al moto d'insieme del fluido, il trasporto conduttivo dovuto al moto molecolare ed un termine sorgente.

È possibile ottenere le diverse equazioni di trasporto sostituendo i seguenti termini:

- CONTINUITÀ: $\phi = 1, \Gamma = 0, S_\phi = 0$;
- QUANTITÀ DI MOTO: $\phi = \mathbf{U}, \Gamma = \mu, S_\phi = \rho \mathbf{g}_j - \frac{\partial P}{\partial x_j}$;
- DIFFUSIONE: $\phi = \omega, \Gamma = \mathcal{D}, S_\phi = 0$;
- ENERGIA: $\phi = T, \Gamma = k, S_\phi = \Phi_v$.

L'Eq. (4.1) è il punto d'inizio per la procedura computazionale del metodo ai volumi finiti, che rappresenta una tecnica numerica che trasforma le equazioni differenziali alle derivate parziali con delle equazioni algebriche discrete applicate a dei volumi finiti.

Il principio alla base del metodo ai volumi finiti è quello di suddividere l'intero dominio computazionale in tanti piccoli volumi discreti non sovrapposti, detti *celle*. Successivamente, applicando il teorema di Gauss, si trasformano le equazioni differenziali alle derivate parziali in delle equazioni lineari algebriche che verranno risolte per ogni cella.

Il metodo ai volumi finiti è conservativo in quanto il flusso di proprietà che passa da una cella a quella adiacente è lo stesso, e questa caratteristica lo rende molto utilizzato nelle analisi CFD. Una delle difficoltà che si incontra nella discretizzazione dei domini riguarda le dimensioni e la forma delle celle che determinano la scelta del solver da utilizzare. L'approssimazione delle equazioni di bilancio alle derivate parziali in algebriche introduce degli errori numerici che si annullano quando le celle del dominio computazionale sono molto piccole. Questo porta ad avere una soluzione più accurata, ma al tempo stesso aumenta il costo computazionale: pertanto la sfida ingegneristica è quella di adottare dei metodi CFD che diano soluzioni molto accurate e con tempi computazionali contenuti.

Nella Fig. 4.1a viene rappresentato un esempio di cella tridimensionale e in Fig. 4.1b bidimensionale con la relative nomenclature degli spigoli e vertici che verrà utilizzata nelle dimostrazioni successive.

L'Eq. (4.1) viene risolta per ogni cella e i valori vengono aggiornati mediante delle approssimazioni dei flussi attraverso le facce dei volumi: una volta calcolate, l'equazione originale verrà trasformata in un sistema di equazioni algebriche, facilmente risolvibili, che garantiranno conservatività sia locale che globale.

Una volta suddiviso il dominio computazionale in tanti volumi finiti, consideriamo l'Eq. (4.1) su un certo volume di controllo Ω [28]:

$$\int_{\Omega} \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_{\Omega} \rho \frac{\partial (\mathbf{U}_j \phi)}{\partial x_j} dV = \int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) dV + \int_{\Omega} S_\phi dV. \quad (4.2)$$

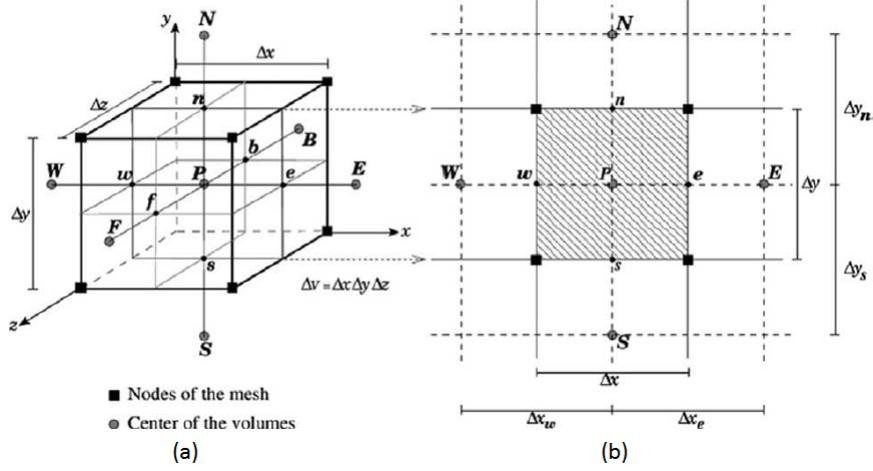


Figura 4.1: Schemi di celle tridimensionali (a) e bidimensionali (b), con relativa nomenclatura [27].

Applicando il teorema di Gauss al termine convettivo e conduttivo, si ottengono degli integrali di superficie:

$$\int_{\Omega} \rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dV + \int_A \rho \mathbf{U}_j \cdot \mathbf{n} \phi dA = \int_A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \mathbf{n} dA + \int_{\Omega} S_{\phi} dV, \quad (4.3)$$

con \mathbf{n} il vettore normale uscente dalla superficie A .

Il passo successivo riguarda l'approssimazione degli integrali: considerando un problema allo stazionario, il termine di accumulo può essere semplificato.

Il termine convettivo presenta un prodotto vettoriale tra la velocità \mathbf{U} ed il versore \mathbf{n} e quindi l'integrale di superficie può essere approssimato nella maniera seguente:

$$\int_{\Omega} \rho \mathbf{U}_j \cdot \mathbf{n} \phi dA = -\rho [(AU\phi)_w - (AU\phi)_e + (AV\phi)_s - (AV\phi)_n - (AW\phi)_f + (AW\phi)_b], \quad (4.4)$$

con U , V , W le velocità nelle direzioni x, y, z e i pedici n, s, e, w, t, b , rispettivamente nord, sud, est, ovest, front, bottom, relativi alle facce.

Il segno negativo nella Eq. (4.4) per i termini $(AU\phi)_w$, $(AU\phi)_s$, $(AU\phi)_b$ deriva dal verso opposto della velocità rispetto a quello del sistema di riferimento scelto.

Il termine diffusivo viene approssimato in maniera analoga:

$$\int_A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \mathbf{n} dA = - \left[\left(A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w - \left(A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e + \left(A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_s - \left(A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)_n + \left(A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_b - \left(A \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)_f \right]. \quad (4.5)$$

Infine, il termine sorgente tiene conto della generazione o dissipazione della proprietà ϕ , come ad esempio il gradiente di pressione dall'equazione di Navier-Stokes. Senza dover utilizzare alcun segno integrale, si può approssimare come il prodotto tra il volume ed il valore medio di S_ϕ :

$$\int_\Omega S_\phi dV \approx \bar{S}_\phi V. \quad (4.6)$$

L'Eq. (4.3) è stata trasformata in una equazione algebrica che può essere risolta in modo molto semplice attraverso dei metodi di discretizzazione spaziale e temporale (Eq. (4.4), Eq. (4.5), Eq. (4.6)).

4.1.1 Discretizzazione spaziale

I valori dei flussi ϕ , proprietà e gradienti sono calcolati al centro di ogni cella, ma per la risoluzione degli integrali di superficie, occorre conoscere i valori alle facce attraverso un'operazione di interpolazione. Esistono molti metodi di approssimazione che vengono scelti a seconda del sistema da studiare e del grado di accuratezza della soluzione.

First Order Upwind

Il valore del flusso sulla faccia e può essere approssimato al valore del nodo E o P a seconda della sua direzione [29]:

$$\phi_e = \begin{cases} \phi_P & \text{se } (\mathbf{U} \cdot \mathbf{n})_e > 0; \\ \phi_E & \text{se } (\mathbf{U} \cdot \mathbf{n})_e < 0. \end{cases} \quad (4.7)$$

Questa condizione soddisfa incondizionatamente il criterio di limitatezza e pertanto non ci saranno mai problemi di soluzioni oscillatorie.

Considerando il caso $(\mathbf{U} \cdot \mathbf{n})_e > 0$ ed eseguendo lo sviluppo di Taylor nel punto P , otteniamo:

$$\phi_e = \phi_P + (x_e - x_P) \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_P + \frac{(x_e - x_P)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)_P + H, \quad (4.8)$$

dove il termine H rappresenta i termini di ordine superiore.

Il **First Order Upwind** (FOU) tronca l'Eq. (4.8) al primo ordine, trascurando tutti gli altri termini a carattere diffusivo:

$$f_e^d = \Gamma_e \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e. \quad (4.9)$$

Dal momento che l'errore di discretizzazione di uno schema del primo ordine è proporzionale alla dimensione della cella Δx , questo da origine a diffusione numerica artificiale (o *false diffusion*):

$$\Gamma_e = \frac{(\rho U)_e \Delta x}{2}. \quad (4.10)$$

Essa diventa sempre più importante nella risoluzione di problemi multidimensionali nei quali causa la diffusione delle grandezze, provocandone rapide variazioni, ma attraverso il raffinamento della griglia, sarà possibile ottenere una soluzione con un grado di accuratezza maggiore [29].

Central Difference Scheme

Si esegue un'approssimazione del valore del centro della faccia attraverso un'operazione di interpolazione tra i due nodi più vicini.

Nel caso di griglia irregolare, comune nella maggior parte dei problemi reali il valore ϕ_e si calcola nella maniera seguente [29]:

$$\phi_e = \phi_E \lambda_e + \phi_P (1 - \lambda_e), \quad (4.11)$$

con λ_e il fattore di interpolazione lineare:

$$\lambda_e = \frac{x_e - x_P}{x_E - x_P}. \quad (4.12)$$

Invece, nel caso di griglie regolari, l'Eq. (4.12) si riduce a $\lambda_e = \frac{1}{2}$.

Lo schema di discretizzazione CDS è un metodo del secondo ordine in quanto l'errore associato è proporzionale al quadrato della dimensione delle celle:

$$\phi_e = \phi_E \lambda_e + \phi_P (1 - \lambda_e) - \frac{(x_e - x_P)(x_E - x_e)}{2} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)_P + o(\Delta x^2), \quad \Delta x \rightarrow 0. \quad (4.13)$$

A differenza di un First Order Upwind, questo porta ad avere soluzioni più accurate attraverso l'uso di griglie raffinate, ma con lo svantaggio di avere problemi di limitatezza della soluzione e richiedere una potenza di calcolo maggiore per l'aumento del numero di nodi [29].

4.1.2 Discretizzazione temporale

Per problemi transitori, è possibile applicare il metodo ai volumi finiti all'Eq. (4.1), valutando ogni singolo integrale in un intervallo finito Δt [30].

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \left(\rho \frac{\partial \phi}{\partial t} dt \right) dV + \int_t^{t+\delta t} \left(\int_{\Omega} \rho \frac{\partial (\mathbf{U}_j \phi)}{\partial x_j} dV \right) dt \\ = \int_t^{t+\delta t} \left(\int_{\Omega} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) dV \right) dt + \int_t^{t+\delta t} \int_{\Omega} S_{\phi} dV dt. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Per quanto riguarda la discretizzazione spaziale, si adottano uno dei metodi visti nella Sottosezione 4.1.1, mentre per quella temporale si possono adottare:

- schemi **espliciti**, dove la soluzione y all'istante $n+1$ è calcolata a partire dalla soluzione y all'istante precedente n :

$$y^{n+1} = y^n + f(y^n, t_n) \Delta t$$

Tra questi vi è l'*Eulero esplicito* o *Eulero in avanti*. Un esempio è rappresentato nell'Eq. (4.15) dove lo schema *Eulero esplicito* viene applicato all'Eq. (4.1), insieme ad uno schema di discretizzazione spaziale CDS:

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = -\mathbf{U} \frac{\phi_{i+1}^n - \phi_{i-1}^n}{2\Delta x} + \frac{\Gamma}{\rho} \frac{\phi_{i+1}^n - 2\phi_i^n + \phi_{i-1}^n}{\Delta x^2} \quad (4.15)$$

- schemi **impliciti**, dove la soluzione y all'istante $n+1$ è calcolata in modo iterativo da un'equazione contenente lo stato successivo del sistema:

$$y^{n+1} = y^n + f(y^{n+1}, t_{n+1}) \Delta t$$

Tra questi vi sono l'*Eulero Implicito* e il *Crank-Nicolson*, e nel nostro caso, verrà applicato il primo.

Applicando *Eulero implicito* all'Eq. (4.1) insieme allo schema CDS, otteniamo:

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = -\mathbf{U} \frac{\phi_{i+1}^{n+1} - \phi_{i-1}^{n+1}}{2\Delta x} + \frac{\Gamma}{\rho} \frac{\phi_{i+1}^{n+1} - 2\phi_i^{n+1} + \phi_{i-1}^{n+1}}{\Delta x^2} \quad (4.16)$$

Gli schemi Eulero implicito ed esplicito sono metodi del primo ordine, mentre Crank-Nicolson del secondo.

Capitolo 5

Modelli multifase

Un sistema multifase è caratterizzato dalla presenza simultanea di più fasi separati tra loro mediante un'interfaccia, con una fase continua (primaria) e più fasi disperse (secondarie). Sono sistemi molto diffusi sia in natura che in molti processi industriali, alimentari, petrolchimici, biotecnologici ed energetici.

5.1 Classificazione sistemi multifase

I sistemi multifase possono essere classificati in base allo stato fisico dei componenti in cinque classi [31]:

- gas-liquido;
- gas-solido;
- liquido-solido;
- liquido-liquido;
- flussi trifasici.

Un sistema gas-liquido può essere rappresentato dalle bolle di gas in risalita in un liquido (la fase gas è dispersa) oppure dalle goccioline di liquido disperse in atmosfera (la fase gas è continua): questi due esempi sono definiti sistemi dispersi. Invece, un sistema costituito da una fase gassosa che sovrasta una fase liquida è definito sistema a flussi separati, ed è molto comune nell'industria petrolchimica.

Un sistema gas-solido è un sistema disperso dove le particelle di solido costituiscono la fase secondaria. Esempi sono rappresentati dai sistemi a letto fluidizzato e trasporto pneumatico.

Un sistema liquido-solido consiste in un flusso di particelle solide in un liquido e possono essere classificati come sistemi dispersi. In questa categoria non rientra il flusso di liquidi attraverso un mezzo poroso in quanto la fase solida è immobile.

Un sistema liquido-liquido è costituito da due fasi liquide immiscibili, in cui una è dispersa sottoforma di goccioline nell'altra: esempi sono rappresentati dalle emulsioni.

Infine, i sistemi trifasici sono costituiti dalla presenza di fasi solido-liquido-gas e sono molto complessi dal punto di vista della modellazione in quanto occorre tener conto della presenza simultanea di tre fasi. Si possono ritrovare in ambito reattoristico con i reattori slurry e trickle bed.

5.2 Modellazione sistemi multifase

Lo studio dei sistemi multifase richiede la derivazione di opportuni modelli matematici che siano in grado di predire i comportamenti dei flussi e dei fenomeni che si manifestano. Questo può realizzarsi in tre modalità [32]:

- *Sperimentale*, attraverso lo studio di un impianto pilota con appropriata strumentazione;
- *Teorica*, attraverso le equazioni matematiche e modelli per i flussi;
- *Computazionale*, attraverso la potenza e la capacità dei calcolatori moderni per risolvere le complessità dei flussi.

Non sempre i modelli elaborati su scala di laboratorio sono applicabili su larga scala per problemi di scale-up, ed è per questo motivo che si preferisce utilizzare un modello computazionale [32].

I sistemi multifase sono molto complessi da descrivere e dunque difficili da modellare. A seconda della risoluzione spaziale e temporale dei modelli, si possono classificare in due metodi: quelli che risolvono direttamente il movimento dell'interfaccia delle singole particelle, e quelli mediati che considerano l'intero sistema [33].

5.2.1 Metodi che risolvono direttamente le equazioni sull'interfaccia

Direct Numerical Simulation

Questo tipo di simulazioni si basa sulla risoluzione diretta delle equazioni di Navier-Stokes nella loro formulazione non stazionaria, senza applicare alcuna semplificazione e pertanto si applica solo a sistemi con geometrie molto semplici e di piccole

dimensioni per via dell'elevato costo computazionale richiesto. È possibile descrivere quindi un sistema nei minimi dettagli, ottenendo informazioni molto accurate come ad esempio il campo di moto all'interno di una singola bolla o le interazioni tra le stesse [33].

I metodi numerici utilizzati per risolvere le interfacce sono basati sul Metodo ai Volumi Finiti (MFV) e possono essere classificati in due categorie: interface-tracking e interface-capturing [34].

Per quanto riguarda i **metodi di tracciamento dell'interfaccia** (*interface-tracking methods*), essa viene seguita con estrema precisione. Ogni fase presenta una diversa griglia computazionale sulla quale vengono risolte le equazioni di conservazione e sulle interfacce si accoppiano delle condizioni al contorno che tengono conto del cambiamento di densità quando le fasi si scambiano.

I **metodi di cattura dell'interfaccia** (*interface-capturing methods*) risolvono, oltre all'equazione di continuità e di trasferimento di quantità di moto, un'ulteriore equazione per una distanza scalare, utilizzata come indicatore di fase. A seconda della tecnica di cattura dell'interfaccia impiegata, si possono suddividere in due gruppi: metodi di superficie e di volume.

I primi sono rappresentati dal *Front Tracking* (FT) e dal *Level-Set* (LS). Il *Front Tracking* utilizza una griglia dinamica non strutturata per rappresentare la superficie dell'interfaccia e tracciarla in modo esplicito attraverso dei punti di riferimento interconnessi [35]. Nella tecnica del *Level Set*, l'interfaccia viene marcata da una funzione colore per tracciarne la posizione.

I secondi si possono suddividere in due tecniche: *Marker and Cell* (MAC) e *Volume of Fluid* (VOF). La tecnica MAC utilizza particelle puntiformi senza massa per identificare il volume occupato da un fluido con una superficie libera (*free-surface*) e può essere applicata soltanto in sistemi con geometrie semplici. Nella tecnica VOF, invece, l'interfaccia è determinata attraverso un indicatore scalare che indica la frazione volumica occupata dai fluidi in ogni cella e varia tra 0 (fluido 1) e 1 (fluido 2). Le sue caratteristiche principali sono la conservazione di massa e la capacità di adattarsi a rapidi cambiamenti topologici dell'interfaccia, ad esempio durante la coalescenza e la rottura [34].

5.2.2 Metodi mediati

Un flusso multifase consiste in un certo numero di regioni monofasiche che sono separate da interfacce mobili, e se una delle fasi è solida, allora l'interfaccia sarà rigida [36]. Per semplicità di modellazione, si può considerare un flusso bifase: questo può essere descritto da equazioni di bilancio applicate per ogni regione monofasica con le opportune condizioni al contorno. Ottenere una soluzione risulta impossibile o impraticabile per tre motivi [37]:

- scarsa conoscenza delle condizioni di bordo sull'interfaccia;

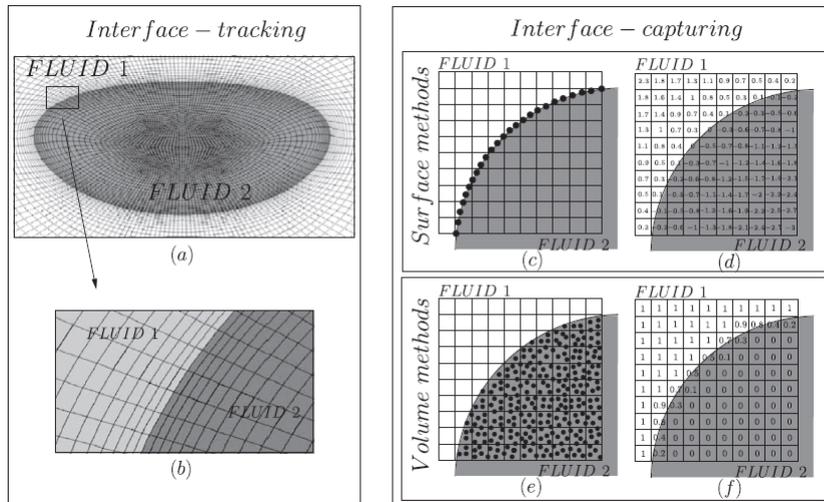


Figura 5.1: Rappresentazione schematica dei metodi *interface-tracking* e *interface-capturing* utilizzati per determinare l'interfaccia nelle simulazioni di sistemi multifase. (a) Interface-tracking methods, (b) dettaglio di (a) vicino l'interfaccia, (c) Front Tracking (FT), (d) Level-Set (LS), Marker and Cell (MAC), (f) Volume of Fluid (VOF). [34]

- discontinuità delle proprietà sull'interfaccia;
- fluttuazioni delle variabili per moto turbolento e movimento delle interfacce.

In passato, questo problema veniva risolto basandosi su ipotesi ed intuizioni fisiche del sistema che venivano successivamente verificate attraverso la risoluzione delle equazioni.

L'approccio razionale prevede l'applicazione di opportune operazioni di media sulle equazioni di bilancio che descrivono il sistema: esse possono essere viste come dei filtri passabasso che rimuovono il rumore di fondo rappresentato dalle fluttuazioni locali delle variabili [36].

Approccio Euleriano e Lagrangiano

Le leggi di conservazione, quali materia, energia e quantità di moto, che coinvolgono il movimento di fluidi e relativi fenomeni di trasporto, possono essere formulati da un punto di vista matematico secondo un approccio di tipo *Lagrangiano* oppure *Euleriano* [38].

L'approccio *Lagrangiano* suddivide il fluido in tanti pacchetti che sono osservati singolarmente nel tempo e nello spazio, a partire da una posizione iniziale \mathbf{x}_0 centrata nel centro di massa del pacchetto a $t = t_0$. Il flusso viene descritto da una funzione

$\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0)$ e il percorso effettuato può essere visto come l'insieme di tutte le posizioni assunte a tempi diversi.

L'approccio *Euleriano*, invece, fissa il sistema di riferimento in un punto e studia il moto d'insieme del fluido nel tempo attraverso la funzione $\mathbf{U}(t, \mathbf{x})$. Ricordando che la velocità è la derivata del vettore posizione nel tempo, è possibile correlare la velocità di una particella di fluido come segue:

$$\mathbf{U}(t, \mathbf{x}(\mathbf{x}_0, t)) = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0) \quad (5.1)$$

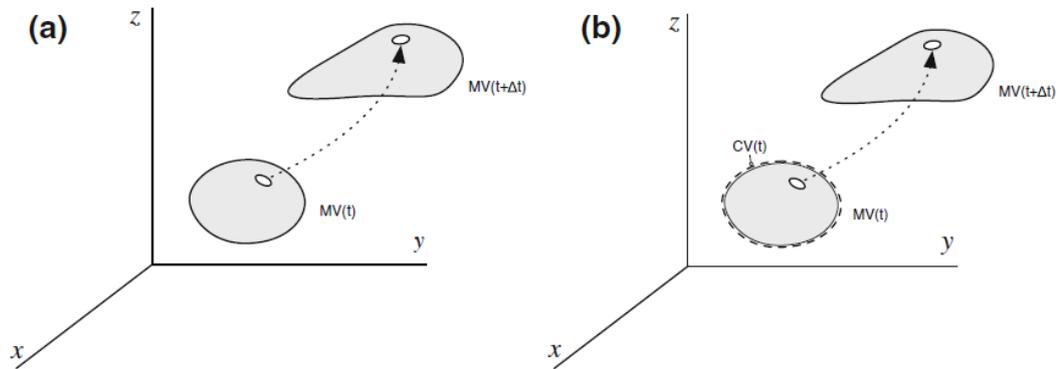


Figura 5.2: Descrizione del campo di flusso con: approccio *Lagrangiano* (a); approccio *Euleriano* (b) [38].

Metodo Euleriano-Lagrangiano

Si considera il fluido come se fosse un continuo mentre particelle (la fase dispersa) come delle quantità discrete. L'approccio Euleriano è utilizzato per formulare le equazioni di trasporto della fase continua, mentre le particelle sono modellate secondo l'approccio Lagrangiano. Il metodo è adatto per la descrizione di sistemi multifase con un'elevata concentrazione di fase dispersa, che aumenta allo stesso tempo il costo computazionale, in quanto occorre tracciare un elevato numero di particelle. Ciò nonostante, vengono descritte in maniera molto chiara le interazioni tra le varie particelle [39].

Metodo Euleriani-Euleriani

Ogni fase viene considerata come un sistema continuo interpenetrabile dalle altre fasi e questo viene rappresentato dalla conservazione delle equazioni macroscopiche

su tutto il dominio [33]. Rispetto al modello Euleriano-Lagrangiano, questo si presta molto bene per la descrizione di sistemi multifase con un'elevata concentrazione di fase dispersa e pertanto l'assunzione che la fase dispersa diventi continua è realistica. Inoltre, un altro vantaggio che apporta il metodo Euleriano-Euleriano riguarda il basso costo computazionale che semplifica la risoluzione dei transitori e la parallelizzazione del calcolo sui vari processori. Uno svantaggio è rappresentato dalla modellazione della diffusione turbolenta della fase dispersa e le relazioni di chiusura dei termini di scambio all'interfaccia nelle equazioni di trasporto di quantità di moto [39].

Fanno parte di questa categoria il modello multifase, il modello Two-Fluids e il modello di miscela [33].

5.2.3 Modello mult fluido

In questi modelli, non si tiene traccia della superficie di contatto tra le fasi in quanto esse sono considerate come mezzi continui interpenetrabili. Sono utilizzati in sistemi con più di due fasi e in sistemi dove le particelle hanno caratteristiche molto diverse tra loro, come dimensione, velocità o temperatura, tali da richiedere l'utilizzo di fasi diverse (serbatoi di sedimentazione, separatori a ciclone) [40].

Tutte le fasi sono considerate come una miscela che presenta proprietà medie di densità e viscosità. In questo modo si riducono le equazioni del sistema multifase alle sole continuità e trasferimento di quantità di moto per la miscela ed alla conservazione di massa per le N-1 componenti.

5.2.4 Two-Fluid Model

È il modello più accurato per la descrizione macroscopica di flussi bifase. I fenomeni di trasporto di proprietà sono descritti con le equazioni di conservazione relative al bilancio di massa, quantità di moto ed energia per ogni fase, insieme alle equazioni di bilancio corrispondenti alle interfacce tra le fasi. Queste equazioni sono ottenute da medie temporali delle equazioni differenziali relative per ogni fase e quelle dell'interfaccia [41]. In queste equazioni compaiono inoltre:

- frazione volumica di una fase (*void fraction*) che rappresenta la probabilità di trovare quella fase in un particolare punto dello spazio e del tempo.
- termini di trasferimento all'interfaccia, che accoppiano il trasporto di massa, quantità di moto ed energia di ogni fase attraverso l'interfaccia.

Questi ultimi rappresentano le relazioni di chiusura del Two-Fluid Model in quanto determinano la velocità di cambiamento di fase e la condizione di non equilibrio termico e meccanico tra le stesse [42]. La loro modellazione deve essere molto accurata: sono stati sviluppati, in ordine cronologico, due diversi metodi di

derivazione. Il primo si basa sulla formulazione di correlazioni empiriche dipendenti dai diversi regimi di flusso, ricavate in specifiche condizioni operative quali stato stazionario e flusso completamente sviluppato. Dal momento che non riflettono la reale dinamica di cambiamento di interfaccia, in quanto ricavate per specifiche condizioni sperimentali, questo metodo porta a discrepanze ed instabilità numeriche. Il problema è stato superato, derivando delle opportune equazioni che descrivono la dinamica dell'interfaccia in diverse condizioni di flusso, grazie a modelli meccanicistici di vari fenomeni di interazione delle particelle fluide. Inoltre, questo tipo di approccio, non solo è accurato e concettualmente consistente con la modellazione del Two-Fluid Model, ma inoltre rimuove le discontinuità artificiali derivanti dall'uso di correlazioni empiriche dipendenti da condizioni di flusso ben definite [41].

Nonostante tutte queste difficoltà, il Two-Fluid Model è il metodo più utilizzato per le simulazioni su scala industriale, ad esempio per la messa in sicurezza dei reattori nucleari e per lo studio delle colonne a bolle (di cui recentemente è stato accoppiato il bilancio di popolazione (PBM) per determinare la distribuzione delle dimensioni delle bolle). Dal momento che occorre risolvere le equazioni di bilancio e di continuità per ogni fase, si ha un aumento del costo computazionale. Ciononostante, sono stati sviluppate alcune alternative al Two-Fluid Model [43].

5.2.5 Mixture Model

Il modello di miscela descrive un sistema multifase come un sistema pseudo-monofase, chiamato *mixture phase*, dove le proprietà sono intermedie tra le differenti fasi che costituiscono il sistema. In questo modo si eliminano i problemi del Two-Fluid Model in quanto non è necessario risolvere istantaneamente le equazioni tra le diverse fasi che costituiscono il sistema: si considera infatti un equilibrio tra la fase continua e dispersa. Questo porta a descrivere il sistema con una sola equazione di bilancio di quantità di moto, accompagnata da equazioni algebriche o differenziali che esprimono il movimento relativo tra le fasi [7, 43]. Dal modello base sono stati ricavati tre sottomodelli.

L'**algebraic slip mixture model** risolve [44]:

- l'equazione di continuità e di trasferimento di quantità di moto per la miscela;
- le equazioni algebriche per la velocità di scorrimento della fase dispersa e per la frazione volumica della fase secondaria che aggiorna la composizione di miscela;
- il modello della turbolenza per il problema della chiusura della viscosità turbolenta che è presente nell'equazione di bilancio di quantità di moto della miscela.

Inoltre, considera le fasi continue e disperse incompressibili [7].

Il sotto modello più popolare è il **Drift Flux Model** che considera il sistema multifase non più costituito da fasi segregate, bensì da una miscela di fasi che lo rende molto più semplice rispetto al modello Two-Fluid [45]. Intatti, la dinamica delle due fasi viene espressa da una relazione costitutiva cinematica che tiene conto del movimento relativo tra le due interfacce, mentre per le singole fasi si considera solo un bilancio di quantità di materia. Nel caso in cui si operi in condizioni non isoterme, gli effetti del cambiamento di fase vengono tenuti conto in apposite relazioni costitutive che specificano il trasferimento di massa e di quantità di moto sull'interfaccia [45].

L'ultima versione del modello derivante dal Mixture Model è il **Diffusion Mixture Model**, che come il precursore, serve per modellare sistemi multifase in un uno pseudo-monofase, dove le proprietà vengono descritte come medie pesate tra le diverse fasi. Al momento non è ancora stato implementato in alcuna libreria open-source e studiato in modo approfondito, ed il seguente lavoro di tesi ne rappresenta un esempio applicativo su un processo industriale non ancora investigato dal punto di vista della modellazione fluidodinamica [43].

Equazioni generali del Mixture Model

Il punto di partenza della derivazione del Diffusion Mixture Model è la scrittura delle equazioni di continuità e trasferimento di quantità di moto per un sistema costituito da N fasi [43].

Si assume che la fase dispersa, rappresentata da bolle o gocce, sia costituita da $N-1$ fasi, mentre la restante parte costituisce la fase continua.

Le equazioni di continuità e trasferimento di quantità di moto per una generica fase k sono:

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k) = \Gamma_k, \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k \mathbf{U}_k) = -\alpha_k \nabla p_k + \nabla \cdot [\alpha_k (\tau_k + \tau_{Tk})] + \alpha_k \rho_k g + M_k, \quad (5.3)$$

dove:

- α_k : frazione volumica della fase k ;
- Γ_k : il termine di generazione di massa della fase k -esima all'interfaccia;
- M_k : termine sorgente di quantità di moto medio della fase k ;
- τ_k : sforzo viscoso della fase k ;
- τ_{Tk} : sforzo turbolento della fase k .

Sommando l'Eq. (5.2) per ogni fase N , si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k) = 0. \quad (5.4)$$

$\sum_{k=1}^N \Gamma_k = 0$ perchè la massa totale si conserva.

Introducendo i concetti di grandezze medie, per la densità media ρ_m e velocità di miscela media (riferita al centro di massa) \mathbf{U}_m :

$$\rho_m = \sum_{k=1}^N \alpha_k \rho_k \quad \mathbf{U}_m = \frac{1}{\rho_m} \sum_{k=1}^N \alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k, \quad (5.5)$$

è possibile scrivere l'equazione di continuità per la miscela:

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m) = 0. \quad (5.6)$$

Si può osservare come $\nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m) \neq 0$ perché la ρ_m non è costante nel tempo e nello spazio. Questo aspetto dovrà essere considerato nel momento in cui verrà usato l'algoritmo di pressure-velocity.

Applicando lo stesso ragionamento di sopra per l'equazione di bilancio di quantità di moto, si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k \mathbf{U}_k) = \\ - \sum_{k=1}^N (\alpha_k \nabla p_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^N [\alpha_k (\boldsymbol{\tau}_k + \boldsymbol{\tau}_{Tk})] + \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k g) + \sum_{k=1}^N M_k. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Si introduce adesso la **velocità di diffusione** (o diffusion velocity) data dalla differenza tra la velocità della fase k -esima \mathbf{U}_k e di miscela \mathbf{U}_m :

$$\mathbf{U}_{Mk} = \mathbf{U}_k - \mathbf{U}_m. \quad (5.8)$$

Sostituendo $\mathbf{U}_k = \mathbf{U}_{Mk} + \mathbf{U}_m$, è possibile riscrivere l'equazione di continuità (5.6):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k) = \\ \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^N [\alpha_k \rho_k (\mathbf{U}_{Mk} + \mathbf{U}_m)] = \\ \frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \underbrace{\nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_{Mk})}_{=0} + \underbrace{\nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_m)}_{=\nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m)} = 0, \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m) = 0. \quad (5.10)$$

Considerando l'Eq. (5.6), si ricava che

$$\nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_{Mk}) = 0. \quad (5.11)$$

Utilizzando la definizione di velocità e densità di miscela dell'Eq. (5.11) per riscrivere il secondo termine dell'Eq. (5.7), si ottiene:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k \mathbf{U}_k) &= \\ \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m \mathbf{U}_m) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_{Mk} \mathbf{U}_{Mk}) + 2 \nabla \cdot \mathbf{U}_m \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_{Mk}) &= \\ \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\rho_k \alpha_k \mathbf{U}_{Mk} \mathbf{U}_{Mk}). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Sommando l'Eq. (5.12) per tutte le fasi N e ricordando che $\sum_{k=1}^N M_k = 0$ in quanto la somma di tutte le forze interfacciali si annulla, è possibile scrivere l'equazione di bilancio di quantità di moto riferita alla miscela:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m \mathbf{U}_m) + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m \mathbf{U}_m) = -\nabla p_m + \nabla \cdot \tau_{\text{eff}} + \rho_m g, \quad (5.13)$$

dove,

$$\tau_{\text{eff}} = \tau_m + \tau_{Tm} + \tau_{Dm}, \quad (5.14)$$

$$\tau_m = -\mu_m \sum_{k=1}^N \left[\nabla \mathbf{U}_k + (\nabla \mathbf{U}_k)^T - \nabla \cdot \frac{2}{3} \mathbf{I} \mathbf{U}_k \right], \quad (5.15)$$

$$\tau_{Tm} = -\mu_{Tm} \sum_{k=1}^N \left[\nabla \mathbf{U}_k + (\nabla \mathbf{U}_k)^T - \nabla \cdot \frac{2}{3} \mathbf{I} \mathbf{U}_k \right] - \frac{2}{3} \rho_m k_m \mathbf{I}, \quad (5.16)$$

$$\tau_{Dm} = -\nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_{Mk} \mathbf{U}_{Mk}), \quad (5.17)$$

$$\mu_m = -\nabla \cdot \sum_{k=1}^N (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_{Mk} \mathbf{U}_{Mk}), \quad (5.18)$$

$$\mu_{Tm} = \sum_{k=1}^N \alpha_k \mu_k. \quad (5.19)$$

τ_m rappresenta lo sforzo viscoso riferito al flusso medio del fluido, legato alla viscosità molecolare μ_m .

τ_{Tm} rappresenta lo sforzo turbolento, descrivendo la turbolenza riferita all'intera miscela.

τ_{Dm} rappresenta lo sforzo generato dall'interazione tra le fasi e dipende dalla velocità di diffusione. Può essere scritto come:

$$\begin{aligned} \tau_m = & \underbrace{-\mu_m \sum_{k=1}^N \left[\nabla \mathbf{U}_k + (\nabla \mathbf{U}_k)^T - \nabla \cdot \frac{2}{3} \mathbf{I} \mathbf{U}_k \right]}_A = & (5.20) \\ & - \alpha_1 \mu_1 \left[\nabla \mathbf{U}_{M1} + (\nabla \mathbf{U}_{M1})^T - \frac{2}{3} \mathbf{I} (\nabla \cdot \mathbf{U}_{M1}) \right] + \\ & - \alpha_2 \mu_2 \left[\nabla \mathbf{U}_{M2} + (\nabla \mathbf{U}_{M2})^T - \frac{2}{3} \mathbf{I} (\nabla \cdot \mathbf{U}_{M2}) \right]. \end{aligned}$$

$$\tau_{Dm} = -\nabla [\rho_1 \alpha_1 \mathbf{U}_{M1} \mathbf{U}_{M1} + \rho_2 \alpha_2 \mathbf{U}_{M2} \mathbf{U}_{M2}]. \quad (5.21)$$

Per i sistemi diluiti, il termine A dell'Eq. (5.20) è più importante degli altri che considerano lo sforzo viscoso causato dal movimento relativo tra le fasi, e pertanto non verrà semplificato.

Equazione di continuità per la fase dispersa

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_k \alpha_k) + \nabla \cdot (\alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k) = 0. \quad (5.22)$$

con $k \in 1 \dots N - 1$.

Considerando un sistema bifase, dove:

- $k = 1$ rappresenta la fase **dispersa**;
- $k = 2$ rappresenta la fase **continua**.

è possibile derivare l'equazione di continuità per la fase dispersa:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_1 \alpha_1) + \nabla \cdot (\alpha_1 \rho_1 \mathbf{U}_1) = 0. \quad (5.23)$$

Dall'Eq. (5.8):

$$\mathbf{U}_{Mk} = \mathbf{U}_k - \mathbf{U}_m, \quad (5.24)$$

e considerando le densità delle due fasi costanti, è possibile scrivere l'equazione di continuità relativa alla fase dispersa solo con le quantità di miscela:

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_1 \mathbf{U}_m) = -\nabla \cdot (\alpha_1 \mathbf{U}_{M1}). \quad (5.25)$$

Tutte le equazioni ottenute dipendono dalla velocità di diffusione e pertanto si rende necessario trovare una relazione per calcolarla. A tal scopo si introduce la velocità relativa, ottenuta come differenza tra la fase dispersa e quella continua.

$$\mathbf{U}_r = \mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_2. \quad (5.26)$$

Ricordando che $\mathbf{U}_k = \mathbf{U}_{Mk} + \mathbf{U}_m$ e che $\mathbf{U}_m = \frac{1}{\rho_m} \sum_{k=1}^N \alpha_k \rho_k \mathbf{U}_k$, allora:

$$\mathbf{U}_{M1} = \mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_m, \quad (5.27)$$

$$\mathbf{U}_1 - \frac{1}{\rho_m} (\alpha_1 \rho_1 \mathbf{U}_1 + \alpha_2 \rho_2 \mathbf{U}_2),$$

$$\mathbf{U}_r + \mathbf{U}_2 - \frac{1}{\rho_m} (\alpha_1 \rho_1 (\mathbf{U}_r + \mathbf{U}_2) + \alpha_2 \rho_2 \mathbf{U}_2),$$

$$\mathbf{U}_r + \mathbf{U}_2 - \frac{1}{\rho_m} \left(\alpha_1 \rho_1 \mathbf{U}_r + \mathbf{U}_2 \left(\underbrace{\alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2}_{=\rho_m} \right) \right),$$

$$\mathbf{U}_r + \mathbf{U}_2 - \frac{1}{\rho_m} (\alpha_1 \rho_1 \mathbf{U}_r + \mathbf{U}_2 \rho_m),$$

$$\mathbf{U}_r - \mathbf{U}_r \frac{\alpha_1 \rho_1}{\rho_m}. \quad (5.28)$$

In conclusione:

$$\mathbf{U}_{M1} = \left(1 - \frac{\alpha_1 \rho_1}{\rho_m} \right) \mathbf{U}_r = \frac{\alpha_2 \rho_2}{\rho_m} \mathbf{U}_r = \mathbf{U}_1 - \mathbf{U}_m. \quad (5.29)$$

$$\mathbf{U}_{M2} = \left(1 - \frac{\alpha_2 \rho_2}{\rho_m} \right) \mathbf{U}_r = \frac{\alpha_1 \rho_1}{\rho_m} \mathbf{U}_r = \mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_m. \quad (5.30)$$

Scriviamo adesso l'equazione di continuità relativa alle due fasi:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_1 + \alpha_2) + \nabla \cdot (\alpha_1 \mathbf{U}_1 + \alpha_2 \mathbf{U}_2) = 0. \quad (5.31)$$

Il primo termine è nullo poichè $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$, mentre il secondo termine $\alpha_1 \mathbf{U}_1 + \alpha_2 \mathbf{U}_2 = j_m$, con j_m pari al flusso volumetrico.

Di conseguenza, il termine $\nabla \cdot j_m = 0$.

É stato dimostrato che esiste una relazione tra \mathbf{U}_m e j_m :

$$\mathbf{U}_m = j_m + \alpha_1 \alpha_2 \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_m} \mathbf{U}_r. \quad (5.32)$$

Applicando la divergenza ad ambo i membri:

$$\nabla \cdot \mathbf{U}_m = \nabla \cdot \left(\alpha_1 \alpha_2 \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_m} \mathbf{U}_r \right). \quad (5.33)$$

Questa relazione spiega il motivo per cui la divergenza della velocità di miscela non è nulla, soprattutto quando si ha un'elevata concentrazione di fase dispersa. Questo termine può essere trascurato quando α_1 e α_2 sono molto bassi, mentre è importante in corrispondenza di zone dove fase continua e fase dispersa occupano una porzione simile di volume.

Velocità relativa

Prima di risolvere l'Eq. (5.13) e l'Eq. (5.2), occorre determinare la velocità relativa tra le fasi. Essa è causata dalla differenza di densità che si traduce in trasmissione di forze dal fluido alla particella; questa forza viene bilanciata dalla forza di attrito (o *drag force*). Applicando la seconda legge di Newton in un sistema monodimensionale con una bolla immersa in un campo puramente gravitazionale:

$$m_1 \frac{d\mathbf{U}_r}{dt} = V_1 \Delta \rho \mathbf{g} - \frac{1}{2} \rho_2 A_1 C_D \mathbf{U}_r^2, \quad (5.34)$$

con $\Delta \rho$ la differenza di densità, V_1 e A_1 il volume e l'area trasversale di una bolla, e C_D il coefficiente d'attrito (o drag coefficient).

Relazione di chiusura per la velocità relativa

Nel modello di miscela, l'equazione di trasferimento di quantità di moto per le fasi disperse non sono risolte e quindi è necessario derivare un modello di chiusura per le velocità di diffusione.

L'equazione di bilancio per calcolare la velocità relativa può essere rigorosamente derivata attraverso una combinazione tra le equazione di trasferimento di quantità di moto per la fase dispersa e per la miscela.

$$\alpha_1 \rho_1 \frac{\partial \mathbf{U}_1}{\partial t} + \alpha_1 \rho_1 (\mathbf{U}_1 \cdot \nabla) \mathbf{U}_1 = -\alpha_1 \nabla p_1 + \nabla \cdot [\alpha_1 (\boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_{T1})] + \alpha_1 \rho_1 \mathbf{g} + \mathbf{M}, \quad (5.35)$$

$$\rho_m \frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} + \rho_m (\mathbf{U}_m \cdot \nabla) \mathbf{U}_m = \nabla p_m + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_m + \boldsymbol{\tau}_{T1} + \boldsymbol{\tau}_{Dm}) + \rho_m \mathbf{g}. \quad (5.36)$$

Assumendo che la pressione in entrambe le fasi sia la stessa:

$$\nabla p_1 = \nabla p_m, \quad (5.37)$$

si eliminano i gradienti dalle Eq. (5.35) ed Eq. (5.36).

$$-\nabla p_1 = \rho_1 \frac{\partial \mathbf{U}_1}{\partial t} + \rho_1 (\mathbf{U}_1 \cdot \nabla) \mathbf{U}_1 - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_{T1}) - \rho_1 \mathbf{g} - \frac{\mathbf{M}}{\alpha_1}, \quad (5.38)$$

$$-\nabla p_m = \rho_m \frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} + \rho_m (\mathbf{U}_m \cdot \nabla) \mathbf{U}_m - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_m + \boldsymbol{\tau}_{Tm} + \boldsymbol{\tau}_{Dm}) - \rho_m \mathbf{g}. \quad (5.39)$$

Uguagliando i primi membri delle Eq. (5.38) ed Eq. (5.39):

$$\begin{aligned} \rho_1 \frac{\partial \mathbf{U}_1}{\partial t} + \rho_1 (\mathbf{U}_1 \cdot \nabla) \mathbf{U}_1 - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_{T1}) - \rho_1 \mathbf{g} - \frac{\mathbf{M}}{\alpha_1} = \\ \rho_m \frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} + \rho_m (\mathbf{U}_m \cdot \nabla) \mathbf{U}_m - \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_m + \boldsymbol{\tau}_{Tm} + \boldsymbol{\tau}_{Dm}) - \rho_m \mathbf{g} \end{aligned} \quad (5.40)$$

Isolando \mathbf{M}_1 , si ottiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 = \alpha_1 \left[\underbrace{\rho_1 \frac{\partial \mathbf{U}_1}{\partial t}}_{\mathbf{A}} - \rho_m \frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} \right] \\ + \alpha_1 \left[\underbrace{\rho_1 (\mathbf{U}_1 \cdot \nabla) \mathbf{U}_1}_{\mathbf{A}} - \rho_m (\mathbf{U}_m \cdot \nabla) \mathbf{U}_m \right] - \nabla \cdot \left(\underbrace{\boldsymbol{\tau}_1}_{\mathbf{B}} + \underbrace{\boldsymbol{\tau}_{T1}}_{\mathbf{C}} \right) \\ + \alpha_1 \nabla \cdot \left(\underbrace{\boldsymbol{\tau}_m}_{\mathbf{B}} + \underbrace{\boldsymbol{\tau}_{Tm}}_{\mathbf{C}} + \underbrace{\boldsymbol{\tau}_{Dm}}_{\mathbf{C}} \right) - \alpha_1 (\rho_1 - \alpha_m) \mathbf{g}. \end{aligned} \quad (5.41)$$

Riscrivendo i termini \mathbf{A} in termini di quantità di miscela e utilizzando la definizione della velocità di diffusione (5.8), si ottiene:

$$\alpha_1 \rho_1 \left(\frac{\partial \mathbf{U}_1}{\partial t} + \mathbf{U}_1 \cdot \nabla \mathbf{U}_1 \right) = \underbrace{\alpha_1 \rho_1 \left(\frac{\partial \mathbf{U}_{M1}}{\partial t} + \mathbf{U}_{M1} \cdot \nabla \mathbf{U}_{M1} \right)}_{\mathbf{A}_1} \quad (5.42)$$

$$+ \underbrace{\alpha_1 \rho_1 (\mathbf{U}_m \cdot \nabla \mathbf{U}_{M1} + \mathbf{U}_{M1} \cdot \nabla \mathbf{U}_m)}_{\mathbf{A}_2} \quad (5.43)$$

$$+ \underbrace{\alpha_1 \rho_1 \left(\frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} + \mathbf{U}_m \cdot \nabla \mathbf{U}_m \right)}_{\mathbf{A}_3}. \quad (5.44)$$

Se le bolle raggiungono rapidamente la velocità terminale, allora \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 possono essere trascurati, mentre \mathbf{A}_3 non può mai essere trascurato. Il termine \mathbf{B} che descrive

gli sforzi viscosi e diffusivi si semplifica solo se la convezione prevale sulla diffusione. Dal momento che nel sistema vi è una parziale condizione di turbolenza, il termine \mathbf{C} si può semplificare dal bilancio di quantità di moto, ma dovrà essere considerato altrove.

Applicando tutte le semplificazioni dette sopra, l'Eq. (5.41) diventa:

$$\mathbf{M}_1 = \alpha_1 (\rho_1 - \rho_m) \frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} + \alpha_1 (\rho_1 - \rho_m) (\mathbf{U}_m \cdot \nabla) \mathbf{U}_m - \alpha_1 (\rho_1 - \rho_m) \mathbf{g}. \quad (5.45)$$

Infine, si può sostituire a \mathbf{M}_1 , l'espressione contenente le forze interfacciali che sono funzione della velocità relativa. Si considera solo la forza di attrito in quanto è l'interazione interfacciale più importante:

$$\mathbf{M}_1 = -\alpha_1 \frac{3 \rho_2 C_D}{4 d} |\mathbf{U}_r| \mathbf{U}_r. \quad (5.46)$$

\mathbf{M}_1 ha l'unità di misura di una forza per unità di volume.

Sostituendo l'Eq. (5.46) in Eq. (5.45), si ottiene:

$$|\mathbf{U}_r| \mathbf{U}_r = \frac{4 d}{3 \rho_2 C_D} (\rho_1 - \rho_m) \left(\frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} - \mathbf{U}_m \cdot \nabla \mathbf{U}_m + \mathbf{g} \right). \quad (5.47)$$

Questa equazione può essere risolta solo con un metodo iterativo in quanto C_D dipende da \mathbf{U}_r in maniera non lineare.

Se non viene effettuata alcuna semplificazione, allora l'equazione finale non lineare e differenziale è:

$$\begin{aligned} |\mathbf{U}_r| \mathbf{U}_r = \frac{4 d}{3 \rho_2 C_D} \left\{ \alpha_1 \left[\rho_1 \frac{\partial \mathbf{U}_{M1}}{\partial t} + (\rho_1 - \rho_m) \frac{\partial \mathbf{U}_m}{\partial t} \right] \right. \\ + \alpha_1 [\rho_1 (\mathbf{U}_1 \cdot \nabla) \mathbf{U}_1 - \rho_m (\mathbf{U}_m \cdot \nabla) \mathbf{U}_m] - \nabla \cdot [\alpha_1 (\tau_1 + \tau_{T1})] \\ \left. + \alpha_1 \nabla \cdot (\tau_m + \tau_{Tm} + \tau_{Dm}) - \alpha_1 (\rho_1 - \rho_m) \mathbf{g} \right\}. \quad (5.48) \end{aligned}$$

Turbolenza

Gli sforzi turbolenti e la viscosità turbolenta devono essere modellati attraverso il modello $k - \epsilon$, seguendo due approcci.

Il primo approccio consiste nel modellare la turbolenza solo per la fase continua:

$$\frac{\partial (\alpha_2 \rho_2 k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \rho_2 \mathbf{U}_2 k) - \nabla \cdot \left(\alpha_2 \frac{\mu_{t2}}{\sigma_k} \nabla k \right) = \rho_2 \alpha_2 (G - k), \quad (5.49)$$

$$\frac{\partial (\alpha_2 \rho_2 \epsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \rho_2 \mathbf{U}_2 \epsilon) - \nabla \cdot \left(\alpha_2 \frac{\mu_{t2}}{\sigma_\epsilon} \nabla \epsilon \right) = \rho_2 \alpha_2 \left(C_{\epsilon,1} \frac{\epsilon}{k} G - C_{\epsilon,2} \frac{\epsilon^2}{k} \right). \quad (5.50)$$

con:

- k è l'energia cinetica turbolenta;
- G è il termine di generazione di turbolenza dagli sforzi di taglio [44];
- ϵ è la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta;
- $\sigma_k, \sigma_\epsilon, C_{\epsilon,1}, C_{\epsilon,2}$ sono le costanti del modello turbolento e sono riassunte nella Tab. 5.1.

Costanti	Valori
$C_{\epsilon,1}$	1,44
$C_{\epsilon,2}$	1,92
σ_k	1
σ_ϵ	1,3

Tabella 5.1: Valori dei coefficienti del modello della turbolenza $k - \epsilon$.

Questo metodo va bene nel caso in cui si modelli un sistema diluito in quanto gli sforzi turbolenti generati nella fase continua sono più importanti di quelli della fase dispersa. Infatti viene utilizzato nel modello Two-Fluid e non in quello di miscela perchè \mathbf{U}_2 non è una quantità che viene risolta dall'equazione di bilancio e ciò porta a commettere errori. Per questo motivo, nel caso in cui si usasse il Mixture Model in caso turbolento, si risolvono le equazioni $k - \epsilon$ con la velocità di miscela \mathbf{U}_m e si è dimostrato un metodo molto più consistente in quanto considera la soluzione essere nel campo di velocità della miscela, e riduce inoltre i costi computazionali:

$$\frac{\partial (\rho_m k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha \rho_m \mathbf{U}_m k) - \nabla \cdot \left(\alpha_2 \frac{\mu_{tm}}{\sigma_k} \nabla k \right) = \rho_m (G - k), \quad (5.51)$$

$$\frac{\partial (\rho_m \epsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{U}_m \epsilon) - \nabla \cdot \left(\alpha_2 \frac{\mu_{t2}}{\sigma_\epsilon} \nabla \epsilon \right) = \rho_m \left(C_{\epsilon,1} \frac{\epsilon}{k} G - C_{\epsilon,2} \frac{\epsilon^2}{k} \right). \quad (5.52)$$

Capitolo 6

Design of Experiment

Gli esperimenti sono delle osservazioni che forniscono un'informazione relativa al fenomeno in esame, che può essere la preparazione di una torta oppure un processo chimico. Nel primo caso, si possono provare diverse combinazioni degli ingredienti per conferire al dolce un certo gusto e consistenza finali, mentre nel secondo caso si vuole raggiungere un alto grado di produttività e livello di sicurezza. Nonostante si tratti di ambiti diversi, la comprensione di un qualsiasi sistema fisico richiede la pianificazione di un certo numero di prove, sia sperimentali, che virtuali o "*in silicio*", cioè simulazioni al calcolatore, in base alle ipotesi formulate precedentemente e alla disponibilità di risorse a disposizione (materie prime, costi di sperimentazione) [46]. In ambito industriale, lo scopo della campagna sperimentale è quello di determinare una relazione tra le variabili in input al sistema (i fattori) con le variabili output (le risposte) per poter migliorare la qualità del prodotto finale, la produttività, la riduzione delle emissioni e il raggiungimento di un certo livello di sicurezza.

Un primo approccio ingegneristico riguarda l'applicazione dell'OVAT (One Variable At a Time) e consiste nel far variare una variabile per volta, mantenendo tutte le altre costanti. Questo approccio richiede un gran numero di risorse economiche (materie prime) e tempo per lo svolgimento delle prove sperimentali, nonché fortuna ed esperienza.

L'uso di strumenti statistici, invece, fornisce allo sperimentatore delle metodologie di analisi e successiva interpretazione dei dati sperimentali per il processo decisionale. Dal momento che la caratteristica del prodotto finale è influenzata da molte variabili, la strategia migliore è quella della pianificazione degli esperimenti al fine di ottenere risultati più affidabili in tempi rapidi, riducendo il numero di prove da effettuare ed i costi [47].

6.1 Breve storia del DoE

Lo sviluppo della progettazione statistica degli esperimenti avvenne nel 1920 ad opera di Sir Ronald Aylmer Fisher, uno studioso di statistica che lavorava presso il Rothamsted Agricultural Field Research Station con sede a Londra. A quel tempo, si stava occupando dell'influenza che davano diversi tipi fertilizzanti sulla qualità del raccolto di uno stesso terreno, e si accorse come questa non dipendeva soltanto dal tipo di fertilizzante, ma da altri fattori quali la composizione chimica del terreno, contenuto di umidità, ecc. [47]. In questo studio venne applicato per la prima volta il DoE per differenziare l'effetto del fertilizzante dagli altri. Con l'evoluzione di modelli statistici più complessi, quali la Response Surface Methodology (RSM) sviluppata da Box e Wilson nel 1951, il DoE venne impiegato in ambito industriale per migliorare la stabilità e la produttività dei processi, aumentare i profitti e ridurre i costi di manodopera, insieme allo sviluppo di software con interfaccia grafica *user-friendly* [47, 48].

6.2 Principi base

Con il termine Design of Experiment (DoE), si intende un approccio sistematico valido per la comprensione dell'influenza delle variabili di processo su quelle di risposta come le proprietà fisiche, lavorabilità (*processability*) e prestazioni finali del prodotto, attraverso l'utilizzo di strumenti matematici e statistici [49].

La differenza tra il metodo tradizionale classico OVAT e il DoE è illustrato nella Fig. 6.1 che rappresenta un esempio di una prova sperimentale con due fattori x_1 e x_2 .

Con l'approccio classico, lo sperimentatore non conosce esattamente la coppia dei fattori che gli fornisce la condizione ottimale (o obiettivo) e perciò inizia a far variare un fattore alla volta mantenendo costante l'altro, e poi viceversa: in questo modo scansiona ogni singolo punto della mappa (Fig. 6.1) spendendo tempo e risorse.

Con l'approccio "*intelligente*" invece, si definisce un punto, detto *punto centrale* intorno al quale si pianifica una serie di esperimenti che si dovranno eseguire. Come mostrato nel riquadro in basso a destra della Fig. 6.1, si andrà a definire una serie uniforme di esperimenti che stabiliranno la direzione per la ricerca del punto ottimo attraverso la variazione simultanea di tutti i fattori [46].

Nella Fig. 6.2 è possibile osservare la distribuzione simmetrica degli esperimenti secondo l'approccio DoE attorno ad un punto centrale. Definendo un campo di variazione dei fattori x_1 (200-400), x_2 (60-110) e x_3 (60-110) si può calcolare il punto centrale nel cubo aventi coordinate (300, 75, 75) dal quale si pianificherà la serie di prove sperimentali da effettuare.

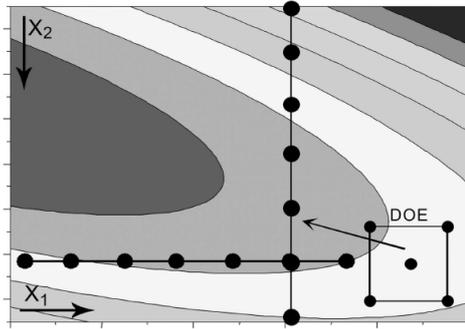


Figura 6.1: Differenza tra l'approccio OVAT e DoE [46].

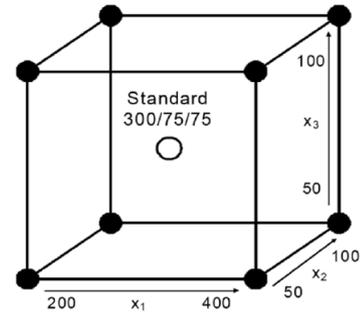


Figura 6.2: Distribuzione simmetrica degli esperimenti secondo l'approccio del DoE [46].

6.3 Fasi di progettazione di un esperimento

Per progettare un esperimento, occorre seguire i seguenti passaggi [50]:

- Definire gli obiettivi della campagna sperimentale o modellistica.
- Individuare i fattori che influenzano la risposta. Infatti, non si possono considerare un numero predefinito di fattori e concludere che solo quelli influenzano la risposta.
- Pianificare gli esperimenti o simulazioni.
- Eseguire gli esperimenti o le simulazioni, facendo variare i fattori in un range definito in precedenza.
- Analizzare i risultati sperimentali o di una simulazione costruendo un modello statistico.

6.3.1 Obiettivi generale della campagna sperimentale

Durante le prime fasi di pianificazione di un esperimento (reale o virtuale), occorre definire l'obiettivo generale [48].

Screening

Si esegue nelle prime fasi della caratterizzazione di un sistema da studiare nella quale occorre determinare quali sono i fattori principali, tra i tanti coinvolti, che influenzano maggiormente la risposta in vista di una futura ottimizzazione [46].

Ottimizzazione

Generalmente segue la fase di screening, dove lo sperimentatore vuole ottenere informazioni più dettagliate circa l'influenza dei vari fattori e determinarne la migliore combinazione. In altre parole, si agevola la ricerca del punto ottimo attraverso la previsione dei valori di risposta per tutte le possibili combinazioni di fattori [46]. La modellazione della superficie di risposta (*Responde Surface Modelling*, RSM) è un insieme di tecniche matematiche e statistiche che stima le interazioni e gli effetti quadratici per darci un'idea sulla forma della superficie della risposta investigata[48]. Supponiamo di dover individuare i valori di temperatura (x_1) e pressione (x_2) che massimizzano la resa (η) di un processo chimico. Questa viene espressa come una funzione dei livelli di temperatura e pressione:

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon, \quad (6.1)$$

dove ε è l'errore della risposta y , dovuto all'approssimazione della realtà con il modello. Se definiamo la risposta desiderata $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$, allora la superficie di risposta sarà rappresentata da:

$$\eta = f(x_1, x_2). \quad (6.2)$$

Un esempio è rappresentato dalla Fig. 6.3a, dove i fattori sono rappresentati sul piano, mentre la resa viene diagrammata sull'asse ortogonale. Nel *contour plot*, le linee a risposta costante sono rappresentate sul piano x_1x_2 mentre nello spazio, ogni livello corrisponde ad una precisa altezza della superficie della risposta, come mostrato in Fig. 6.3b [48].

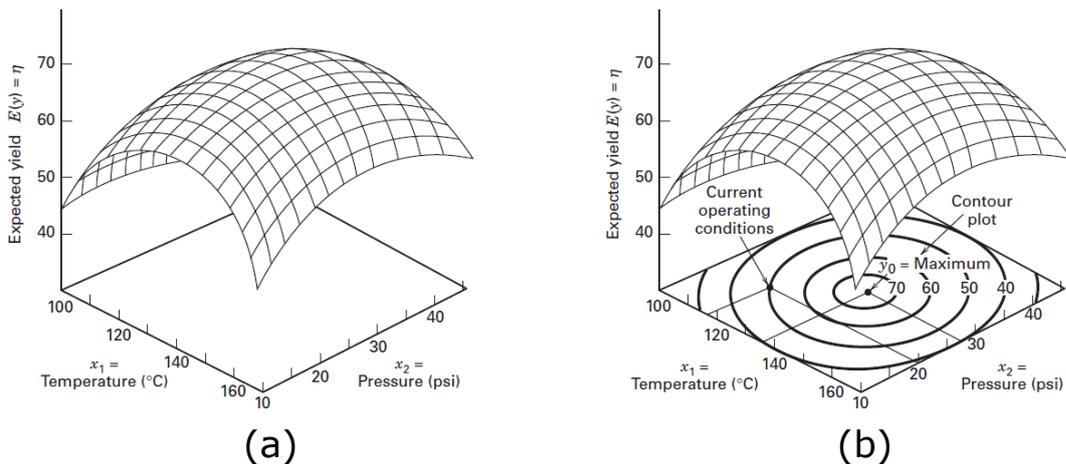


Figura 6.3: Rappresentazione della isosuperficie di risposta: esempio descritto (a), *contour plot* (b) [48].

Nella maggior parte dei problemi RSM, non è nota a priori la forma della funzione riportata nell'Eq. (6.1). Per questo motivo, si utilizzano degli appositi modelli matematico-statistici in grado di descrivere la relazione tra i fattori e le risposte. Dal momento che non esistono modelli esatti in quanto molto spesso non si conoscono completamente tutti i fenomeni presenti nel sistema in esame, è necessario effettuare delle approssimazioni che portano però ad errori [46].

Il modello più semplice è quello lineare dove g fattori x_1, x_2, \dots, x_g influenzano la risposta y nel modo seguente [46, 48]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_g x_g + \varepsilon, \quad (6.3)$$

dove:

- i termini $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_g$ sono coefficienti di regressione incogniti che devono essere stimati;
- ε è la variabile di errore che tiene conto degli errori sperimentali commessi durante l'esecuzione delle prove.

Questo tipo di modello viene definito del **primo ordine**. Una modifica riguarda l'introduzione dei termini di interazione:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \dots + \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon. \quad (6.4)$$

Infine, si possono avere modelli più complessi dove compaiono sia termini di interazione che quelli con grado superiore al primo. Un esempio è il modello del **secondo ordine**:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_{11}^2 + \beta_{22} x_{22}^2 + \varepsilon. \quad (6.5)$$

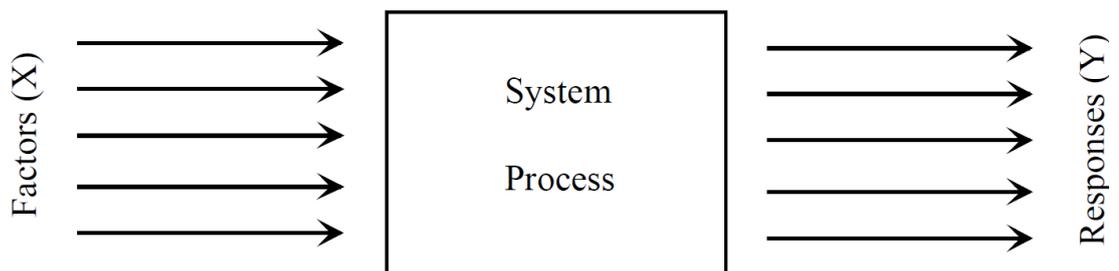


Figura 6.4: Schema di un generico sistema con i fattori in ingresso e le risposte in uscita [51].

Stabilità

È l'ultimo passaggio prima di completare l'analisi statistica del sistema ed ha come scopo quello di investigare se le piccole variazioni dei fattori in ingresso influenzano la risposta: se la risposta è negativa, allora il sistema sarà stabile [46].

6.3.2 Modelli statistici

Una volta eseguite tutte le prove sperimentali, occorre scegliere il metodo statistico per concludere l'analisi progettuale. Ci sono tre schemi base validi per regioni sperimentali regolari, con diverse caratteristiche e campi di applicazione [46].

Full Factorial Designs

Sono modelli che catturano ogni singola interazione tra i fattori e le risposte, ed è rappresentato in Fig. 6.5a. Il termine *full* fa riferimento al fatto che si analizzano tutti i punti del cubo (corrisponde al dominio dei fattori che si stanno facendo variare), insieme a tre replicati. In questo caso si considerano due livelli di investigazione, che per k fattori, corrisponderanno a 2^k prove sperimentali o simulazioni da effettuare. Essi sono utilizzati nella fase di screening [46].

Fractional Factorial Designs

Sono una sottoclasse dei precedenti dove non considerano tutti i possibili angoli del cubo e riducono il numero delle prove scegliendo solo una frazione delle 2^k prove del Full Factorial, come mostrato nella Fig. 6.5b. Sono utilizzati sia per la fase di screening che per i test di stabilità [46].

Composite Design

Questi modificano i 2^k del **Full Factorial** aggiungendo punti centrali (replicati) e degli *star points*. Quest'ultimi sono dei punti di campionamento presenti ad un livello intermedio tra i due estremi. A seconda della distanza tra gli *star points* ed il punto centrale, si possono avere altri sottomodelli [52]:

- *Central Composite Circumscribed (CCC)*: gli *star points* sono equidistanti dal centro e i punti di campionamento sono posizionati su una superficie circolare piana, sfera o ipersferica del full factorial. Per ogni fattore sono richiesti cinque livelli.
- *Central Composite Face (CCF)*: gli *star points* sono posizionati sulle facce del quadrato, cubo o ipercubo del full factorial, distanti dai punti centrali \sqrt{k}/k . Richiede due livelli per ogni fattore.

- *Central Composite Inscribed* (CCI): è simile al CCC, ma stavolta il piano viene ridimensionato in modo che sia i punti di campionamento che gli *star points* distinto \sqrt{k}/k dal punto centrale. Richiede cinque livelli per ogni fattore.

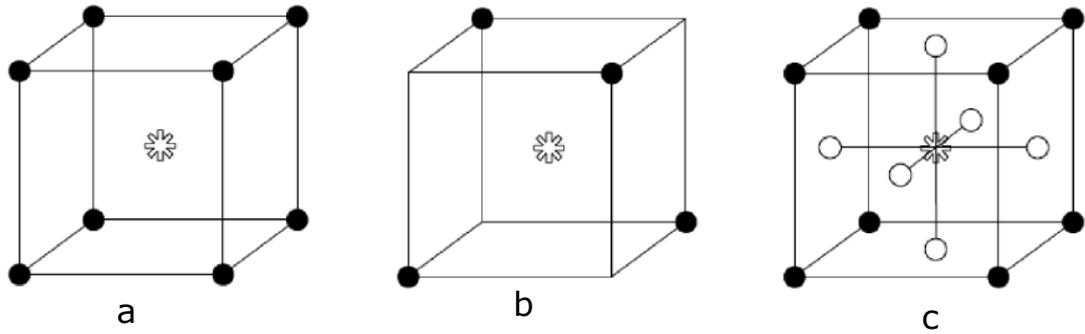


Figura 6.5: Schemi di diversi modelli statistici: (a) Full Factorial Design, (b) Fractional Factorial Design, (c) Composite designs [46].

In questo lavoro, è stato scelto il metodo *Central Composite Face* in quanto necessita di soli tre livelli per ogni variabile sperimentale, rendendolo il più semplice, più veloce e il meno incline alla corruzione per effetto degli errori sperimentali [53].

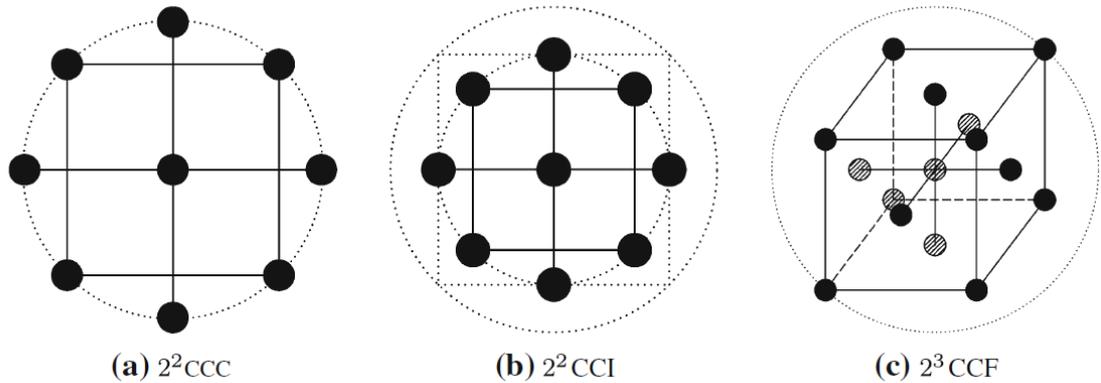


Figura 6.6: Schemi di Composite Design: (a) *Central Composite Circumscribed* (CCC), (b) *Central Composite Inscribed* (CCI), (c) *Central Composite Face* (CCF) [54].

Parte II
Seconda Parte

Capitolo 7

Descrizione test case

7.1 OpenFOAM

OpenFOAM (Open Source Field Operation and Manipulation) è una libreria libera (*open source*) di codici scritti in linguaggio C++ che viene ampiamente utilizzata sia in ambito accademico che industriale per la risoluzione di problemi di natura fluidodinamica. Comprende circa 250 applicazioni precostruite che si dividono in due categorie:

- *solvers*, che sono codici creati specificatamente per la risoluzione di problemi della meccanica del continuo;
- *utilities*, che invece eseguono la manipolazione dei dati nel pre- e post-processing.

La struttura di OpenFOAM può essere visualizzata nella Fig. 7.1.

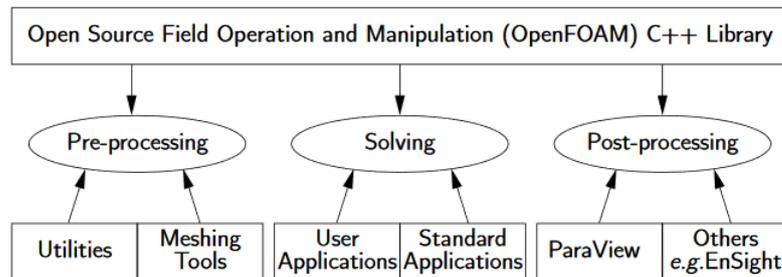


Figura 7.1: Struttura generale di OpenFOAM [55].

Uno dei grandi vantaggi dell'utilizzo di OpenFOAM risiede nella sua natura *open source*, dove gli utenti possono effettuare modifiche su codici di solutori e utilities a seconda del loro impiego specifico, creando di fatto delle librerie ad hoc che vengono messe a disposizione di tutti, e facilitando quindi la collaborazione tra vari enti di ricerca e industrie.

A differenza di codici commerciali come ANSYS Fluent che sono muniti di interfaccia grafica, OpenFOAM si serve di software terzi come Paraview che permettono all'utente di eseguire il post-processing delle simulazioni, come ottenere contour plot di velocità, pressione, e di visualizzare i flussi di proprietà nel transitorio [55, 56].

I principali modelli fisici e solutori standard presenti nelle librerie di OpenFOAM sono:

- modelli di fluidodinamica di base;
- modelli di fluidi incomprimibili;
- modelli di fluidi comprimibili;
- modelli di flussi multifase;
- modelli di turbolenza DNS, RANS e LES;
- modelli di combustione;
- modelli di elettromagnetismo;
- modelli di scambio termico;
- modelli di flussi finanziari.

7.2 Struttura generale dei file in una simulazione OpenFOAM

I problemi fluidodinamici risolti con il codice OpenFOAM sono situati in una cartella *case* contenente delle sottocartelle, come mostrato in Fig. 7.2.

La cartella ***constant*** contiene la descrizione della griglia all'interno di una sottocartella ***polyMesh*** e le proprietà fisiche relative al caso in studio in file quali *constants*, *transportProperties*, *turbulenceProperties*.

La cartella ***system*** contiene i files dove sono riportate le istruzioni sulla soluzione del calcolo. I principali sono:

- *controlDict* contiene i parametri relativi al tempo di inizio e di fine, il passo di integrazione temporale, il solver impiegato per il calcolo, il numero di Courant massimo per definire la convergenza dei metodi numerici.
- *fvSchemes* contiene i diversi metodi di discretizzazione, sia spaziale che temporale, per le grandezze fisiche che compaiono nelle equazioni del modello.

- *fvSolution* contiene le istruzioni sulla risoluzione dei sistemi di equazioni lineari discretizzate, definendo le tolleranze di iterazione dei calcoli, fattori di sottoriassamento per migliorare la stabilità del calcolo e parametri necessari per la risoluzione degli algoritmi di accoppiamento pressione-velocità.

Inoltre, sono presenti altri file tra cui:

- *decomposeParDict* dove sono presenti informazioni relative alla partizione delle celle per l'esecuzione di calcoli in parallelo;
- *blockMeshDict* che contiene i parametri per la creazione di una griglia computazionale. Se questa deve essere tridimensionale, allora ci sarà *snappyHexMeshDict*;
- *setFieldsDict* che contiene informazioni iniziali non distribuite definendo una *box* di qualsiasi forma e dimensione (ad esempio, una box rettangolare contenente il 2% di aria).

La cartella ***time directories*** include tutte le cartelle relative agli intervalli di tempo che sono fatte stampare al termine della simulazione, ed attraverso il comando “*writeInterval*” definito nel *controlDict*, si può regolare la frequenza dei salvataggi.

Per eseguire una nuova simulazione, si definisce la cartella “0” che contiene tutte le condizioni iniziali e di bordo relative alle grandezze incognite da calcolare.

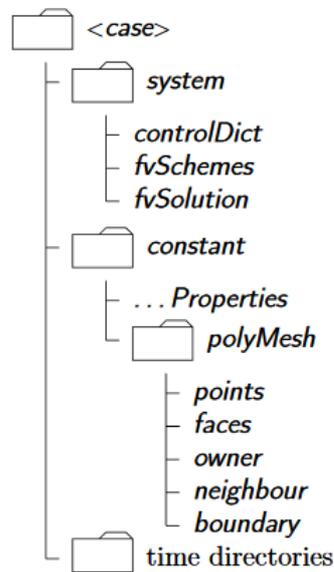


Figura 7.2: Struttura di una *case directory* [55].

Nella directory della simulazione, sono presenti altri due file. Il file *molTotal* viene generato durante l'esecuzione della simulazione e vengono stampati i valori delle

moli totali di CO_2 presenti e della sovrasaturazione per ogni intervallo di tempo. Il file *pressureTable* contiene il profilo di pressione utilizzato dall'azienda per eseguire la depressurizzazione e che viene letto dal codice per effettuare i calcoli.

7.3 Caso studio

Il solver *driftFluxFoam* è stato modificato per studiare il processo di degasamento di una bevanda gassata secondo quanto visto nella sottosezione 5.2.5.

7.3.1 Geometria

Il sistema da simulare è rappresentato dalla bottiglia di PET, il cui file CAD fornito dall'azienda, è stato sottoposto successivamente ad un'operazione di discretizzazione spaziale attraverso il dictionary file *snappyHexMeshDict*. Le istruzioni contenute nel file allocato nella directory “*system*”, permette di generare griglie tridimensionali contenenti celle esaedriche da superfici geometriche triangolari in formato STL (STereo Lithography interface format), presenti nella directory “*triSurface*” in “*constant*”.

Viene creata dapprima una griglia di base esagonale attraverso il comando *blockMesh* e successivamente si esegue la raffinazione seguendo le specifiche contenute nel dictionary file *snappyHexMeshDict*, quali i parametri di raffinazione, caratteristiche di raffinazione locali, e informazioni di iterazione per il raggiungimento della qualità finale della griglia.

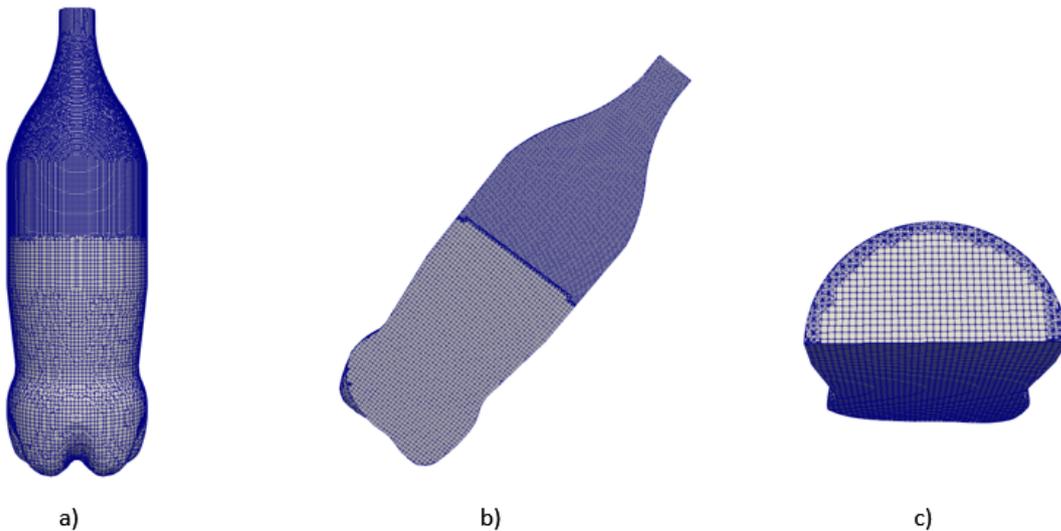


Figura 7.3: Discretizzazione spaziale della griglia: completa (a), laterale (b), dall'alto (c).

7.3.2 Condizioni iniziali e al contorno

Nella cartella “0” sono presenti i file contenenti le condizioni iniziali ed al contorno delle grandezze fisiche implementate nel codice.

Grandezze	Descrizione	B. C. Tap	B. C. Bottiglia
<i>Frazione volumica d'aria</i>	aria presente nel sistema	Inlet Outlet	zero Gradient
<i>Sovrasaturazione</i>	Eq. (2.18)	zero Gradient	zero Gradient
<i>Termine sorgente</i>	Eq. (8.1)	zero Gradient	zero Gradient
<i>Pressione</i>	$P - \rho gh$	uniform Fixed Value	fixed Flux Pressure
<i>Termine correttivo</i>	Eq. (5.33)	calculated	slip
<i>Velocità di diffusione</i>	Eq. (5.8)	calculated	no slip
<i>Velocità fase continua</i>	\mathbf{U}_2	calculated	no slip
<i>Velocità fase dispersa</i>	\mathbf{U}_1	calculated	calculated

Tabella 7.1: Condizioni al contorno delle grandezze fisiche che descrivono il processo di degasamento delle bevande gasate.

Per ogni grandezza, si definisce un *internalField* che rappresenta il valore iniziale presente nel sistema.

La frazione volumica di aria è nulla al tempo zero, e quindi si considera un sistema costituito da solo liquido, trascurando il fenomeno del *gas entrainment*. Sul tappo, si fissa la condizione *inlet Outlet* (ossia *zero Gradient* con backflow), dove viene definito il retroflusso costituito da aria.

Per la sovrasaturazione e termine sorgente, viene applicato una condizione di *zero Gradient* ovunque ed un valore iniziale interno nullo.

Il valore iniziale della pressione sarà pari al valore di saturazione da cui partirà il profilo di depressurizzazione presente nel file *pressureTable*: sul tappo si avrà una condizione di *uniformFixedValue*, mentre la bottiglia, essendo una parete (*wall*), avrà un *fixed Flux Pressure* dove il gradiente di pressione è impostato in modo che sia lo stesso di quello specificato dalle condizioni al contorno della velocità.

Le velocità di diffusione e delle fasi disperse e continue vengono calcolate sul tappo secondo le equazioni mentre a parete si considera una condizione di *noSlip*

solo per U_{dm} e U_2 trascurando di fatto ogni effetto viscoso. Il valore iniziale di velocità di diffusione è impostato a $1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$.

7.3.3 Proprietà delle fasi

Nella cartella “*constant*” vi sono una serie di files tra i quali:

- *constants*: contiene la lista delle costanti che verranno utilizzate dal codice per svolgere i calcoli;
- *transportProperties*: contiene le proprietà delle fasi, quali densità, viscosità, tipo di fluido;
- *turbulenceProperties*: sono specificati i modelli turbolenti da implementare nel codice; se viene inserita la keyword *laminar* alla voce `simulationType`, allora la simulazione sarà laminare. Il nostro caso studio sarà condotto in queste condizioni.

Fase	Transport Model	ν (m s^{-2})	ρ (kg m^{-3})	alphaMax
Aria	Newtonian	1,38E-05	1,814	1
Acqua	Newtonian	1,00E-06	1000	-

Tabella 7.2: Proprietà delle fasi per le simulazioni del degasamento della bottiglia.

Il file *constants* contiene i seguenti parametri:

- K e γ che rappresentano i parametri del modello implementato nel codice;
- `temperature`, la temperatura assoluta in Kelvin;
- `CO2 concentration`, la concentrazione espressa come volumi di CO_2 .

Per svolgere la simulazione della schiuma si definiscono i seguenti parametri:

- `molTotal`, le moli di CO_2 disciolta al tempo di rilancio delle simulazioni;
- `HenryConstant`, la costante di Henry in $\text{kPa m}^3 \text{ mol}^{-1}$;
- `initialLiquidVolume`, il volume iniziale di liquido (m^3) al tempo zero.
- C_f , una costante che lega la velocità di miscela con gli sforzi all’interfaccia gas-liquido per generare schiuma.

- `maxFoamAlpha` e `minFoamAlpha`: definiscono i valori della miscela da considerare come schiuma.

La frazione di miscela che sarà considerata come schiuma schiuma è definita come:

- `minFoamAlpha=0.4`;
- `maxFoamAlpha=0.85`.

Per simulare l'innalzamento del livello di liquido, si spegne il termine `Cf` e si invertono i valori di `FoamAlpha`, in modo da generare un intervallo impossibile per il codice che non considererà alcuna zona come schiuma, mentre per le simulazioni sulla formazione di schiuma si spegne il termine di generazione delle bolle `K`.

7.3.4 System directory

Schemi numerici di discretizzazione

Il file `fvSchemes` è suddiviso in una serie di sottoclassi, ciascuna dotata di una propria keyword che fa riferimento ad una specifico grandezza matematica, come osservato in Tab. 7.3.

Keyword	Categoria
<code>timeScheme</code>	derivata prima e seconda rispetto al tempo, $\partial/\partial t$, $\partial^2/\partial t^2$
<code>gradSchemes</code>	gradiente ∇
<code>divSchemes</code>	divergenza $\nabla \cdot$
<code>laplacianSchemes</code>	laplaciano ∇^2
<code>interpolationSchemes</code>	interpolazione dei valori dal centro delle celle a quello delle facce
<code>snGradSchemes</code>	componente del gradiente normale al centro della cella

Tabella 7.3: Keyword utilizzate nel file `fvSchemes` per definire le categorie dei diversi termini matematici delle equazioni implementate nel codice OpenFOAM.

Nella Tab. 7.4 sono riportati i diversi metodi numerici applicati per ogni keyword associata ad una grandezza fisica presente nel modello in esame, per lo studio dell'innalzamento del livello di liquido e per la schiuma.

Schemi numerici	Innalzamento livello	Schiuma
ddtscheme	Euler	Euler
gradschemes	cellMDLimited leastSquares 1	faceLimited leastSquares 1
div(rhoPhi, U)	Gauss limitedLinearV 1	Gauss upwind
div(phiU1, U1)	Gauss limitedLinearV 1	Gauss upwind
div(phi, U)	Gauss limitedLinearV 1	Gauss upwind
div(alpha1Phi)	Gauss limitedLinearV 1	Gauss limitedLinearV 1
div(phi)	Gauss limitedLinear0 1	Gauss upwind
div(tauDm)	Gauss linear	Gauss linear
div(tauMix)	Gauss linear	Gauss linear
div(tauU1)	Gauss linear	Gauss linear
laplacian	Gauss linear corrected	Gauss linear corrected
interpolation	linear	linear
snGradSchemes	corrected	corrected

Tabella 7.4: Schemi numerici per le simulazioni dell’innalzamento del livello e formazione di schiuma.

Per la discretizzazione temporale si adotta il metodo di Eulero implicito, che è del primo ordine e limitato.

Per il calcolo dei gradienti, si utilizzano due diversi schemi a seconda che la simulazione sia per l’innalzamento del livello o per la formazione di schiuma:

- **LIVELLO:** `cellMDLimited leastSquares`, che limita il valore del gradiente lungo la congiungente tra i centri delle celle adiacenti. L’estensione MD indica che si tratta di un limitatore multidimensionale (Multi-Dimensional) che limita il valore del gradiente nella direzione normale delle facce delle celle.
- **SCHIUMA:** `faceLimited leastSquares`, che limita il valore del gradiente sulla faccia stessa. È molto più diffusivo del precedente.

Il coefficiente 1, per entrambi gli schemi, garantisce limitatezza, ma porta ad avere diffusione. L’estensione `LeastSquare` lo rende uno schema del secondo ordine utilizzando il metodo dei minimi quadrati tra le celle/facce adiacenti.

Per i termini laplaciani, è stato scelto il metodo `Gauss linear corrected` che applica l’interpolazione lineare tra i centri delle celle adiacenti per griglie non ortogonali, ed è un metodo con accuratezza del secondo ordine ma che potrebbe dare problemi di convergenza con griglie non ortogonali oltre i 70°.

Gli `snGradSchemes` rappresentano la componente normale alla faccia, in comune alle due celle dai cui centri viene calcolato il gradiente e sono necessari per valutare

il termine laplaciano attraverso interpolazione di Gauss: in entrambi le simulazioni sono stati usati gli schemi `corrected`.

Infine, per la discretizzazione sulle interpolazioni è stato scelto un metodo `linear`, mentre, per quanto riguarda gli schemi utilizzati per la discretizzazione dei termini convettivi, ne sono stati utilizzati di diversi a seconda che si tratti di simulazione per l'innalzamento del livello di liquido e la formazione di schiuma:

- `Gauss upwind` per la velocità nella formazione di schiuma. È un metodo con accuratezza del primo ordine, limitato e stabile ma diffusivo.
- `Gauss limitedLinearV 1` per la velocità nell'innalzamento del livello di liquido. Sono dei metodi del secondo ordine ma limitati: la sigla `V` indica che si calcola un solo limitatore per ogni componente del vettore in base alla direzione sulla quale si ha un rapido cambiamento del gradiente. Il valore `1` corrisponde alla limitatezza maggiore, mentre `0` diventa `linear`. Hanno lo svantaggio di essere poco accurati.
- `Gauss linear` usato in entrambe le simulazioni per i tensori degli sforzi generati dall'interazione tra le due fasi, della miscela e dello sforzo viscoso della fase dispersa. È uno schema del secondo ordine non limitato.

Schemi numerici per le equazioni discretizzate

Nel file `fvSolution` si riportano gli algoritmi e i solutori delle equazioni discretizzate.

Per la pressione è stato utilizzato il metodo GAMG (Geometric Algebraic Multi-Grid) che è adatto per matrici simmetriche e garantisce una rapida convergenza.

Per l'equazione della frazione volumica d'aria si utilizzano dei correttori che regolano il numero di iterazioni da effettuare per ogni ciclo del calcolo della frazione volumica nel tempo.

La risoluzione del sistema di equazioni avviene con l'algoritmo PIMPLE, che accoppia il metodo SIMPLE e PISO: con il primo si assicura una rapida convergenza attraverso delle equazioni di sottorilassamento (che evitano la divergenza dei termini non lineari), mentre il secondo consente di effettuare simulazioni nel transitorio in maniera molto stabile [57].

Schemi numerici delle equazioni	Valore parametri
Frazione volumica d'aria	
nAlphaCorr	2
nAlphaSubCycles	3
cAlpha	1
icAlpha	0
Pressione	
solver	GAMG
nCelsCoarsestLevel	900
smoother	DICGaussSeidel
tolerance	1e-9
relTol	0.01
Velocità	
solver	smoothSolver
smoother	symGaussSeidel
tolerance	1e-07
relTol	0.1
minIter	1
PIMPLE	
nCorrectors	3
nNonOrthogonalCorrectors	1
momentunPredictor	no

Tabella 7.5: Schemi numerici per le equazioni discretizzate per le simulazioni del degasamento della bottiglia.

Nel *setFieldDict* viene creata una scatola a forma di parallelepipedo attraverso il comando `boxToCell`, dove si ha una frazione volumica di aria nulla al tempo iniziale. Questo valore verrà memorizzato nel file di backup e aggiornato per ogni intervallo di tempo a seguito della generazione di bolle.

```

boxToCell
{
    box (-1 -4 -1) (1 1.0325 1);
    fieldValue
    (
        volScalarFieldValue alpha.air 0.0
    );
}

```

Integrazione temporale

Nel file *controlDict* si definisce il solver che si vuole utilizzare per lanciare le simulazioni, il tempo di inizio (che sarà $t = 0$) ed il tempo di fine, che varierà a seconda del tipo di simulazione (che si tratti di innalzamento di livello o generazione di schiuma).

L'intervallo di discretizzazione temporale viene scelto in modo da soddisfare la condizione di Courant-Friedrichs-Lewy [28]:

$$CFL = \Delta t \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{\Delta x_i} \leq CFL_{\max} \quad (7.1)$$

L'Eq. (7.1) fa riferimento ad un caso n -dimensionale.

Il numero di Courant rappresenta una misura della quantità di informazioni (rappresentato dal vettore u) attraverso una cella computazionale di ampiezza Δx con un certo passo temporale Δt , ed è una condizione necessaria ma non sufficiente per garantire stabilità (quindi convergenza) dello schema di discretizzazione.

Le simulazioni sono state condotte con un passo temporale di 1×10^{-5} s ed un numero di Courant massimo di 0.5, mentre il massimo passo temporale è stato variato a seconda che si tratti di innalzamento del livello di liquido (1×10^{-5} s) o schiuma (2.5×10^{-5} s).

Le simulazioni del seguente lavoro di tesi sono state svolte su un cluster composto da nodi di CPU 2x Intel Xeon Scalable Processors Gold 6130 2.10 Ghz 16-cores con 22TB di memoria RAM DDR4 ¹.

¹Risorse di calcolo fornite da HPC@POLITO (<http://www.hpc.polito.it>).

Capitolo 8

Risultati sull'innalzamento del livello di liquido

Il seguente capitolo è diviso in due parti. Nella prima parte viene effettuata un'analisi di sensitività sul modello facendo variare i due principali parametri K e γ utilizzando la tecnica del DoE. Quindi il modello statistico costruito con il DoE viene utilizzato per effettuare l'identificazione parametrica, cioè la ricerca dei valori dei parametri del modello che meglio descrivono i dati sperimentali considerati.

Infine, nella seconda parte il comportamento del modello ottimizzato viene analizzato per diverse condizioni operative e le predizioni confrontate nuovamente con i dati sperimentali.

8.1 Modello implementato in OpenFOAM

Nel Cap. 5 è stato descritto il modello multifase **Diffusive Mixture Model** implementato in OpenFOAM per studiare il fenomeno del degasamento. Il termine sorgente della generazione di bolle ha la seguente forma:

$$S_p = K (S(t) - 1)^\gamma, \quad (8.1)$$

dove:

- $S(t)$ è l'indice di sovrasaturazione all'istante di tempo t , espresso come il rapporto tra la concentrazione di CO_2 nell'istante di tempo t ($C_{\text{CO}_2}(t)$) e quella di equilibrio ($C_{\text{eq}}(t)$); quest'ultima viene determinata dalla legge di Henry (Eq. (2.13)) che dipende sia dalla temperatura (poichè la costante di Henry dipende dalla temperatura) che dalla pressione (che compare esplicitamente nella legge di Henry).
- K (s^{-1}) è la costante che rappresenta la velocità con cui le bolle nucleano e crescono;

- γ è una costante puramente empirica che tiene conto della diversa dipendenza dalla sovrasaturazione di nucleazione e crescita.

Queste due costanti rappresentano i parametri incogniti del modello da ricercare per la convalida sperimentale.

La forma del modello scelto correla in maniera lineare la costante K con una proprietà fisica, la sovrasaturazione elevata ad un coefficiente (γ) e descrive la generazione delle bolle di gas nel liquido, senza considerare altri meccanismi di formazione delle bolle descritti nella Sez. 2.2, quali ad esempio il *gas entrainment*.

Come già descritto in precedenza si evidenziano diversi fenomeni:

1. *gas entrainment*: intrappolamento fisico di gas che avviene durante il riempimento;
2. nucleazione eterogenea: formazione di bolle sulla parete della bottiglia dovuta ad una sovrasaturazione S superiore all'unità;
3. nucleazione omogenea: formazione di bolle in seno al liquido dovuta ad una sovrasaturazione S superiore all'unità;
4. crescita delle bolle intrappolate o nucleate per diffusione della CO_2 in eccesso rispetto al valore di equilibrio.

Il termine riportato nell'Eq. (8.1) tiene conto dei fenomeni 2), 3) e 4). Esso rappresenta la velocità di formazione di bolle di gas espressa come velocità di crescita della frazione volumica di gas in seno al liquido ed è quindi somma delle velocità di nucleazione omogenea ed eterogenea e contiene anche l'effetto della crescita delle bolle di gas.

8.2 Condizioni operative

La descrizione dell'innalzamento del livello di liquido durante il degasamento è stata effettuata investigando diverse condizioni operative, come illustrato nelle Tab. 8.1 e Tab. 8.2, dove sono riportate le tre portate di riempimento investigate, le temperature di imbottigliamento e la concentrazione di CO_2 disciolta (o volumi o titolo).

Per le portate di riempimento, si parla di battente di liquido (espresso in millimetri) presente nel serbatoio di alimentazione. Per ragioni di confidenzialità i valori assoluti delle condizioni operative non vengono riportati. È possibile però segnalare che:

- $B1 < B2 < B3$;
- $T1 < T2$;

- $C1 < C2 < C3$.

Infine i valori di pressione di saturazione avranno un pedice che indicherà in ordine T_C.

Battente di liquido
B1
B2
B3

Tabella 8.1: Valori di battente di liquido nel serbatoio di alimentazione utilizzati per la simulazione del degasamento della bottiglia.

Temperatura	Concentrazione di CO ₂	Pressione di sovrasaturazione	Costante di Henry (kPa m ³ mol ⁻¹)
T1	C1	P ₁₁	1847.01
	C2	P ₁₂	1832.86
	C3	P ₁₃	1827.90
T2	C1	P ₂₁	2452.07
	C2	P ₂₂	2427.30
	C3	P ₂₃	2429.77

Tabella 8.2: Condizioni operative utilizzate per la simulazione del degasamento della bottiglia.

8.2.1 Profili di pressione

Il processo di degasamento è suddiviso in tre parti:

- una prima depressurizzazione;
- una fase di riposo;
- una seconda depressurizzazione fino a pressione atmosferica.

Le prove sono state condotte in due diverse modalità che differiscono per la velocità di degasamento e tempi di riposo:

- caso NORMALE: lento degasamento e fase di riposo lunga;

- caso STRESSATO: rapido degasamento e fase di riposo più breve della precedente.

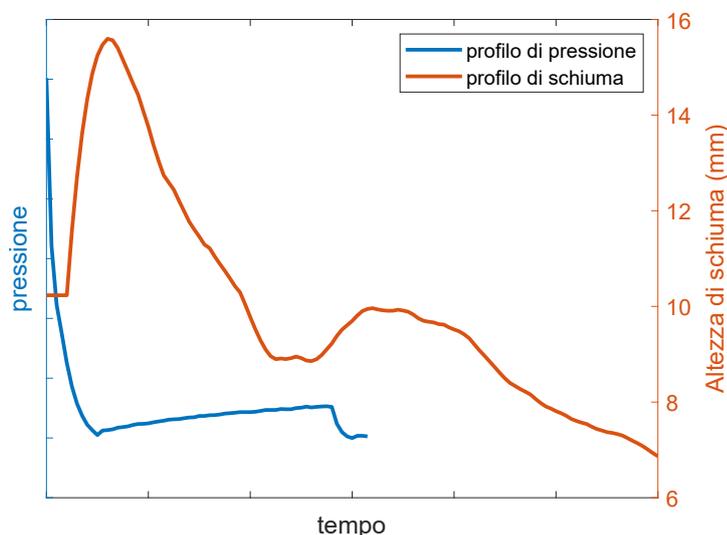


Figura 8.1: Profili di pressione a confronto per il caso C1_T1.

La temperatura ha un effetto diretto sul termine sorgente riportato nell'Eq. (8.1). Infatti, cambiando la temperatura si modifica la costante di Henry (Eq. (2.13)) e quindi la concentrazione di equilibrio e di conseguenza la sovrasaturazione. In particolare a basse temperature corrispondono valori della costante di Henry inferiori e quindi sovrasaturazioni più alte.

Anche il profilo di depressurizzazione ha un effetto diretto sul termine sorgente dell'Eq. (8.1). Infatti un valore istantaneo di pressione entra direttamente nella legge di Henry. In particolare pressioni più basse corrispondono a sovrasaturazioni più alte. E quindi conseguenza naturale che il profilo stressato corrisponda ad una generazione di bolle più alta che nel profilo normale.

Il battente di liquido che influisce sulla velocità di riempimento, non compare esplicitamente nel modello di degasamento. Il suo effetto viene quindi incorporato nelle costanti K e γ che compaiono nell'Eq. (8.1).

Ottenimento profili di pressione

L'azienda *Sidel* imposta nella macchina riempitrice il profilo di pressione seguendo una certa "ricetta" formulata per quelle particolari condizioni operative. Nel frattempo, attraverso una macchina fotografica ad alte frequenze, si acquisiscono le immagini della bottiglia per l'intera durata del processo e verranno analizzate da un software di analisi di immagine per determinare il punto di inizio e fine delle diverse fasi. Dalla Fig. 8.1 si ricava la funzione interpolante della curva di pressione che

servirà per determinare il valore di saturazione da cui partirà il profilo da inserire nel *pressureTable*.

8.2.2 Curve sperimentali di innalzamento del livello di liquido

Attraverso l’analisi delle immagini raccolte durante gli esperimenti di riempimento effettuati da *Sidel* all’interno di questo progetto, è possibile ricavare le curve di innalzamento del livello di liquido per ogni condizione operativa, individuando l’istante in cui il liquido si stacca dalla parete della bottiglia. Per ogni condizione operativa, è stato effettuato un triplicato, che verrà successivamente processato in ambiente Matlab applicando la media mobile, un metodo molto comune per filtrare dati molto rumorosi. Non tutte le prove effettuate in azienda presentano un triplicato, in quanto il software di analisi delle immagini non riusciva a leggere alcuni frame per problemi di luminosità.

Si raccolgono tutti i dati su un file Microsoft Excel che verranno esportati in Matlab per essere processati ed attraverso il comando `filter` si applica la media mobile. La funzione richiede in input il vettore da filtrare e la *windowSize*, uno scalare che definisce l’ampiezza dei termini sui quali verrà calcolerà la media mobile. Il valore ottimale di *windowSize* dipende dalla frequenza di campionamento e dal rumore delle curve: valori molto grandi portano ad avere curve lisce ma con la perdita di alcune informazioni. Nell’esecuzione dello *smoothing* delle curve sperimentali, la *windowSize* è stata variata in base alla qualità dei dati in input.

Nella Fig. 8.2 sono mostrati i grafici del triplicato filtrati, ed in basso a destra, il grafico finale risultante dall’operazione di media aritmetica dei tre precedenti.

8.3 Risultati modellistici dell’innalzamento del livello di liquido

Si imposta una *case directory* per la simulazione dell’innalzamento del livello di liquido, definendo gli schemi numerici e condizioni al contorno illustrati nel Cap. 7, le condizioni operative della Tab. 8.2 con il relativo profilo di pressione e la coppia di valori dei parametri del modello K e γ .

Al termine della simulazione, si esegue il post-processing con il software Paraview per estrarre i dati di altezza di livello di liquido:

- si crea un `Contour` a 0.5, che rappresenta l’interfaccia gas-liquido;
- con il comando `Integrate Variables` si esegue una media di tutte le celle aventi una frazione volumica di aria definita nel `Contour`;

- si applica Plot Selection Over Time per diagrammare l'altezza di liquido nel tempo.

Successivamente, si normalizza l'altezza a 0 in quanto il confronto si effettua tra le variazioni di altezza di liquido dall'interfaccia con l'aria.

Nella Fig. 8.3.a si riportano a titolo di esempio alcuni risultati delle simulazioni sull'innalzamento del livello di liquido a diversi valori di K e γ : il caso riportato è C1 @ T2 e modalità STRESSATA. Si nota già da subito come il parametro K descrive la quantità di bolle generate andando a determinare l'altezza delle curve, mentre il parametro γ che eleva ad esponente la sovrasaturazione descrive la velocità di formazione delle bolle, influenzando la concavità delle curve.

Il cambiamento dei punti di flesso avviene in corrispondenza dei due picchi di depressurizzazione dove si ha un salto di sovrasaturazione: nel grafico della Fig. 8.3.b, a seguito del primo picco si ha la fase di riposo dove la pressione rimane costante (nella Fig. 8.1 si nota un leggero aumento) fino al secondo picco di pressione dove si ha una nuova generazione di bolle: arrivati a pressione atmosferica, le curve raggiungono uno stazionario.

Osservando la Fig. 8.3a, le curve a pari valore di γ (ad esempio $K=0.01$ e $K=0.04$ con $\gamma=0.01$) presentano la stessa forma ma altezza diversa che dipende dal valore di K : nel grafico del termine sorgente sono rappresentate da due rette; valori di γ molto piccoli smorzano l'effetto della sovrasaturazione.

Se invece si mantiene fissa la quantità di bolle generate (K) e si aumenta la velocità con γ da 0,01 passando per 0,2 fino a 0,8, le curve cambiano la concavità in

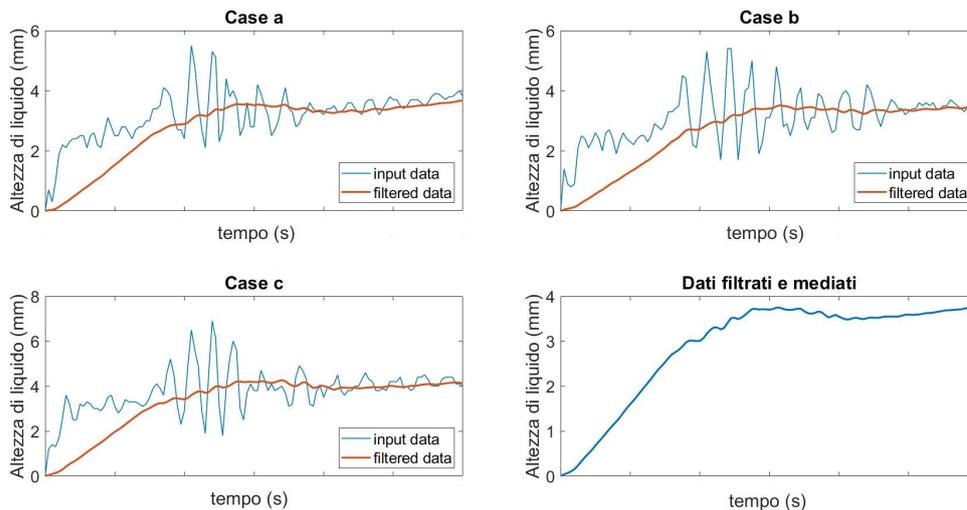


Figura 8.2: Curve sperimentali di innalzamento del livello di liquido filtrate e mediate in ambiente Matlab.

quanto si amplifica il termine della sovrasaturazione: si può osservare nel grafico di Fig. 8.3b l'incremento del valore del termine sorgente all'aumentare del parametro γ .

Ulteriori considerazioni in merito all'influenza dei valori modellistici saranno descritte nella Sez. 8.6.

8.4 Convalida delle curve sperimentali con il DoE

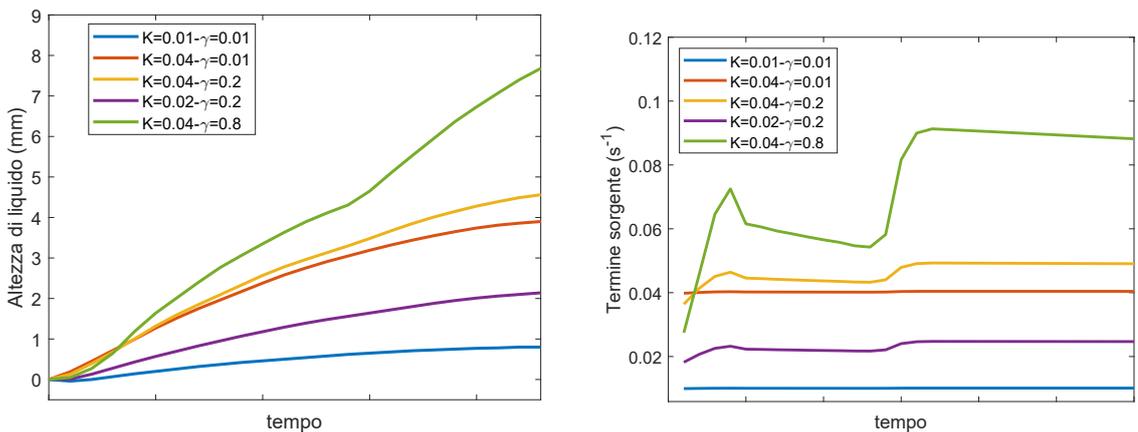
Si confrontano le curve sperimentali con quelle modellistiche per determinare la coppia di K e γ che descrive la dinamica di innalzamento del livello di liquido.

Come è possibile osservare nella Fig. 8.4, le curve modellistiche non sono in grado di seguire la dinamica reale per due ragioni:

- la forma del termine sorgente (Eq. (8.1)) è troppo semplice tale da non considerare tutti i fenomeni fisici reali descritti nella Sez. 2.2 ;
- il software di analisi delle immagini non è stato in grado di estrarre correttamente i valori di altezza di liquido dall'analisi dei frame per problemi di luminosità dell'ambiente di misura.

Per queste ragioni, si procederà con la predizione del massimo innalzamento del livello di liquido anziché catturarne la dinamica.

Inoltre, è possibile osservare che le prove condotte nelle due diverse modalità presentano tempi finali differenti: le prove con la modalità *stressata* raggiungono un



(a) Curve modellistiche dell'innalzamento del livello di liquido.

(b) Curve modellistiche del termine sorgente (Eq. 8.1) .

Figura 8.3: Curve modellistiche di innalzamento del livello di liquido e del termine sorgente per il caso C1_T2 in modalità STRESSATA.

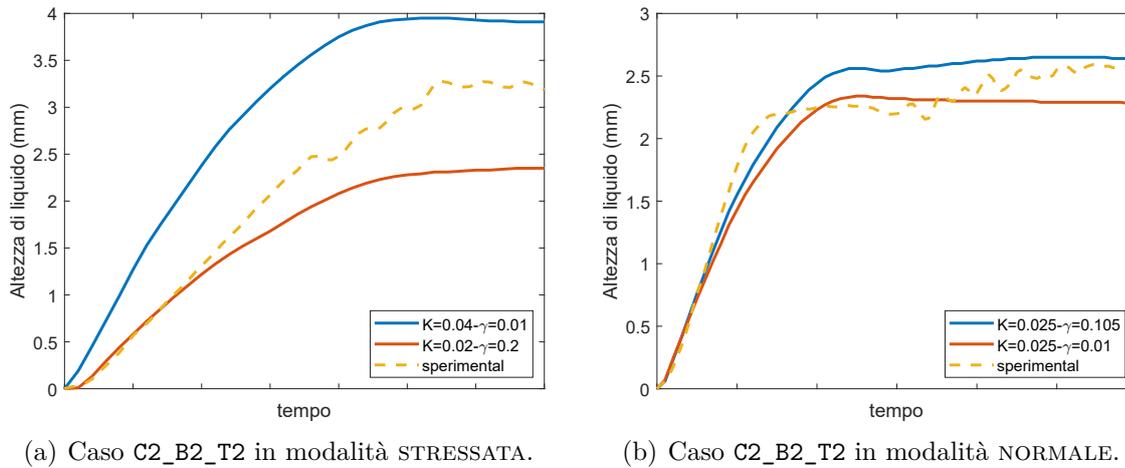


Figura 8.4: Confronto tra le curve sperimentali e quelle modellistiche per il caso C2_B2_T2.

plateau più rapidamente rispetto a quelle *normali* in quanto presentano un tempo di riposo più breve nel profilo di depressurizzazione.

Al fine di determinare i parametri del modello che sono in grado di generare una curva che passi per il punto massimo di ogni esperimento, si utilizza il DoE implementato nel software MODDE, sviluppato dalla Umetrics®. Attraverso questo strumento, siamo in grado di determinare la coppia dei parametri K e γ in grado di raggiungere l'altezza massima della condizione operativa in esame.

8.4.1 Impostazioni del DoE per eseguire l'ottimizzazione delle curve di livello

Per prima cosa si definiscono i campi di variazione dei due fattori, rappresentati dai parametri del modello, e la risposta, il valore di altezza massima.

Fattori	Campo di variazione
K	0,01-0,04
γ	0,01-0,2

Tabella 8.3: Definizione dei campi di variazione dei fattori per l'analisi del DoE.

Si imposta l'obiettivo del DoE, selezionando il metodo della isosuperficie di risposta (*Response Surface Modeling*, RSM) per ricavare il modello matematico che lega fattori e risposte e ottenere quindi, la coppia che fornisce il massimo ricercato: questo viene realizzato utilizzando il Central Composite Face.

Si completa il worksheet contenente le combinazioni causali dei due fattori nei range definiti inizialmente, con le relative risposte all'istante di tempo nel quale le curve sperimentali raggiungono il massimo.

Run order	K (s ⁻¹)	γ	Altezza di liquido (mm)
11	0,01	0,01	0,79
8	0,04	0,01	3,84
9	0,01	0,2	0,91
4	0,04	0,2	4,31
10	0,01	0,105	0,84
3	0,04	0,105	4,07
6	0,025	0,01	2,27
7	0,025	0,2	2,58
5	0,025	0,105	2,42
2	0,025	0,105	2,42
1	0,025	0,105	2,42

Tabella 8.4: Worksheet per il caso C1_T1_B1 in modalità NORMALE contenente l'ordine di esecuzione degli esperimenti eseguiti e le combinazioni casuali tra i due fattori.

L'ordine delle simulazioni è casuale poichè garantisce una maggiore sicurezza su quei fattori incogniti che potrebbero influenzare i risultati, mentre i replicati forniscono un'idea della variabilità (espressa come dispersione) della risposta. Attraverso il *contour plot* è possibile osservare il comportamento della risposta a seguito della variazione dei due fattori.

Con la funzione *Optimizer*, è possibile individuare la coppia K e γ che individua il massimo innalzamento delle curve sperimentali di livello. I valori ottimi sono riportati nelle Tab. 8.5 e Tab. 8.6, rispettivamente per le modalità NORMALE e STRESSATA.

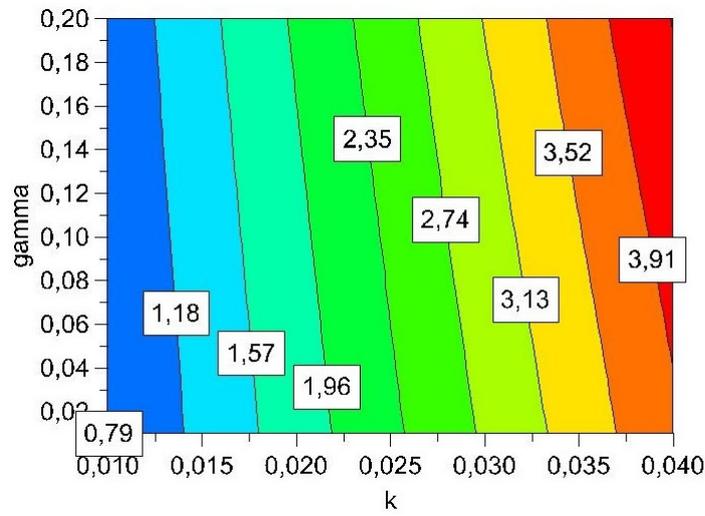


Figura 8.5: Contour plot con le etichette dei valori di risposta del modello definiti nel worksheet per il caso C1_T1_B1 in modalità NORMALE.

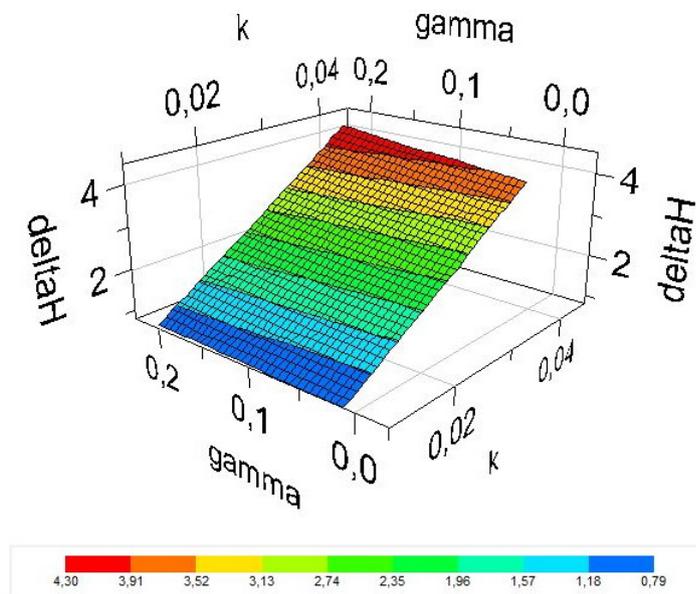


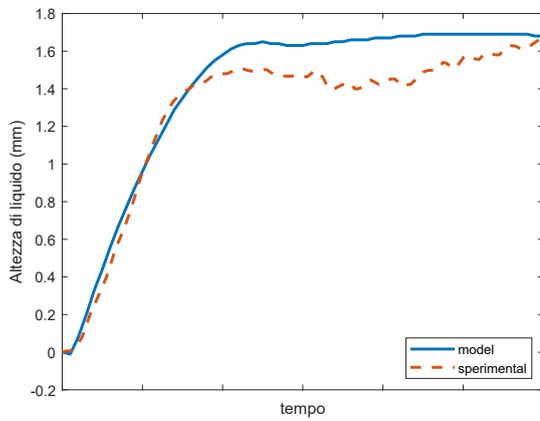
Figura 8.6: Isosuperficie di risposta per il caso C1_T1_B1 in modalità NORMALE.

Concentrazione CO ₂	T	Battente di liquido	K (s ⁻¹)	γ	H _{max} (mm)
C1	T1	B1	0,0173	0,1957	1,68
		B2	0,0283	0,1929	2,82
		B3	0,0328	0,1255	3,31
C1	T2	B1	0,0229	0,1764	2,49
		B2	0,0245	0,1148	2,51
		B3	0,0331	0,1263	3,54
C2	T1	B1	0,0157	0,1969	1,63
		B2	0,0228	0,1824	2,47
		B3	0,0281	0,143	2,99
C2	T2	B1	0,0191	0,1936	2,36
		B2	0,025	0,105	2,61
		B3	0,0358	0,1605	4,26
C3	T1	B2	0,0254	0,1454	2,74
C3	T2	B1	0,0165	0,0299	1,48
		B2	0,029	0,153	3,38
		B3	0,0339	0,164	4,05

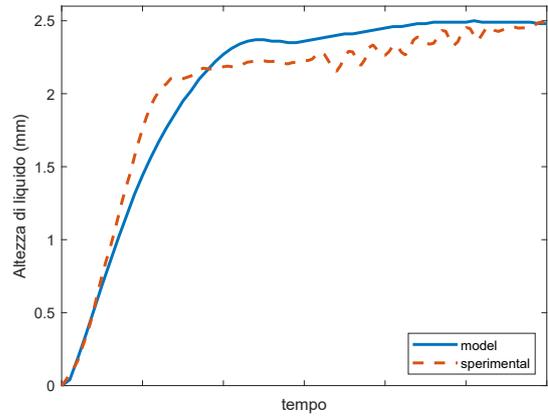
Tabella 8.5: Lista dei parametri modellistici K e γ per ogni condizione operativa di concentrazione di CO₂, battente di liquido e temperatura per la modalità NORMALE.

Concentrazione CO ₂	T	Battente di liquido	K (s ⁻¹)	γ	H _{max} (mm)
C1	T1	B1	0,0266	0,1962	2,8
		B2	0,0219	0,114	2,13
		B3	0,0217	0,1943	2,22
C1	T2	B1	0,0119	0,1943	1,24
		B2	0,021	0,0257	1,92
		B3	0,0284	0,161	3,17
C2	T1	B1	0,02	0,1	1,97
		B2	0,02	0,2	2,18
		B3	0,029	0,1145	3,11
C2	T2	B1	0,0318	0,1685	3,74
		B2	0,0282	0,1883	3,27
		B3	0,0324	0,1173	3,58
C3	T1	B1	0,0337	0,0938	3,55
		B2	0,0333	0,111	3,57
C3	T2	B1	0,0247	0,1158	2,67
		B2	0,0281	0,1958	3,46
		B3	0,0339	0,1909	4,23

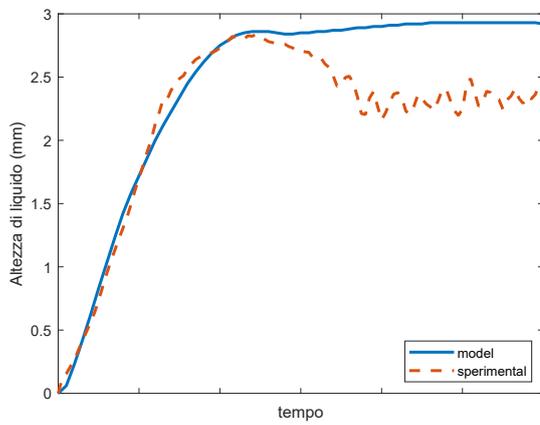
Tabella 8.6: Lista dei parametri modellistici K e γ per ogni condizione operativa di concentrazione di CO₂, battente di liquido e temperatura per la modalità STRESSATA.



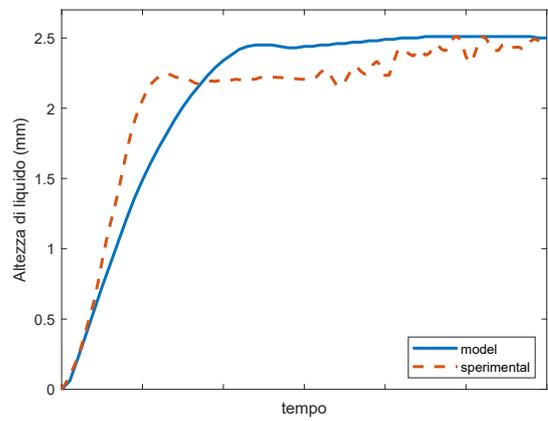
(a) Caso B1 @ T1.



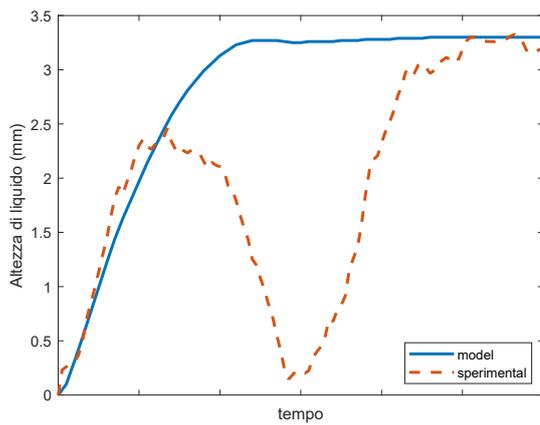
(b) Caso B1 @ T2.



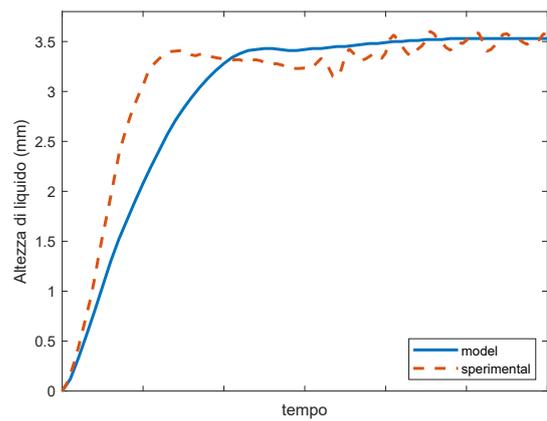
(c) Caso B2 @ T1.



(d) Caso B2 @ T2.

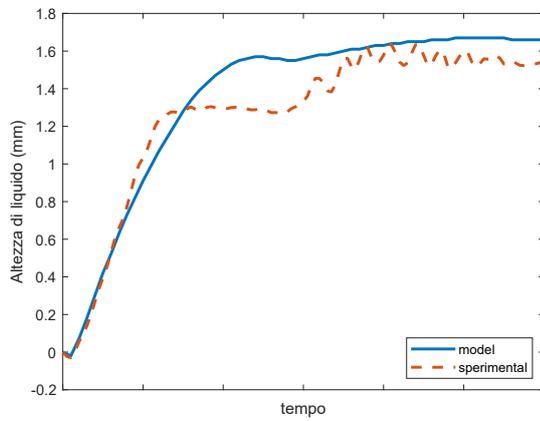


(e) Caso B3 @ T1.

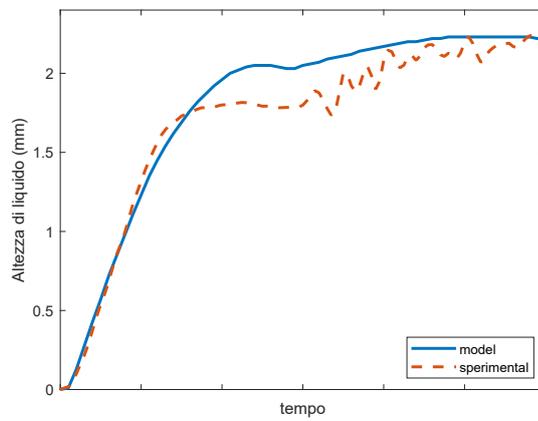


(f) Caso B3 @ T2.

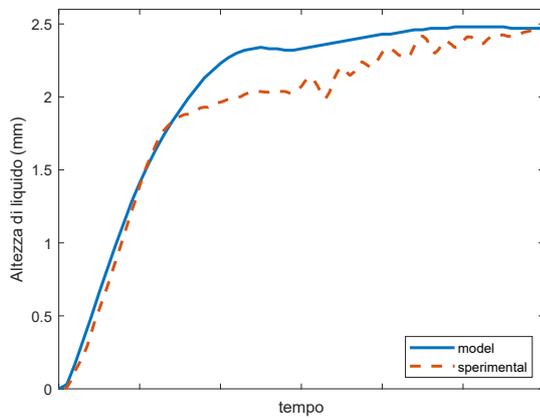
Figura 8.7: C1 in condizioni NORMALI.



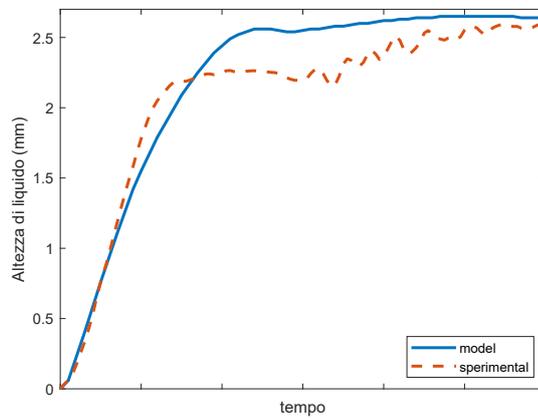
(a) Caso B1 @ T1.



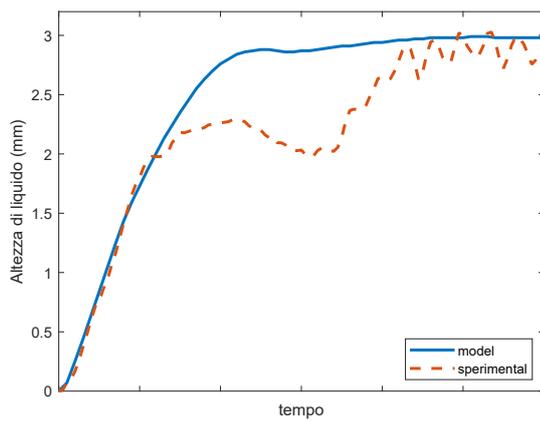
(b) Caso B1 @ T2.



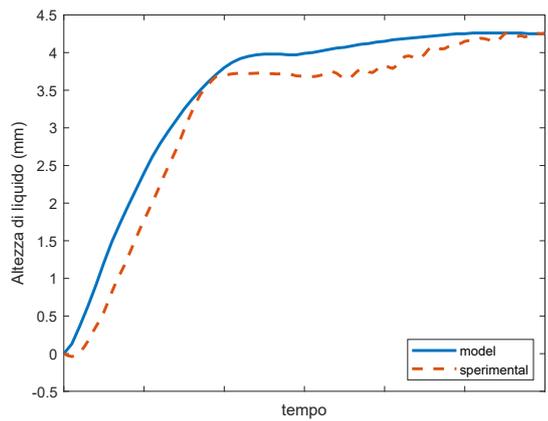
(c) Caso B2 @ T1.



(d) Caso B2 @ T2.

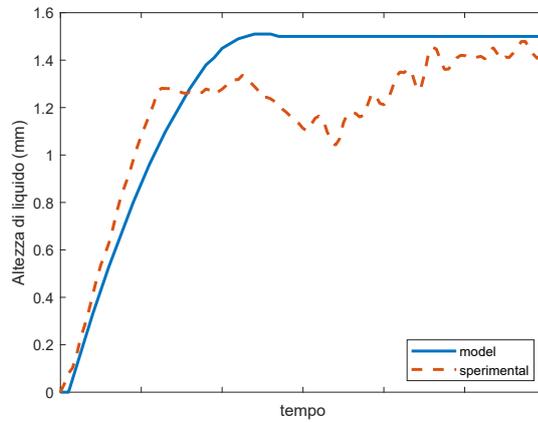


(e) Caso B3 @ T1.

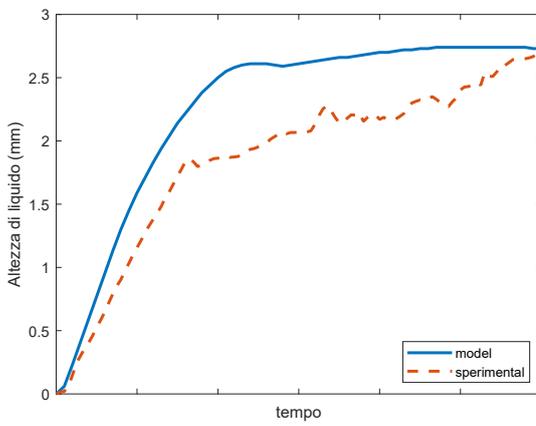


(f) Caso B3 @ T2.

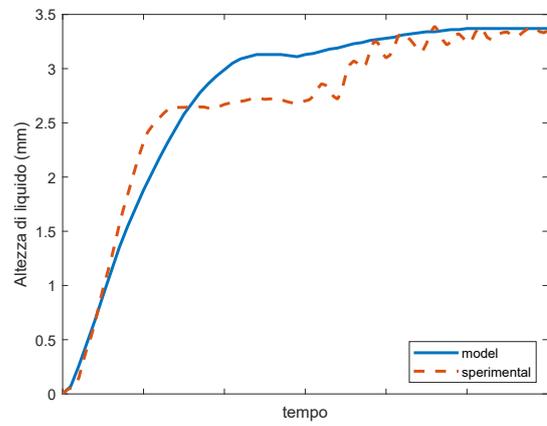
Figura 8.8: C2 in condizioni NORMALI.



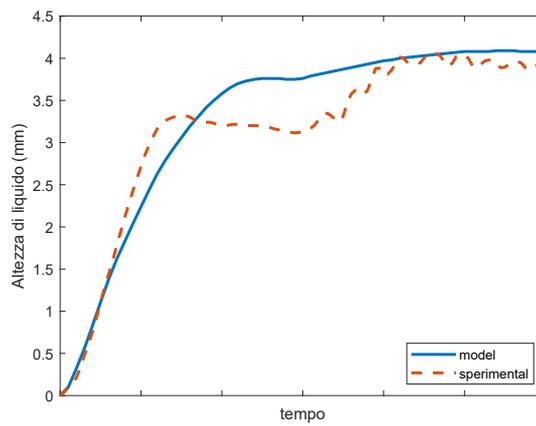
(a) Caso B1 @ T2.



(b) Caso B2 @ T1.

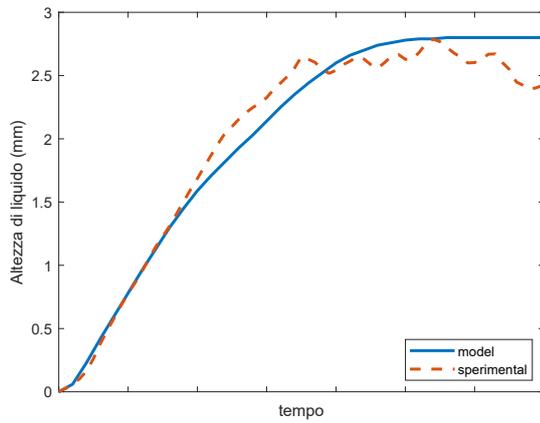


(c) Caso B2 @ T2.

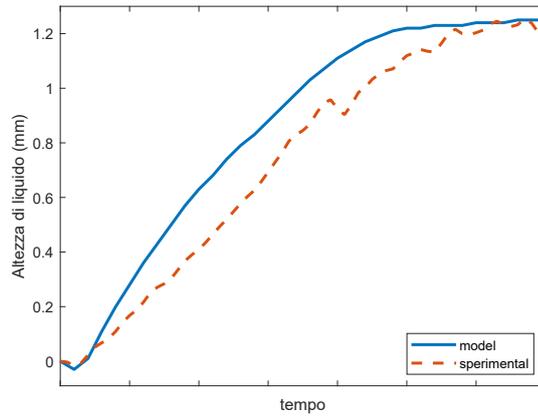


(d) Caso B3 @ T2.

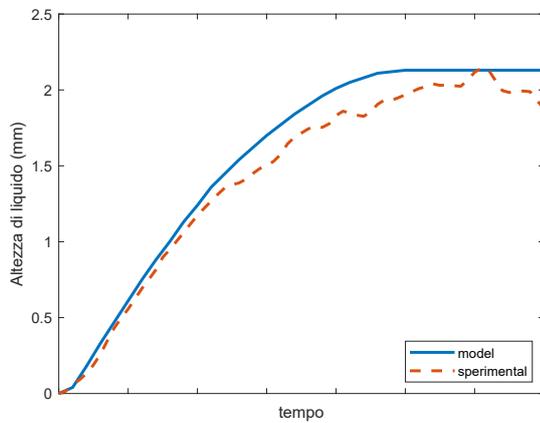
Figura 8.9: C3 in condizioni NORMALI.



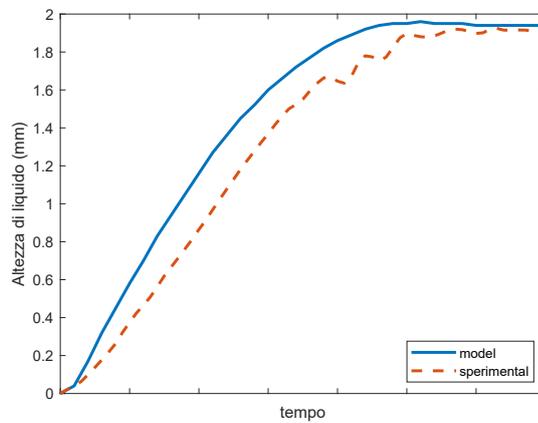
(a) Caso B1 @ T1.



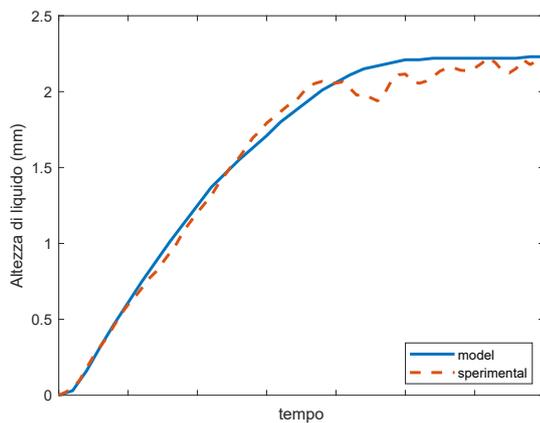
(b) Caso B1 @ T2.



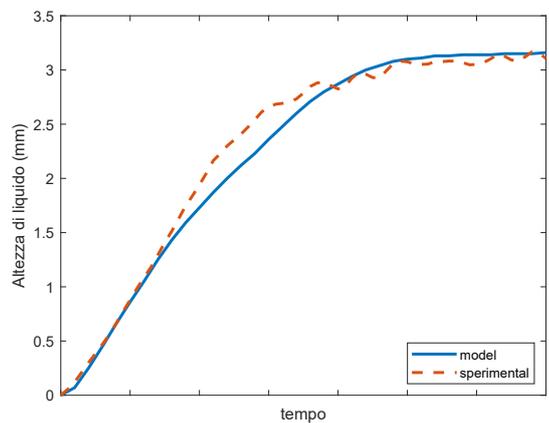
(c) Caso B2 @ T1.



(d) Caso B2 @ T2.

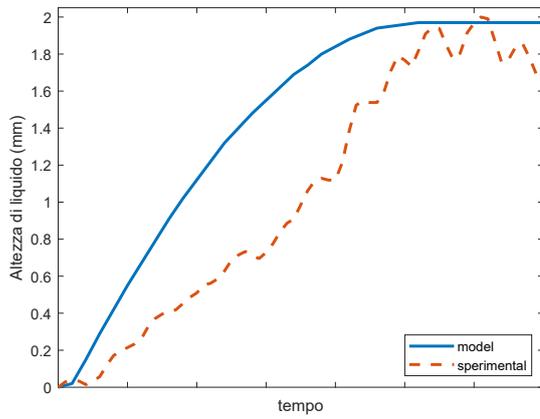


(e) Caso B3 @ T1.

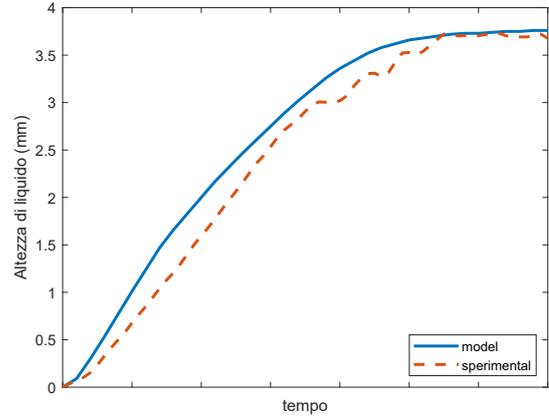


(f) Caso B3 @ T2.

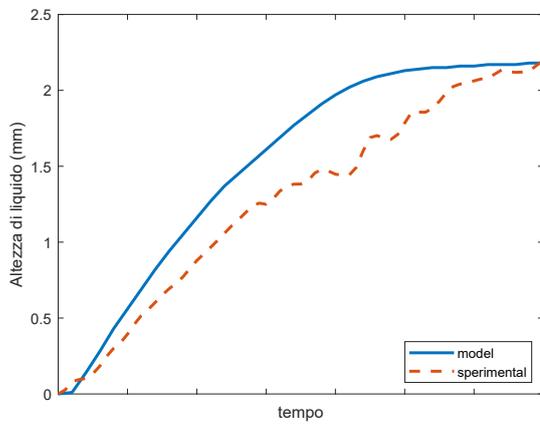
Figura 8.10: C1 in condizioni STRESSATE.



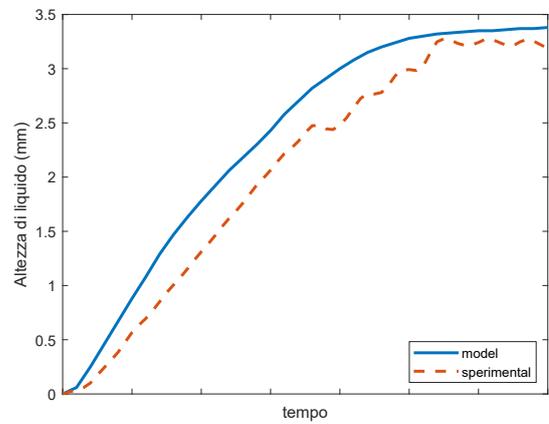
(a) Caso B1 @ T1.



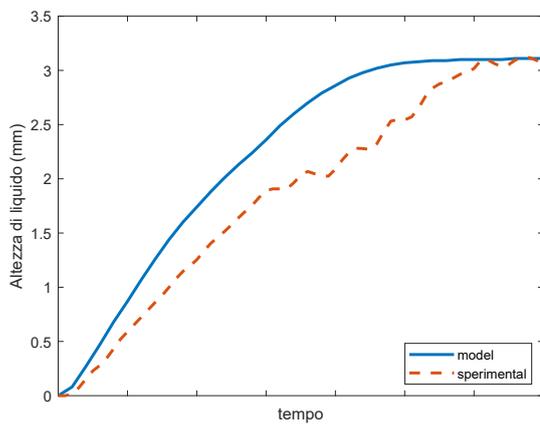
(b) Caso B1 @ T2.



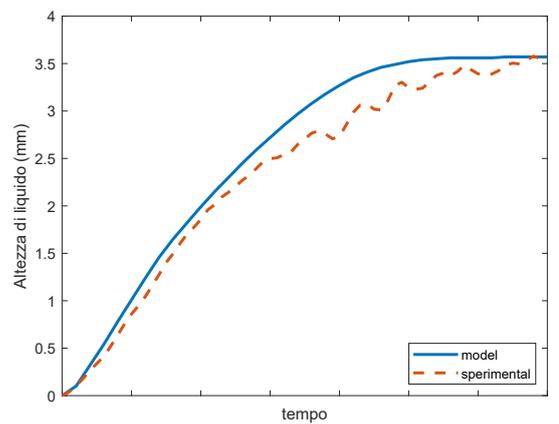
(c) Caso B2 @ T1.



(d) Caso B2 @ T2.

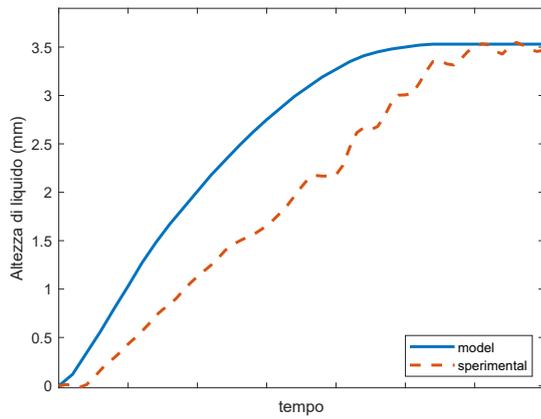


(e) Caso B3 @ T1.

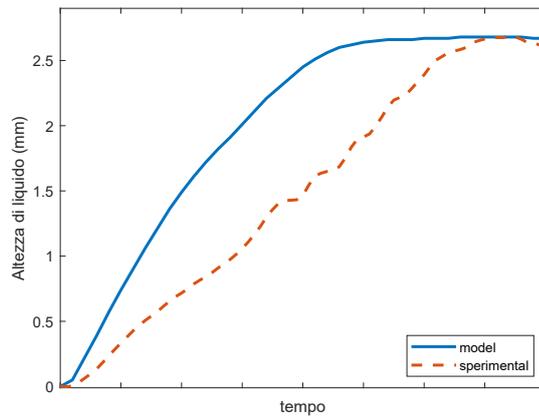


(f) Caso B3 @ T2.

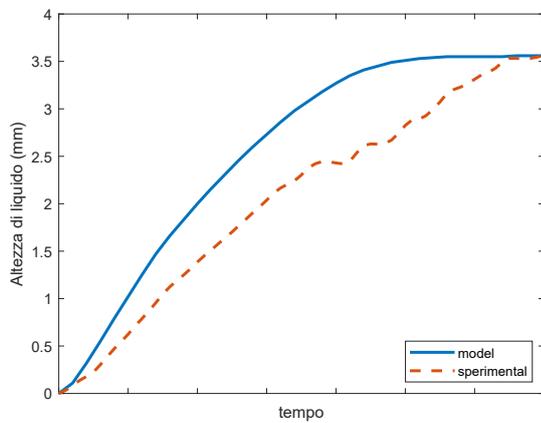
Figura 8.11: C2 in condizioni STRESSATE.



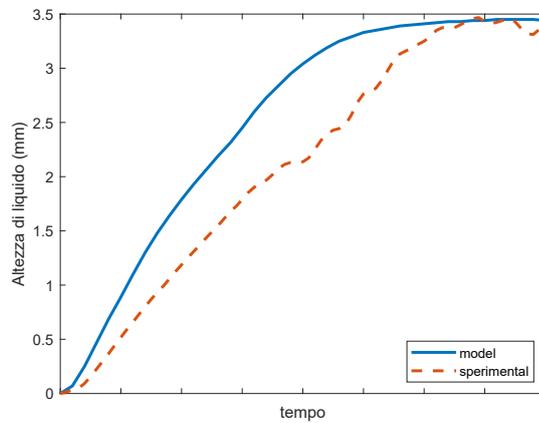
(a) Caso B1 @ T1.



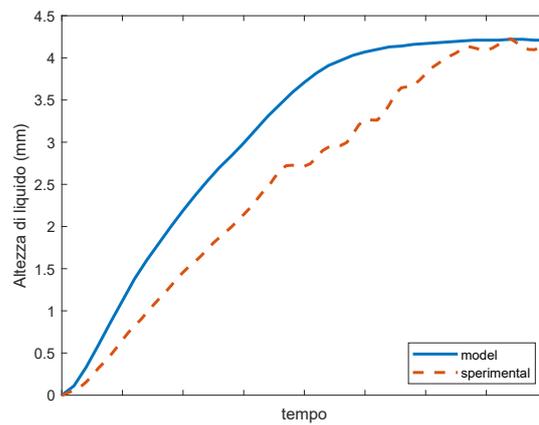
(b) Caso B1 @ T2.



(c) Caso B2 @ T1.



(d) Caso B2 @ T2.



(e) Caso B3 @ T2.

Figura 8.12: C3 in condizioni STRESSATE.

8.5 Intercambiabilità dei parametri del modello con le diverse condizioni operative

Dopo aver ricercato la coppia dei parametri del modello che meglio tracciano l'altezza massima del profilo di innalzamento di livello sperimentale, si è voluto investigare ulteriormente sulla validità del modello al variare delle condizioni operative, riportate nella Tab. 8.1 e Tab. 8.2:

- la temperatura influenza sia la solubilità di gas nel liquido, attraverso la costante di Henry, che l'energia di nucleazione delle bolle: in quest'ultimo caso, un aumento della temperatura ne riduce il valore (Eq. (2.8)) e la dimensione critica dei nuclei, formando un maggior numero nuclei di bolle;
- la velocità di riempimento (espressa come battente di liquido) influenza la velocità di nucleazione delle bolle che si formeranno per il meccanismo del *gas entrainment*;
- la concentrazione di CO₂ espressa in volumi, viene considerata attraverso la sovrasaturazione.

A questo proposito, verranno effettuati alcuni confronti:

- confronti tra le due modalità di degasamento;
- confronti tra i diversi volumi (a pari temperatura, modalità di degasamento, portata e volumi di CO₂);
- confronti con una stessa modalità di degasamento, variando una condizione e mantenendo costanti le altre.

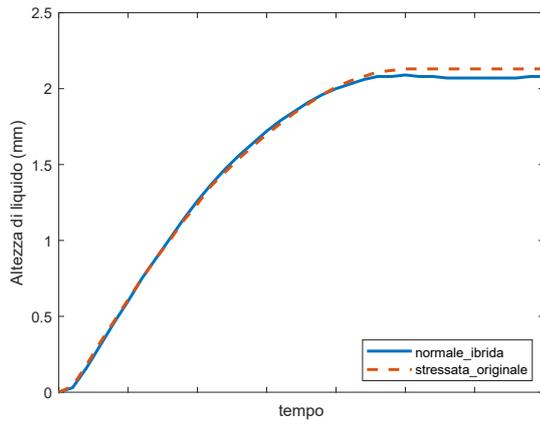
8.5.1 Confronti tra le due modalità di degasamento

La differenza tra i due casi risiede nella diversa velocità di degasamento e dei tempi di riposo tra le due depressurizzazioni.

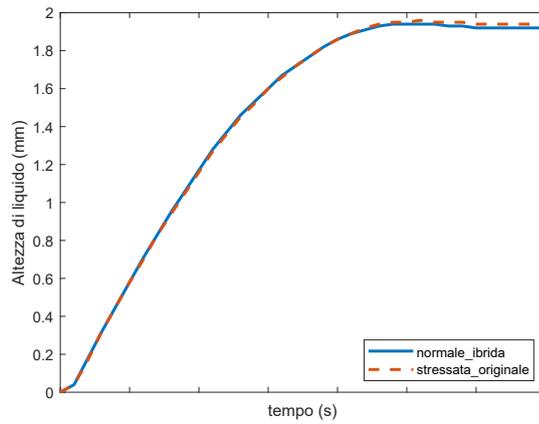
Il confronto viene effettuato nelle condizioni operative seguenti:

- battente di liquido: B2;
- temperature: T1 e T2.

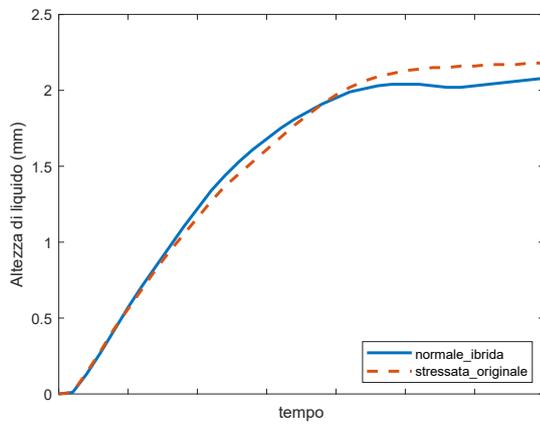
A pari condizioni di battente di liquido, volume e temperatura, è possibile osservare nelle Fig. 8.13 e Fig. 8.14 che le curve ibride ed originali sono quasi del tutto coincidenti in quanto la pressione di saturazione, che influenza la sovrasaturazione è la medesima.



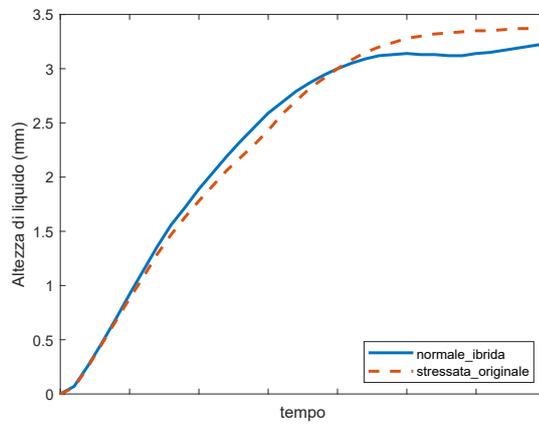
(a) C1 @ B2 & T1.



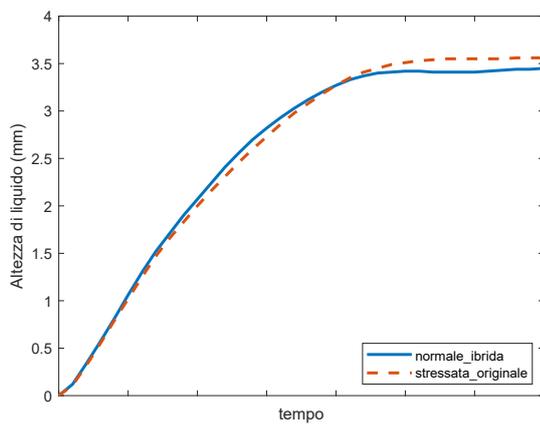
(b) C1 @ B2 & T2.



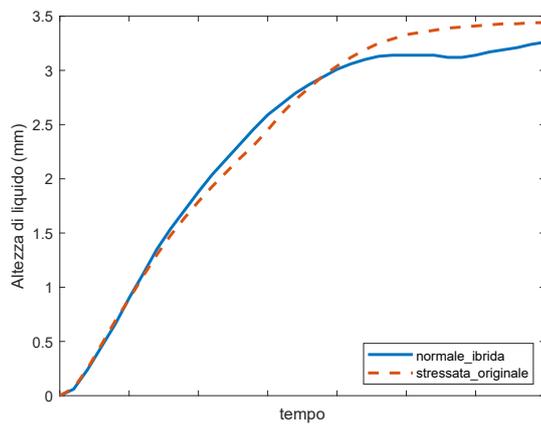
(c) C2 @ B2 & T1.



(d) C2 @ B2 & T2.

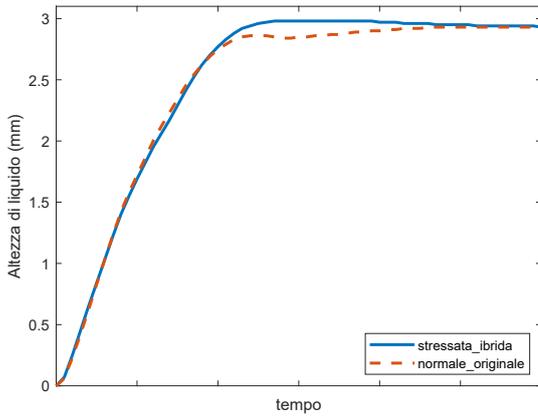


(e) C3 @ B2 & T1.

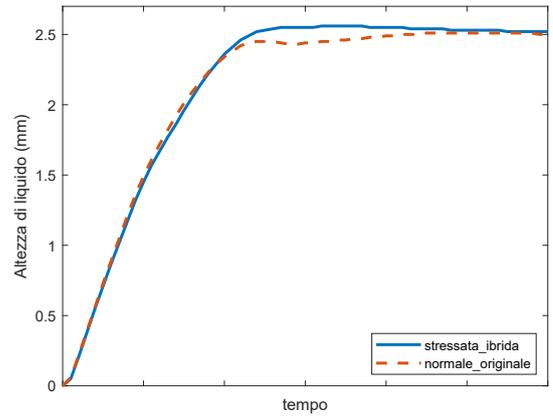


(f) C3 @ B2 & T2.

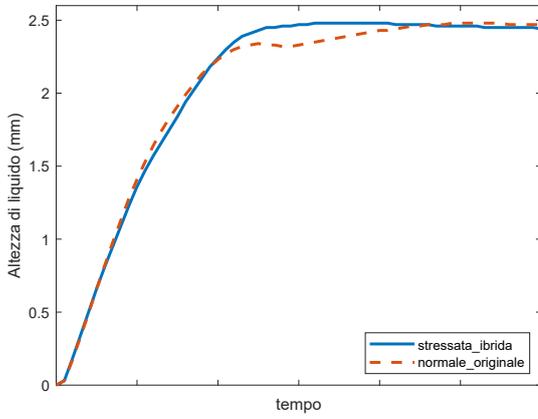
Figura 8.13: Confronti tra caso STRESSATO originale e NORMALE ibrido.



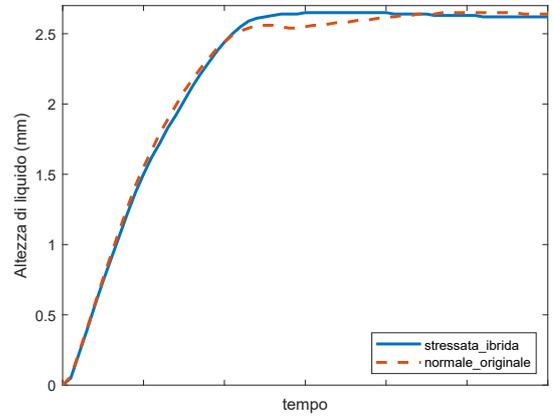
(a) C1 @ B2 & T1.



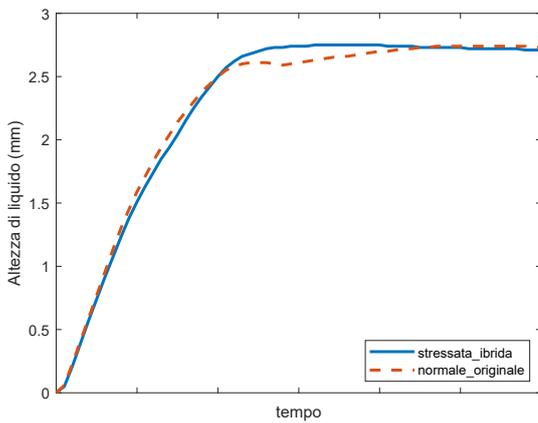
(b) C1 @ B2 & T2.



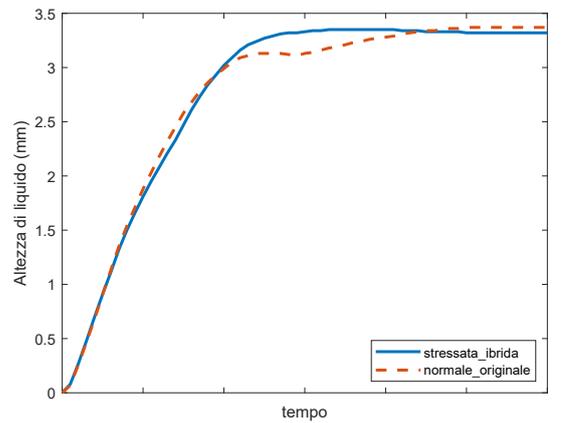
(c) C2 @ B2 & T1.



(d) C2 @ B2 & T2.



(e) C3 @ B2 & T1.



(f) C3 @ B2 & T2.

Figura 8.14: Confronti tra caso NORMALE originale e STRESSATO ibrido.

Si può solo osservare una piccola differenza che è dell'ordine dei decimi di millimetro, nel tratto finale delle curve: le curve STRESSATE saranno sempre al di sopra delle rispettive NORMALI poichè quest'ultime, aventi una fase di riposo più lunga, permettono alle bolle formatesi nella prima depressurizzazione di risalire ed evacuare; invece, nelle condizioni STRESSATE, non tutte le bolle riescono a risalire ed evacuare e si ritroveranno nella seconda depressurizzazione, dove la loro espansione, insieme alle nuove bolle, farà innalzare il livello di liquido verso altezze maggiori.

8.5.2 Confronti tra diverse concentrazioni di CO₂ e temperature

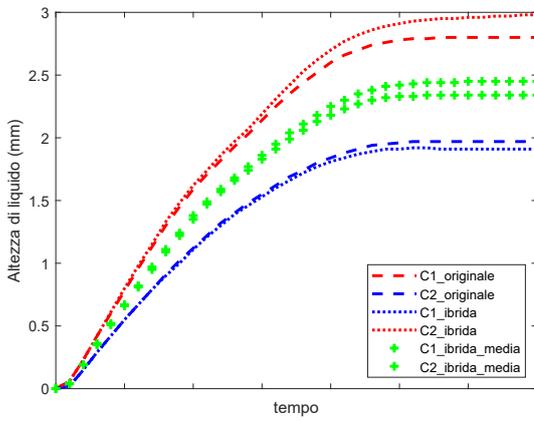
Passando da una concentrazione all'altra, a pari temperatura e portata, cambiano i valori di sovrasaturazione che influenzano la nucleazione delle bolle. Si vuole constatare che:

“Simulazioni con diverse concentrazioni di CO₂ hanno gli stessi valori di K e γ .”

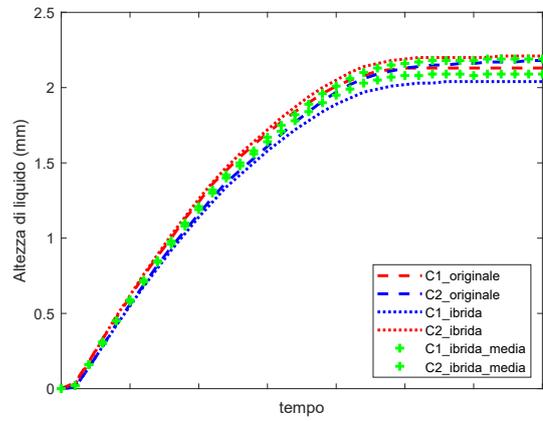
I confronti sono stati effettuati con il caso STRESSATO per i battenti di liquido B1 e B2 @ T1, dove sono state scambiate le diverse coppie dei parametri del modello della Tab. 8.6 e sono stati calcolati dei valori di K e γ medi quelli originali.

Con il confronto a pari battente di liquido (B1 e B2) e temperatura (T1) variando soltanto la concentrazione di CO₂ (Fig. 8.15), le curve di livello, originali ed ibride, non sono perfettamente coincidenti in quanto il diverso valore di valore di sovrasaturazione determina il valore della barriera energetica da superare per formare i nuclei. La stessa cosa si osserva a T2 (Fig. 8.16).

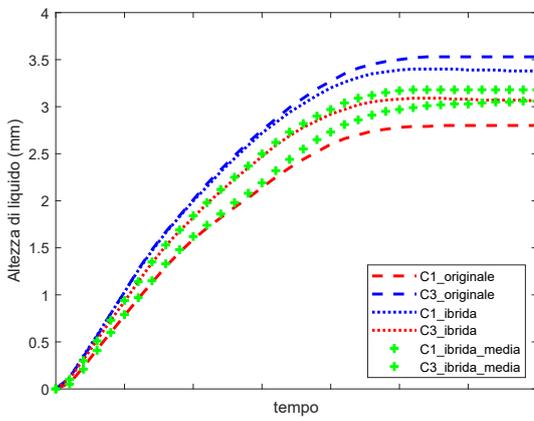
L'effetto della temperatura viene descritto dal modello attraverso il valore della costante di Henry e della pressione di saturazione, ed è stato investigato attraverso delle simulazioni in condizioni STRESSATE con il battente di liquido B1. Le curve con lo stesso colore, presentano gli stessi valori dei parametri modellistici K e γ .



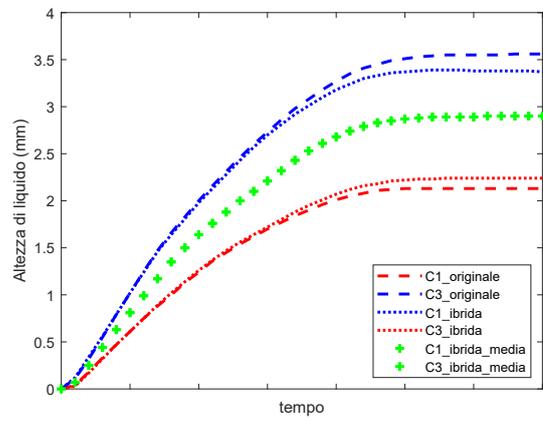
(a) C1 vs C2 @ B1 & T1.



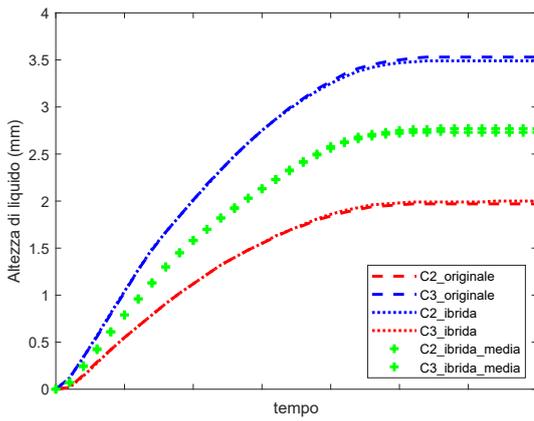
(b) C1 vs C2 @ B2 & T1.



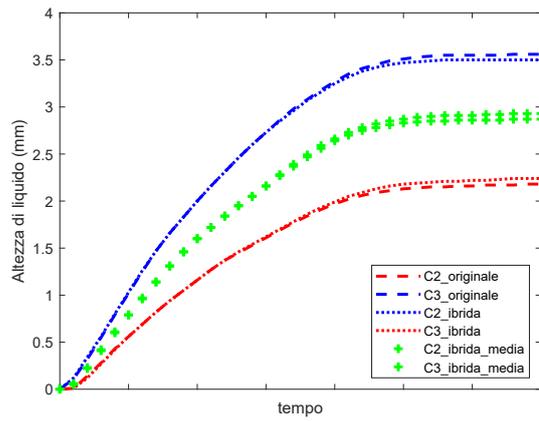
(c) C1 vs C3 @ B1 & T1.



(d) C1 vs C3 @ B2 & T1.

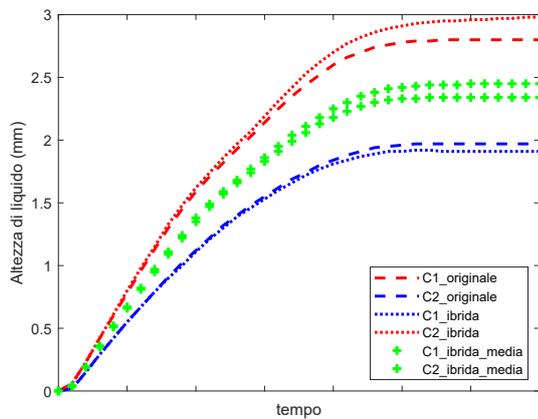


(e) C2 vs C3 @ B1 & T1.

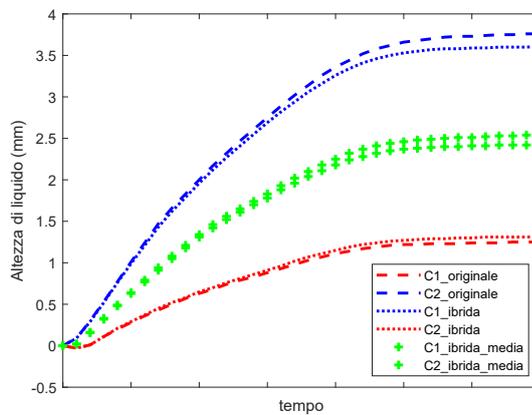


(f) C2 vs C3 @ B2 & T1.

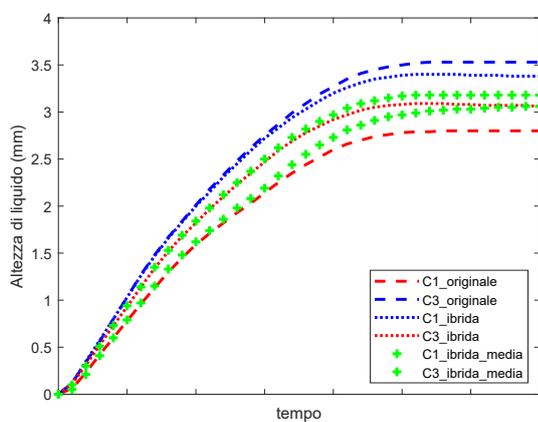
Figura 8.15: Confronti tra i volumi di CO₂ in condizioni STRESSATE @ B1, B2 di battente di liquido & T1.



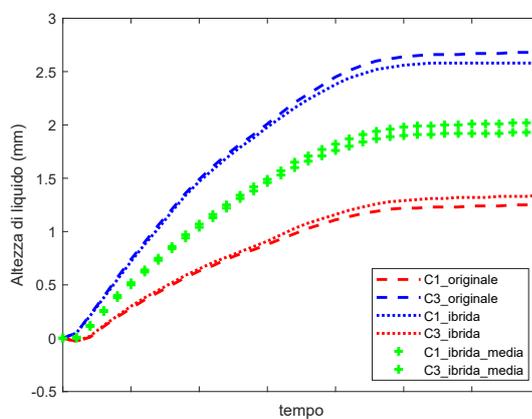
(a) C1 vs C2 @ B1 & T1.



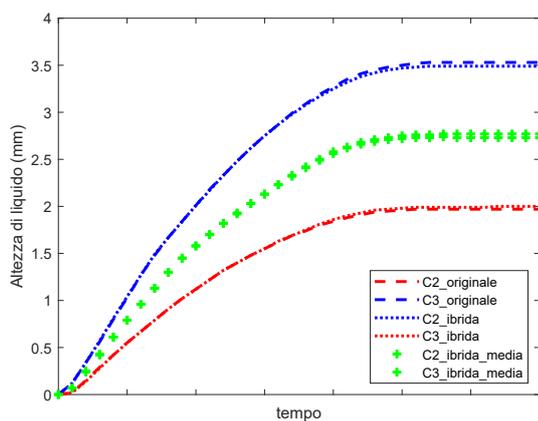
(b) C1 vs C2 @ B1 & T2.



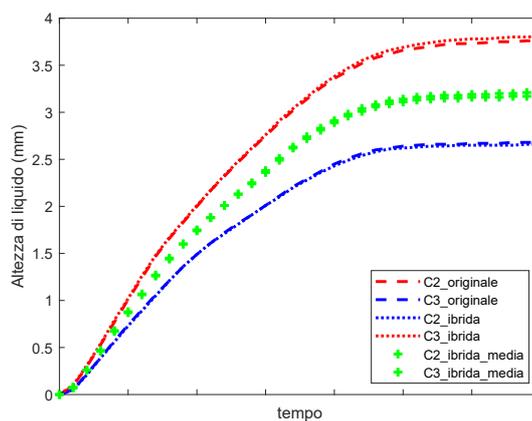
(c) C1 vs C3 @ B1 & T1.



(d) C1 vs C3 @ B1 & T2.

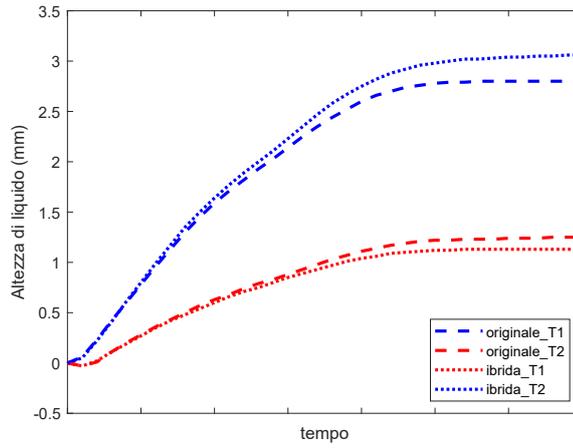


(e) C2 vs C3 @ B1 & T1.

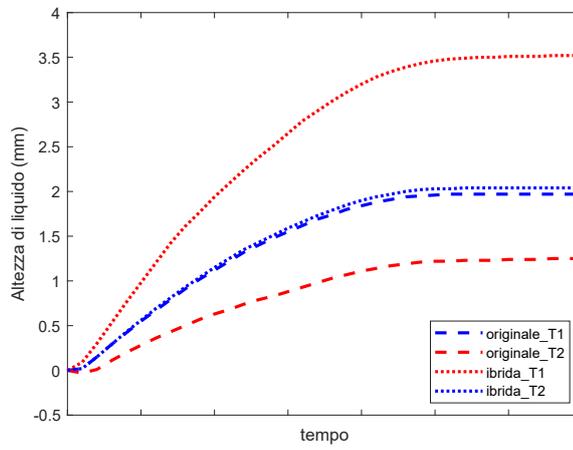


(f) C2 vs C3 @ B1 & T2.

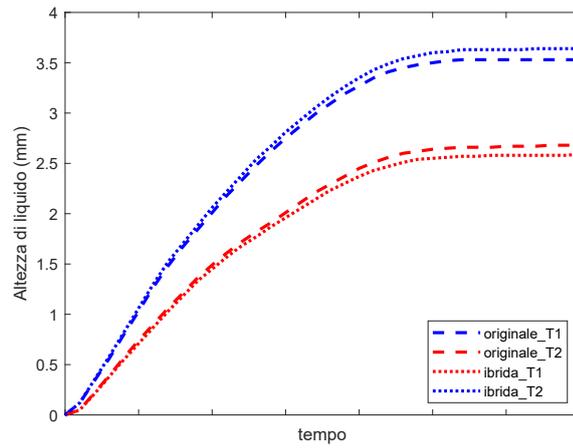
Figura 8.16: Confronti tra le concentrazioni di CO_2 in condizioni STRESSATE e a diverse temperature.



(a) C1 @ T1 vs C1 @ T2.



(b) C2 @ T1 vs C2 @ T2.



(c) C3 @ T1 vs C3 @ T2.

Figura 8.17: Confronti tra le diverse concentrazioni di CO_2 con T1 e T2 @ B1 & condizioni STRESSATE.

Dai confronti, emerge la forte influenza che esercita la temperatura sui parametri del modello.

In conclusione, da questi confronti è emerso che:

1. Non è possibile interscambiare le coppie di valori K e γ a diversa concentrazione di CO_2 in quanto i diversi valori di sovrasaturazione influenzano il valore di barriera energetica da superare;
2. La temperatura influenza la cinetica di nucleazione delle bolle, ma viene considerata in maniera indiretta nel modello.

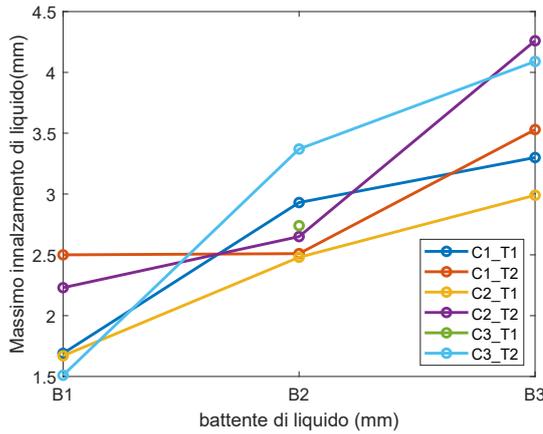
8.5.3 Andamento dell'altezza massima di liquido con parametri operativi

La Fig.8.18 riporta l'andamento del massimo valore di altezza con il battente di liquido e la concentrazione di CO_2 per le modalità NORMALE e STRESSATA.

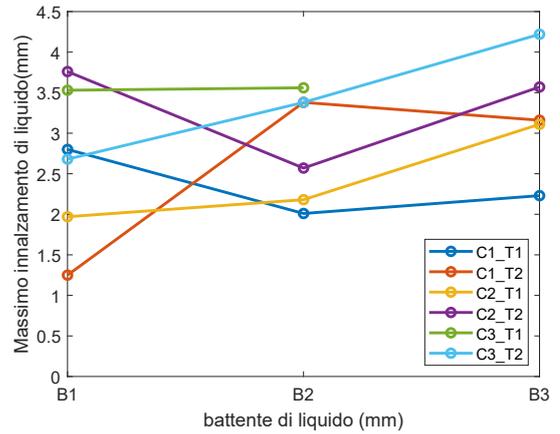
Con l'aumentare del battente di liquido, si intrappola una quantità di gas maggiore che formerà bolle per il fenomeno del *gas entrainment* (Sez. 2.2.4): l'andamento viene rispettato nella Fig. 8.18a per il caso NORMALE, mentre per il caso STRESSATO (Fig. 8.18b) l'unica prova che mostra un andamento in accordo con la fisica del sistema è la C3_T2.

Nel caso NORMALE, si osserva come il caso C2_T2 presenta un valore di altezza massimo per B3 maggiore del caso C3_T2 o come C2_T1 inferiore a C1_T1. Questo aspetto infatti può essere osservato nei grafici delle curve ottimizzate delle Fig. 8.7-8.12: nella maggior parte dei casi, all'aumentare della temperatura l'innalzamento di liquido aumenta poichè si ha una minore solubilità del gas ed una velocità di nucleazione delle bolle maggiore che espandono rapidamente, mentre in alcuni casi si ha una situazione opposta; questo, molto probabilmente potrebbe essere dovuto ad errori commessi durante l'esecuzione delle prove sperimentali, quali un mancato controllo della luminosità dell'ambiente (che ha reso difficile e in alcuni casi impossibile l'analisi dei frame) e la presenza di impurezze nella bottiglia che hanno influenzato i fenomeni di nucleazione delle bolle e quindi dell'innalzamento finale di liquido causato dalla loro espansione.

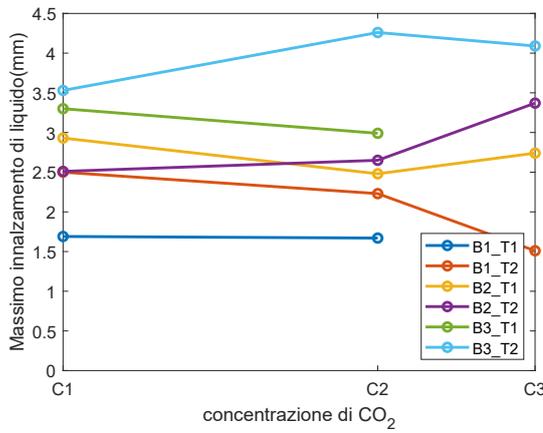
Anche per la concentrazione, la mancanza di prove sperimentali e gli errori dei quali sono affette, producono andamenti non coerenti con la fisica del sistema: a concentrazione di CO_2 maggiori, si dovrebbe avere un'altezza maggiore di liquido; osservando la Fig. 8.18d, il caso B3_T2 è l'unico che mostra un aumento in accordo con la fisica del sistema.



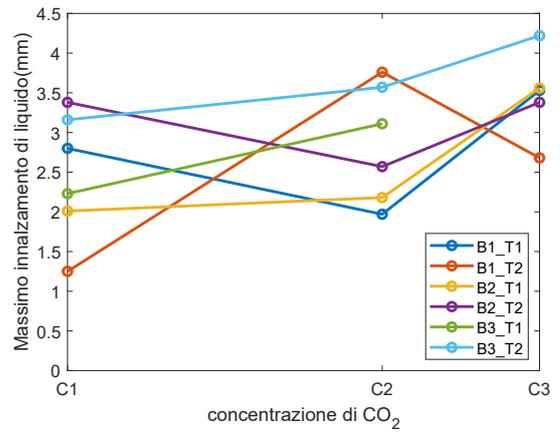
(a) Andamento della massima altezza di liquido vs battente di liquido in condizioni NORMALI.



(b) Andamento della massima altezza di liquido vs battente di liquido in condizioni STRESSATE.



(c) Andamento della massima altezza di liquido vs volumi di CO₂ in condizioni STRESSATE.



(d) Andamento della massima altezza di liquido vs volumi di CO₂ in condizioni STRESSATE.

Figura 8.18: Andamento dell'altezza massima di liquido in funzione del volume di CO₂ e battente di liquido nelle condizioni NORMALI e STRESSATE.

8.6 Influenza dei parametri K e γ

L'ultima analisi di questa prima parte del lavoro di tesi riguarda l'effetto dei valori dei parametri modellistici K e γ sui risultati delle simulazioni.

Dalle Tab. 8.5 e Tab. 8.6, sono stati calcolati dei valori medi di K e γ riportati nella Tab. 8.7. Inoltre, a partire da questi valori, è stato ulteriormente investigato il comportamento del modello per le tre concentrazioni di CO_2 ricercando, attraverso il DoE, dei nuovi valori di K e γ che dessero lo stesso innalzamento di livello di liquido sperimentale, mantenendo costante prima l'uno e poi l'altro. I dati nella Tab. 8.8 riportano dapprima la prova `K_fixed` e successivamente `\gamma_fixed` e sono rappresentate le curve di livello e termine sorgente nei grafici della Fig. 8.20.

\bar{K} (s^{-1})	$\bar{\gamma}$
0,03157	0,1564

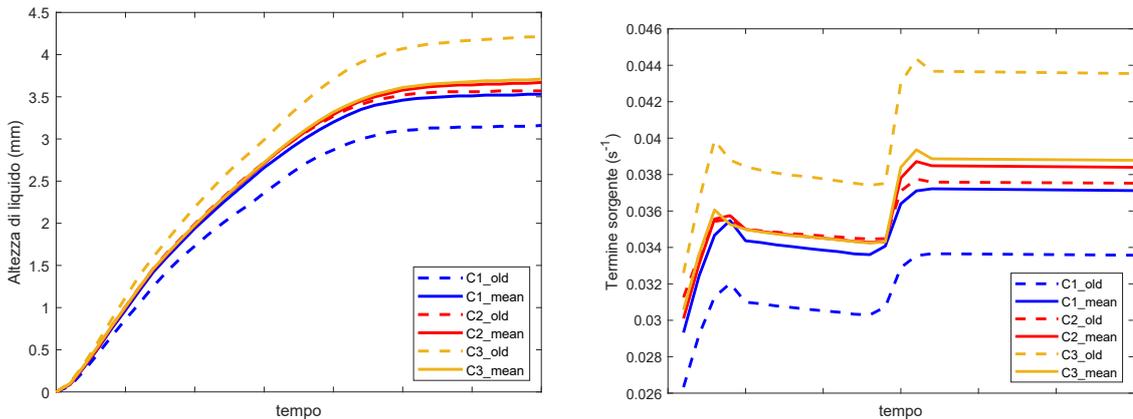
Tabella 8.7: Valori medi dei parametri modellistici.

Concentrazione di CO_2	\bar{K} (s^{-1})	$\bar{\gamma}$
C1	0,0316	0,0484
C1	0,0286	0,1564
C2	0,0316	0,1378
C2	0,0309	0,1564
C3	0,0316	0,2468
C3	0,0354	0,1564

Tabella 8.8: Valori dei parametri modellistici dei casi a battente di liquido B3 @ T2 in modalità STRESSATA con K costante e γ costante.

Dalla Fig. 8.19a, si osserva che la coppia di \bar{K} e $\bar{\gamma}$ individuata consente alle tre curve “medie” di essere quasi coincidenti tra loro e a quella di `C2_old`; la conferma arriva dal grafico del termine sorgente (Fig. 8.19b) che ci dice come il termine di generazione sia influenzato maggiormente dal K e γ piuttosto che dal termine di sovrasaturazione legato alla concentrazione di CO_2 .

Come già osservato nella Sez. 8.3, valori molto grandi del termine γ portano ad amplificare l'effetto della sovrasaturazione, mentre piccoli valori di γ tendono a



(a) Confronto tra le curve di innalzamento di livello di liquido a C1, C2 e C3 volumi di CO₂ con i parametri modellistici originali e quelli medi.

(b) Confronto tra i termini sorgente a C1, C2, C3 con i parametri modellistici originali e quelli medi.

Figura 8.19: Curve di innalzamento del livello di liquido e termine sorgente con i parametri modellistici originali, medi e con K e γ fissati per la modalità STRESSATA con B3 di battente di liquido @ T2.

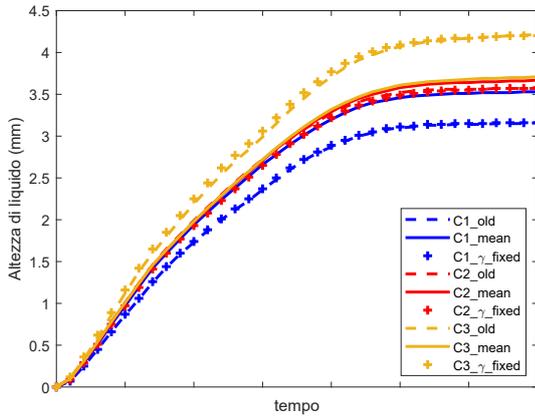
semplificare l'Eq. (8.1) alla sola K annullando di fatto l'effetto della temperatura e della concentrazione di CO₂. Un'ulteriore conferma a questa affermazione viene illustrata nella Fig. 8.21 dove sono state eseguite delle simulazioni con C1 e C3 concentrazioni di CO₂.

Si può dedurre quindi come il modello scelto per generare le bolle risulta essere valido in un campo di valori di γ compreso tra 0.01 e 0.8, che costituiscono i limiti di accuratezza del modello.

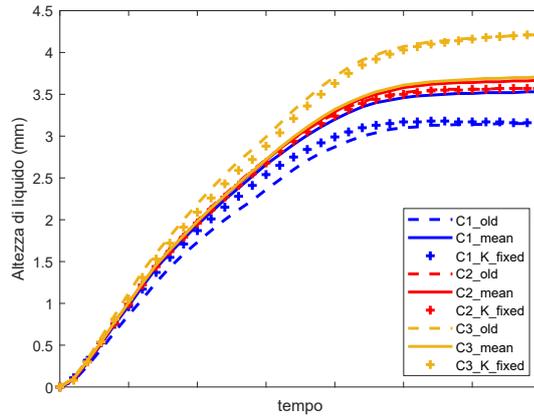
Relazioni del parametro K al variare delle condizioni operative

Una volta compreso che i valori ricercati del parametro γ per descrivere l'ottimo delle curve sperimentali non influenza il termine di generazione delle bolle, sono stati ricercati i parametri K per ogni titolo di CO₂ del caso B3_T2 in modalità STRESSATA, mantenendo costante $\gamma = 0.1564$. Si rappresenta l'andamento del parametro K in funzione della temperatura, concentrazione di CO₂ e battente di liquido per valutare una possibile correlazione.

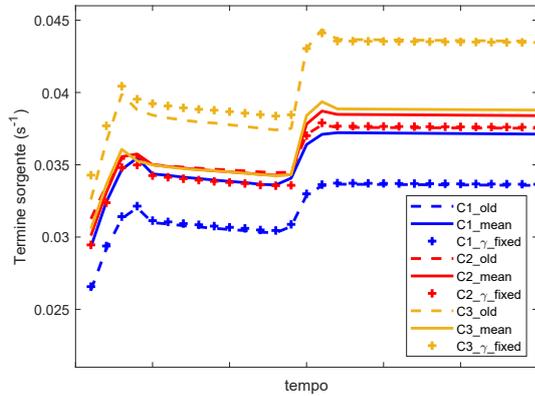
Con i grafici riportati nelle Fig. 8.22 e Fig. 8.23, si nota come l'andamento tra i diversi K in funzione delle condizioni operative non sia coerente con la fisica del sistema e riassume quanto emerso finora dall'analisi nella Sez. 8.5. Questo ci porta a concludere che non è possibile ricavare una correlazione per il solo parametro K al variare delle condizioni operative.



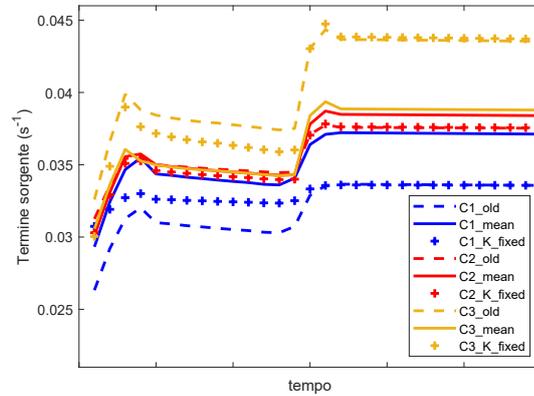
(a) Confronto tra le curve di innalzamento di livello di liquido a C1, C2, C3 con i parametri modellistici originali, medi e con γ fisso.



(b) Confronto tra i termini sorgente a C1, C2, C3 con i parametri modellistici originali, medi e con K fisso.



(c) [Confronto tra i termini sorgente a C1, C2, C3 con i parametri modellistici originali, medi e con γ fisso.



(d) Confronto tra i termini sorgente a C1, C2, C3 con i parametri modellistici originali, medi e con K fisso.

Figura 8.20: Curve di innalzamento del livello di liquido e termine sorgente con i parametri modellistici originali, medi e con K e γ fissati per la modalità STRESSATA con B3 di battente di liquido @ T2.

Modifiche future per il modello

Nonostante i dati sperimentali siano affetti da errori sistematici, è stato fatto un tentativo di derivare un modello matematico per i parametri K e γ in funzione della concentrazione di CO_2 , temperatura e battente di liquido; quest'ultimo non rientrando direttamente nella definizione del termine sorgente di Eq. (8.1), è stato comunque considerato al fine di ricavare un'unica relazione che tenesse conto di tutte le condizioni operative. Le relazioni sono state ottenute il software MODDE effettuando uno Screening (Sez. 6.3.1) dei dati delle Tab. 8.5 e Tab. 8.6 ed utilizzando

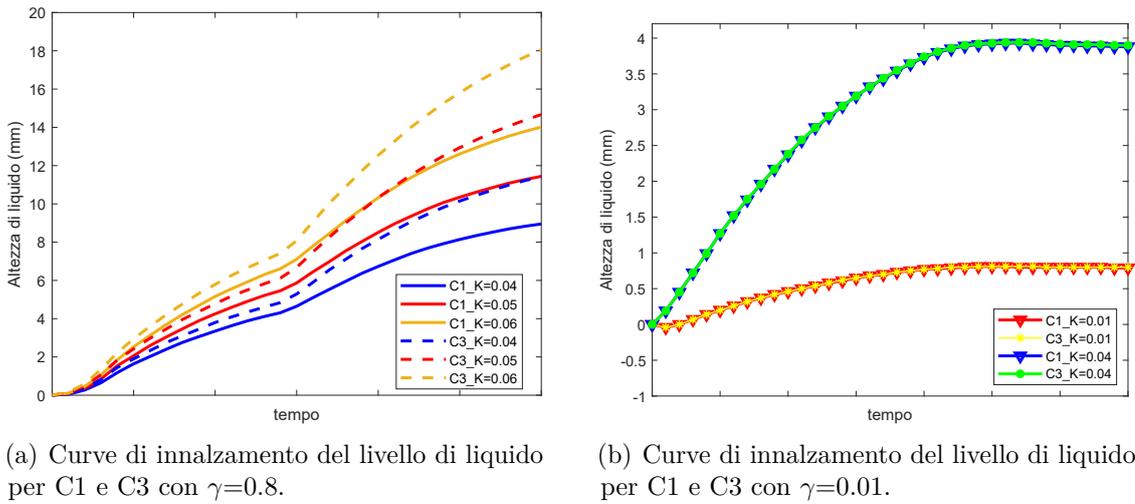


Figura 8.21: Influenza del parametro γ sulla forma delle curve di innalzamento del livello di liquido.

il modello statistico del Full Factorial Design in modo da considerare tutti i termini di interazione (Sez. 6.3.2). La relazione finale per i parametri K e γ è riportata in Eq. (8.2):

$$f(C, T, B) = \beta_0 + \beta_C \cdot C_i + \beta_B \cdot B + \beta_T \cdot T + \beta_{BC} \cdot BC + \beta_{BT} \cdot BT + \beta_{TC} \cdot TC, \quad (8.2)$$

dove:

- β_i sono i coefficienti del modello statistico riferiti per ogni condizione operativa;
- B, C, T sono i valori rispettivamente di battente di liquido, concentrazione di CO_2 e temperatura.

Coefficienti	K normale	γ normale	K stressato	γ stressato
β_0	0,04337	0,8063	0,05256	0,9937
β_C	-0,09546	-0,1102	0,000747	-0,2126
β_D	0,05837	-0,00613	-0,00415	-0,03148
β_B	-0,00054	-0,00096	-3,34E-05	-0,00047
β_{CT}	-0,00688	-0,00144	0,000388	0,00834
β_{CB}	0,000243	0,000178	-2,02E-06	0,000129
β_{TB}	-3,58E-05	1,26E-05	3,56E-06	-5,17E-06

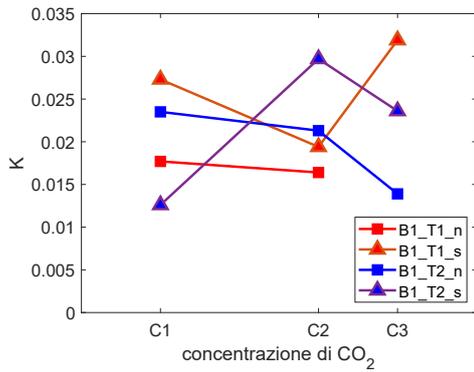
Tabella 8.9: Valori dei coefficienti β_i dell'Eq. (8.2) che descrive l'influenza delle diverse condizioni operative sui parametri K e γ .

Le relazioni ottenute restituiscono dei valori di K e γ simili a quelli ottenuti dal processo di ottimizzazione (Tab. 8.5 e Tab. 8.6) con un errore medio tra il 25 ed il 50%, dovuto agli errori sistematici commessi durante lo svolgimento delle prove sperimentali sulle quali sono stati ricavati i parametri modellistici.

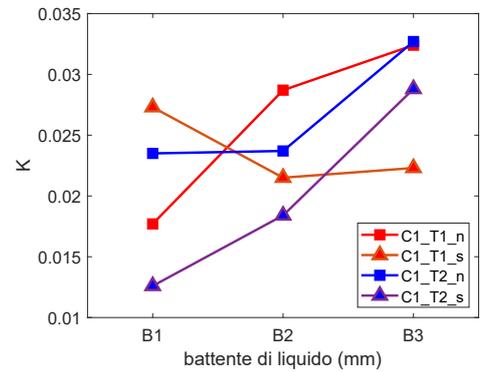
In vista di una futura ottimizzazione del modello, il parametro modellistico K dovrebbe dipendere soltanto dal battente di liquido e non dalla concentrazione di CO_2 , temperatura e modalità di depressurizzazione, in quanto non viene considerato in maniera esplicita nell'Eq. (8.1). Il battente di liquido è collegato con la velocità di riempimento che a sua volta considera l'intrappolamento meccanico di gas (Sez. 2.2.4): effettuando delle medie dei due parametri modellistici tra le varie prove a diverse modalità di depressurizzazione, concentrazione di CO_2 e temperatura per ogni battente di liquido B (Tab. 8.5 e Tab. 8.6), è possibile osservare dalla Tab. 8.10 che esiste un unico valore medio del parametro γ che descrive bene tutte le prove mentre il parametro K aumenta con il battente di liquido: questo è del tutto ragionevole in quanto a velocità di riempimento maggiori, verranno intrappolate più bolle che nella fase di degasaggio porterà ad un aumento dell'innalzamento di altezza di liquido.

Battente di liquido	K (s^{-1})	γ
B1	0,02184	0,15
B2	0,02602	0,15
B3	0,0312	0,15

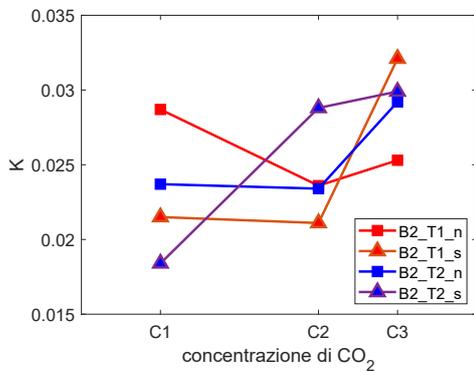
Tabella 8.10: Parametri modellistici medi delle Tab. 8.5 e Tab. 8.6 raccolti per battente di liquido B.



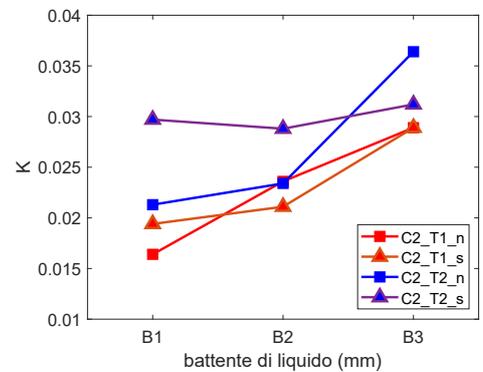
(a) Andamento del parametro K vs concentrazione di CO_2 per battente di liquido B1 @ T1 & T2.



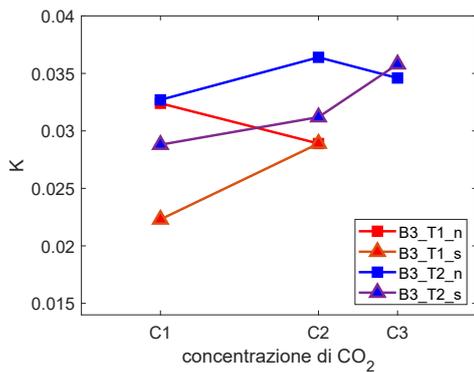
(b) Andamento del parametro K vs battente di liquido per C1 @ T1 & T2.



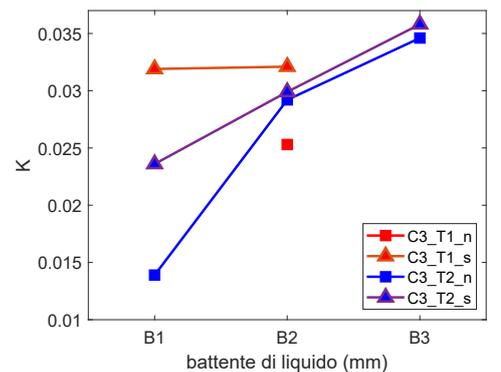
(c) Andamento del parametro K vs concentrazione di CO_2 per battente di liquido B2 @ T1 & T2.



(d) Andamento del parametro K vs battente di liquido per C2 @ T1 & T2.

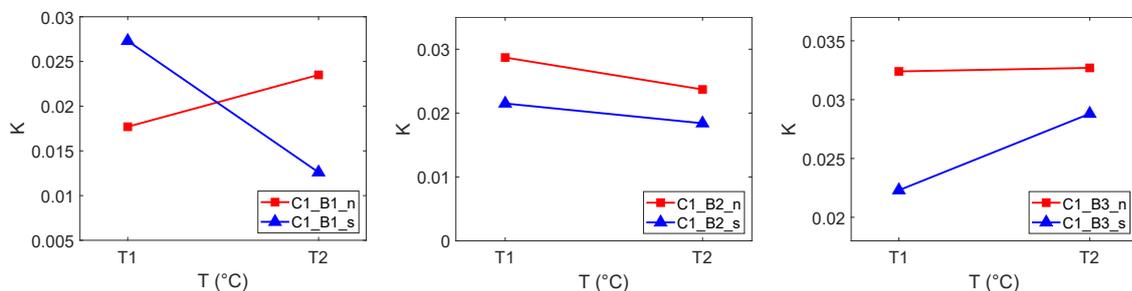


(e) Andamento del parametro K vs concentrazione di CO_2 per battente di liquido B3 @ T1 & T2.

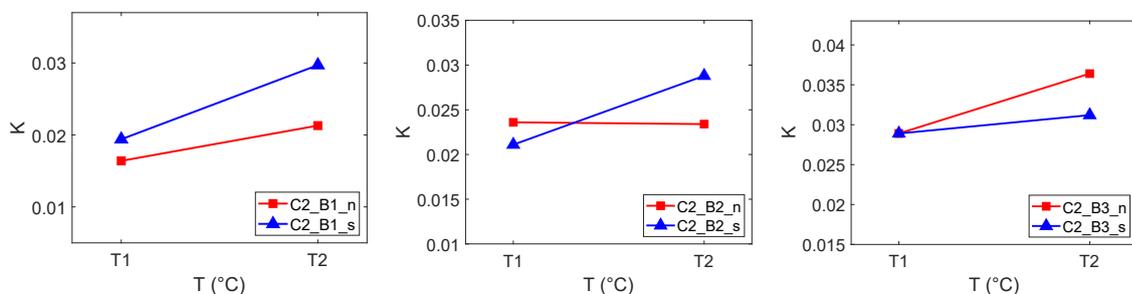


(f) Andamento del parametro K vs battente di liquido per C3 @ T1 & T2.

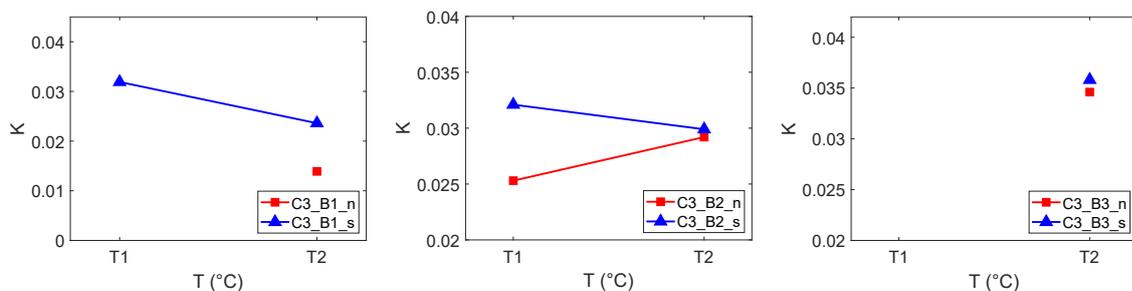
Figura 8.22: Andamento del parametro K a portata, concentrazione di CO_2 & temperature costanti per le modalità NORMALE e STRESSATA mantenendo costante il $\bar{\gamma}$.



(a) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C1 @ B1 di battente di liquido. (b) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C1 @ B2 di battente di liquido. (c) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C1 @ B3 di battente di liquido.

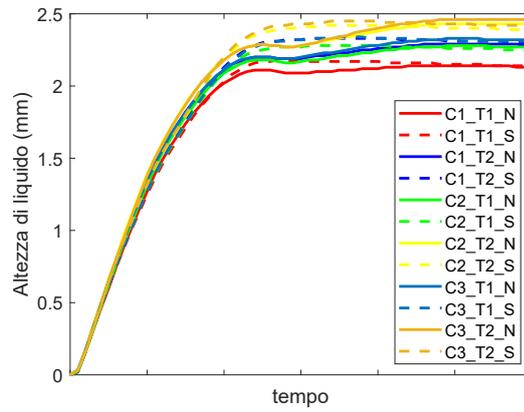


(d) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C2 @ B1 di battente di liquido. (e) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C2 @ B2 di battente di liquido. (f) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C2 @ B3 di battente di liquido.

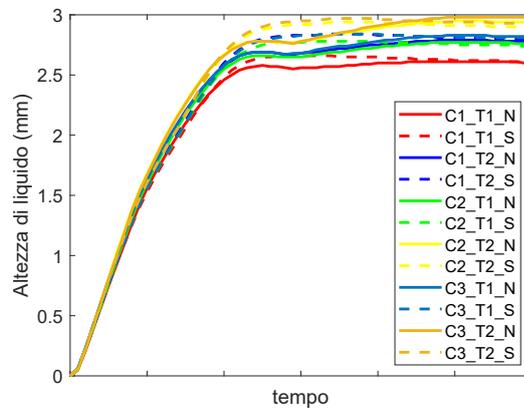


(g) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C3 @ B1 di battente di liquido. (h) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C3 @ B2 di battente di liquido. (i) Andamento del parametro K in funzione della temperatura per C3 @ B3 di battente di liquido.

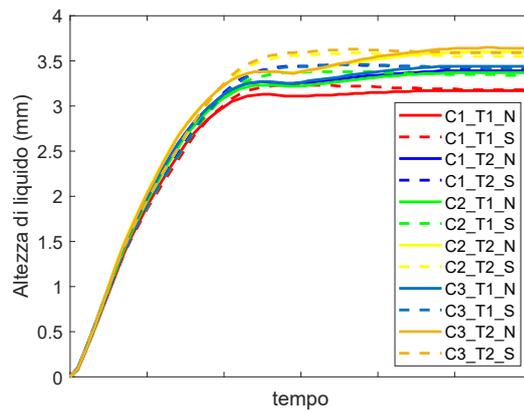
Figura 8.23: Andamento del parametro K in funzione della temperatura in condizioni di battente di liquido & volume di CO_2 costanti, con $\bar{\gamma}$ fisso.



(a) Curve di innalzamento del livello di liquido per B1.



(b) Curve di innalzamento del livello di liquido per B2.



(c) Curve di innalzamento del livello di liquido per B3.

Figura 8.24: Curve di innalzamento del livello di liquido con i valori dei parametri modellistici medi da Tab. 8.10.

Capitolo 9

Risultati sulla formazione di schiuma

L'ultima parte del lavoro di tesi ha riguardato la formazione di schiuma che avviene durante la fase di degasaggio di una bevanda gassata, dove le bolle d'aria intrappolate durante la fase di riempimento per il fenomeno del *gas entrainment* insieme a quelle sviluppate dai centri di nucleazione nel liquido e sulle pareti per aumento della sovrasaturazione, evacuano e formano una colonna di schiuma proporzionale alla concentrazione di CO₂ disciolta [6, 8].

Il seguente capitolo si suddivide in due parti. Nella prima parte verrà illustrato il modello implementato nel Diffusion Mixture Model che genera la schiuma e i valori ottimali del parametro modellistico C_f che meglio descrivono i dati sperimentali considerati mentre, nella seconda parte verrà analizzato l'andamento della massima altezza di schiuma al variare delle condizioni operative.

9.1 Modellazione della schiuma

La descrizione della dinamica di formazione della schiuma è alquanto complessa: di recente è stato sviluppato un modello che simula la formazione di schiuma in liquidi aerati attraverso approccio di tipo Euleriano-Euleriano accoppiato con un bilancio di popolazione [58]. La difficoltà principale della simulazione numerica riguarda la descrizione dello scoppio e della coalescenza delle bolle sulle lamelle in quanto il gas diffonde immediatamente in atmosfera e non rimane intrappolato: una soluzione potrebbe essere quella di considerare la formazione di schiuma quando l'hold up di gas raggiunge un certo valore (75% [58]), anche se, come già affrontato nel Cap. 3, occorre considerare l'effetto delle sostanze disciolte nel liquido che influenzano le interazioni molecolari quali forze elettrostatiche, di van der Waals e di interazione sterica [59].

Nel seguente lavoro, invece, è stata derivata e implementata nel Diffusion Mixture Model la seguente relazione:

$$\tau_{\text{foam}} = C_f \cdot \mathbf{U}_m, \quad (9.1)$$

dove:

- τ_{foam} (Pa) è lo sforzo esercitato dalla miscela (avente una composizione di fase dispersa definita nel file *constants* (Cap. 7)) sull'interfaccia gas liquido e si va a sommare con gli altri sforzi definiti nell'Eq. (5.15);
- \mathbf{U}_m (m s^{-1}), la velocità di miscela definita secondo l'Eq. (5.5);
- C_f ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$), il coefficiente che lega linearmente gli sforzi sull'interfaccia gas-liquido con la velocità di miscela.

La forma semplice della Eq. (9.1) consente di generare schiuma senza tenere conto del cambiamento topologico delle lamelle, della dinamica delle bolle che si espandono all'interfaccia e delle interazioni molecolari che ne influenzano la stabilità.

9.1.1 Limiti sulla modellazione della schiuma

La formazione di schiuma nel processo di degassamento di bevande gassate avviene durante la fase di depressurizzazione, come mostrato nella Fig. 9.1: il primo picco di schiuma è dovuto alle bolle intrappolate nella fase di riempimento per il fenomeno del *gas entrainment* (Sez. 2.2.4) le quali, a differenza delle cavità di gas presenti sulla superficie della bottiglia che necessitano di eventi iniziatori quali decompressione o turbolenza, sostengono immediatamente lo sviluppo della colonna di schiuma [8].

Dal momento che non è stata condotta alcuna simulazione che comprendesse entrambi le fasi del riempimento e del degassamento, e il fenomeno del *gas entrainment* non è stato considerato nel modello di degassamento (Cap. 8), la modellazione della formazione di schiuma riguarderà lo studio del secondo picco che avviene in corrispondenza della seconda depressurizzazione, ed è dato sia dal contributo delle microbolle derivanti dal *gas entrainment* che non si sono espanse precedentemente, che dalle bolle generate durante il secondo salto di pressione.

Per questa ragione, il profilo della schiuma è stato suddiviso idealmente in due parti (Fig. 9.2): la curva verde è data dal contributo del riempimento, mentre la curva rossa del solo degassamento. In questa sede verrà considerata quest'ultima il cui massimo è in corrispondenza del secondo degassamento (Fig. 9.1).

Per motivi di stabilità numerica, i due fenomeni di depressurizzazione e formazione di schiuma sono stati separati (nonostante questi siano coincidenti nella realtà) e questo si traduce nell'eseguire due diverse simulazioni.

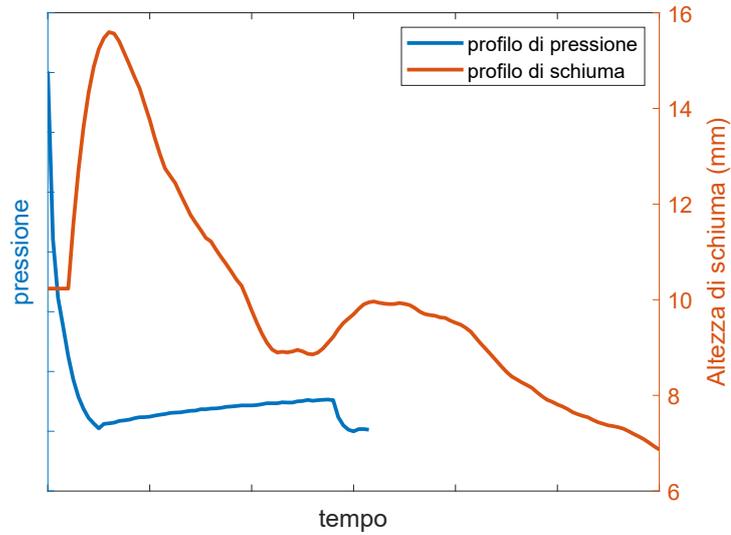


Figura 9.1: Confronto tra il profilo di pressione e della generazione di schiuma per il caso C1_T1 in modalità NORMALE.

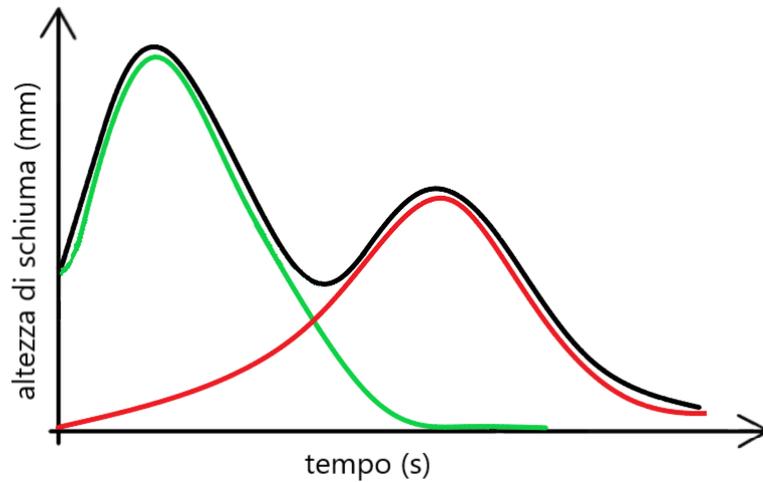


Figura 9.2: Rappresentazione approssimata del profilo di schiuma dove sono evidenziati i contributi del riempimento (curva verde) e del degassamento (curva rossa).

9.2 Risultati modellistici della formazione di schiuma

Le curve sperimentali che descrivono la dinamica della schiuma sono state ricavate dagli stessi frame analizzati per determinare le curve dell'innalzamento del livello di

liquido, andando a misurare con un opportuno software di analisi delle immagini la distanza dei pixel della schiuma.

Per simulare la formazione di schiuma per un caso (B, T, C, NORMALE, STRESSATO), si parte dalla simulazione precedente del degassamento che viene fatta iniziare all'istante di tempo dove nelle curve sperimentali (Fig. 9.1) inizia la salita del secondo picco. Si modifica il file *constants* con i parametri della formazione di schiuma (Sez. 7.3.3) e si cambiano gli schemi numerici di discretizzazione nel file *fvSchemes* secondo la Tab. 7.4; nel file *controlDict* si imposta il `maxDeltaT` a 2.5×10^{-5} s.

Il modello implementato nel codice per la formazione di schiuma (Eq. (9.1)) non ne descrive il collasso e perciò le simulazioni potranno arrivare al tempo finale definito nel *controlDict* oppure interrompersi prima a seconda del valore di frazione volumica di gas contenuta nel liquido rispetto all'intervallo definito nel file *constants*.

Per queste ragioni, si procederà con la predizione del secondo picco della schiuma invece di seguirne la dinamica.

Al termine della simulazione, si esegue il post-processing con il software Paraview (come già fatto per i risultati sull'innalzamento del livello di liquido, Sez. 8.3) per estrarre i dati sull'altezza di schiuma:

- si crea un **Contour** a 0.4, che rappresenta la frazione minima di aria definita nel *constants* e che il codice riconosce come schiuma;
- con il comando **Integrate Variables**, si esegue una media di tutte le celle aventi una frazione volumica di aria definita nel **Contour**;
- si applica **Plot Selection Over Time** per diagrammare l'altezza di liquido nel tempo con la frazione volumica di schiuma definita nel file *constants*.
- si ripete quanto detto sopra per la frazione volumica di aria a 0.85.
- l'altezza di schiuma sarà pari alla differenza di altezza tra il **Contour** a 0.85 e quello a 0.4.

Il profilo di schiuma sarà normalizzato a zero sia rispetto al tempo (il fenomeno viene simulato in ritardo rispetto alla scala temporale reale) che all'altezza (Sez. 9.1.1).

Le simulazioni sulla schiuma sono effettuate con cinque valori di C_f , riportati in Tab. 9.1.

Dal grafico di Fig. 9.3 si riportano alcuni risultati del caso C1_B1_T1 per la modalità NORMALE. Si osserva che nell'ultimo tratto delle curve modellistiche, si ha una crescita più lenta rispetto all'inizio e ciò deriva dal fatto che la fase dispersa che soddisfa la condizione definita nel file *constants* inizia a diminuire.

#	C_f ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$)
1	95446
2	98135
3	100823
4	107826
5	114828

Tabella 9.1: Valori del parametro C_f implementati nell'Eq. (9.1).

Aumentando il valore di C_f (Tab. 9.1), aumenta lo sforzo e quindi l'altezza di schiuma, ma aumentano anche gli errori numerici che rendono instabile il calcolo e interrompono la simulazione.

I risultati per ogni caso analizzato sono presenti in Appendice A.

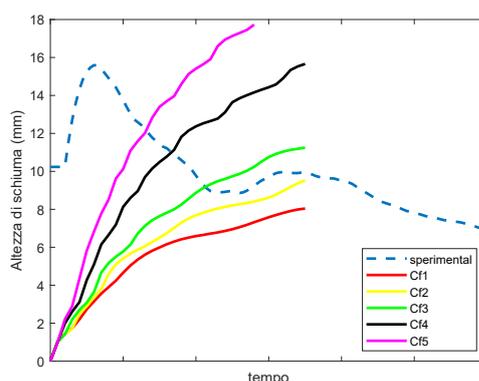


Figura 9.3: Confronto tra le curve modellistiche con diverso coefficiente C_f e la curva sperimentale per il caso C1_B1_T1 in modalità NORMALE.

Successivamente, si interpolano i valori di altezza massima di schiuma per ogni condizione operativa in funzione del C_f al fine di ricavare il $C_{f,opt}$ a cui corrisponde l'altezza massima di schiuma del secondo picco delle curve sperimentali.

I valori di C_f ottimizzati per il caso NORMALE e STRESSATO sono riportati rispettivamente nelle Tab. 9.2 e Tab. 9.3.

I coefficienti dell'equazione che lega l'altezza massima di schiuma del secondo picco con il C_f per ogni caso analizzato sono riportati in Appendice B.

Per tutti e due i casi (Tab. 9.2 e Tab. 9.3), è possibile notare come l'errore tra il valore di altezza sperimentale e quella modellistica è molto basso e questo significa che il tipo di modello scelto per formare schiuma è predittivo. Nei casi con $C_{f,opt}$ molto grandi, l'errore è maggiore in quanto le simulazioni sono più instabili per via dell'elevato valore dello sforzo.

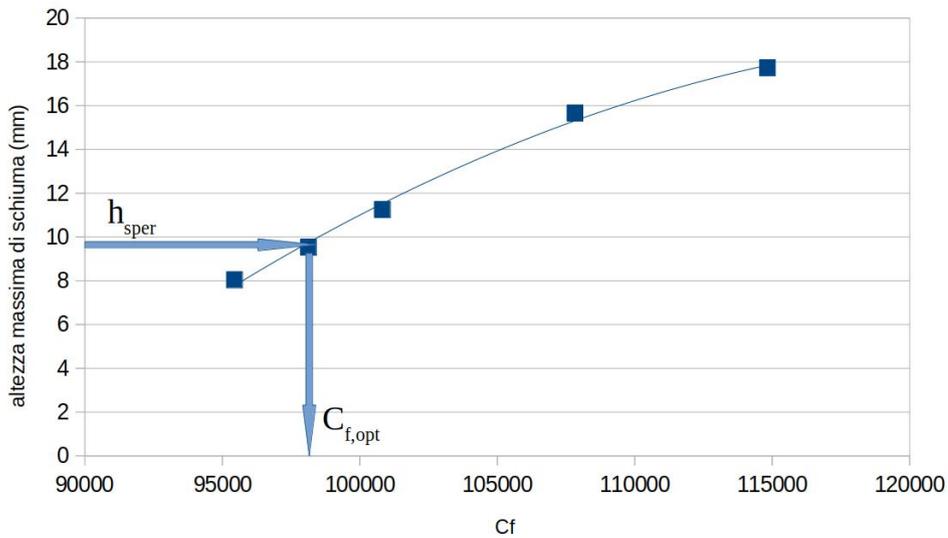


Figura 9.4: Ricerca del valore ottimale di C_f a cui corrisponde il massimo valore di altezza di schiuma del secondo picco il caso C1_B1_T1 in modalità NORMALE.

Il caso STRESSATO (Tab. 9.3) presenta, a pari concentrazione di CO_2 , battente di liquido e temperatura, valori di altezze di schiuma maggiori del caso NORMALE, in quanto è data dalla somma di due contributi:

- contributo delle bolle che si formano durante la seconda depressurizzazione;
- contributo delle bolle residue dalla prima depressurizzazione che non sono evacuate completamente per il breve tempo di riposo tra i due salti di pressione.

È possibile osservare quanto detto sopra nella Fig. 9.5.

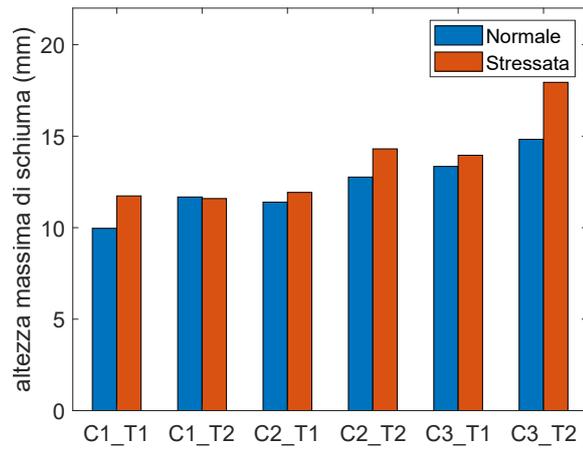
Nelle Fig. 9.6-9.11 sono illustrate le curve modellistiche della formazione di schiuma per ogni caso analizzato realizzate con il valore ottimale di C_f dalle Tab. 9.2 e Tab. 9.3.

Concentrazione CO ₂	T	Battente liquido	H _{sperim} (mm)	H _{calc} (mm)	errore (%)	C _{f,opt} (kg s ⁻¹ m ⁻²)
C1	T1	B1	9,963	9,74	2,24	98449,3
		B2	11,276	11,16	1,02	99906,9
		B3	12,227	11,79	3,58	101302
C1	T2	B1	11,677	11,44	2,04	100538
		B2	12,766	12,62	1,14	102185
		B3	14,83	14,87	0,27	105821
C2	T1	B1	11,84	11,42	3,54	101404
		B2	12,59	11,8	6,26	101742
		B3	13,67	13,1	4,17	103665
C2	T2	B1	13,45	12,88	4,23	103719
		B2	13,82	13,49	2,4	103995
		B3	14,74	15,5	1,64	105019
C3	T1	B2	16,05	16,4	2,15	108507
C3	T2	B2	12,63	12,51	0,972	102169
		B3	14,24	14,38	1	104307

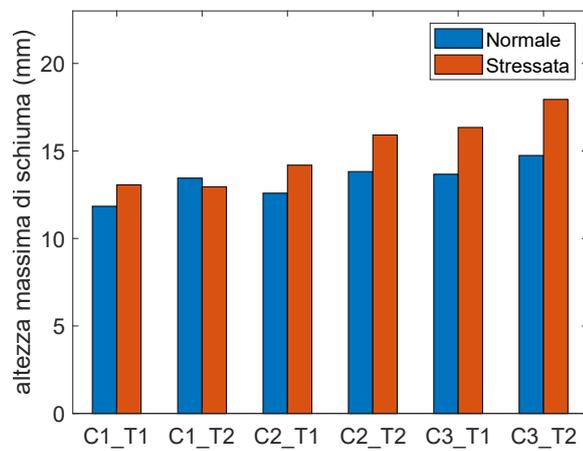
Tabella 9.2: Risultati finali dei coefficienti $C_{f,opt}$ che descrivono la massima altezza di schiuma nelle condizioni NORMALI.

Concentrazione CO ₂	T	Battente liquido	H _{sperim} (mm)	H _{calc} (mm)	errore (%)	C _{f,opt} (kg s ⁻¹ m ⁻²)
C1	T1	B3	15,686	15,74	0,344	105272
C1	T2	B1	11,591	11,69	0,858	100909
		B2	14,307	14,29	0,12	105121
		B3	17,238	17,56	1,87	108676
C2	T1	B1	13,063	12,75	2,39	101064
		B2	16,097	16,51	2,57	106565
		B3	16,343	17,34	6,1	108509
C2	T2	B1	12,952	12,49	3,57	100445
		B2	15,915	15,08	5,31	105402
		B3	17,944	19,38	8	110851
C3	T1	B1	15,299	14,84	3	103551
		B2	17,412	17,85	2,52	108101
C3	T2	B1	17,752	19,56	10,2	112158
		B2	18,328	19,82	8,14	111585
		B3	17,785	18,19	2,28	108609

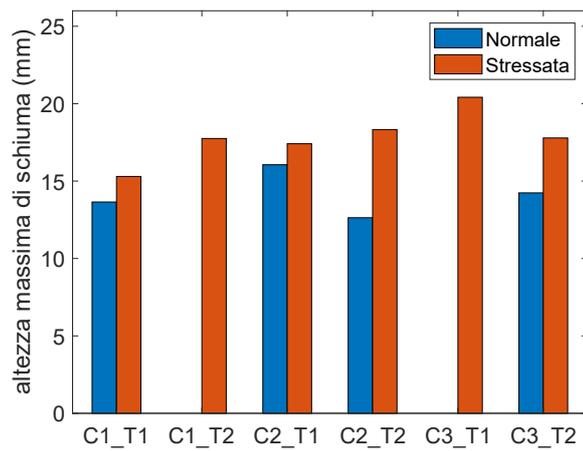
Tabella 9.3: Risultati finali dei coefficienti $C_{f,opt}$ che descrivono la massima altezza di schiuma nelle condizioni STRESSATE.



(a) Caso B1.

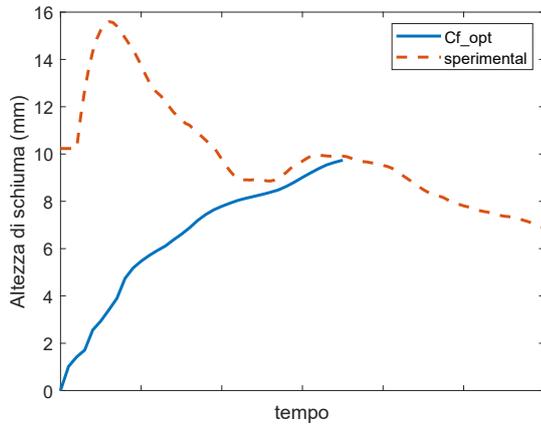


(b) Caso B2.

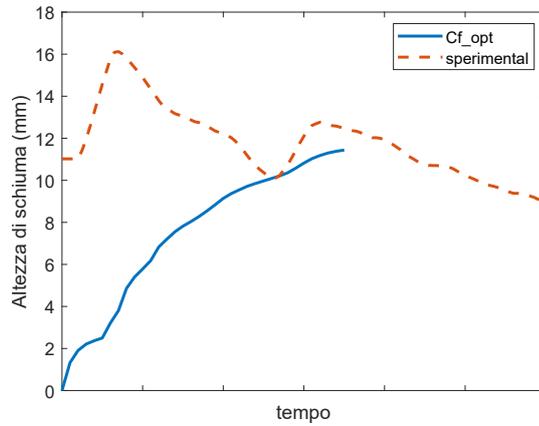


(c) Caso B3.

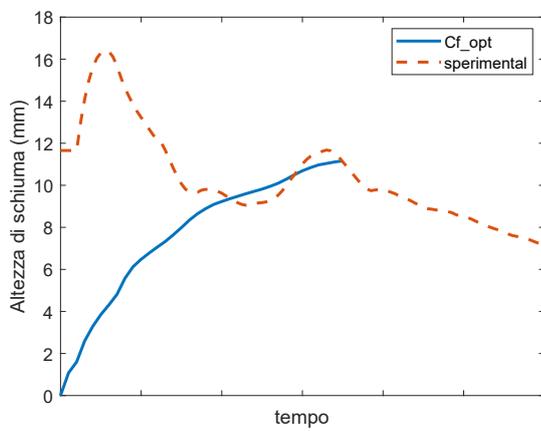
Figura 9.5: Confronto dei valori di altezza del secondo picco del profilo della schiuma per ogni condizione operativa tra il caso NORMALE e STRESSATO.



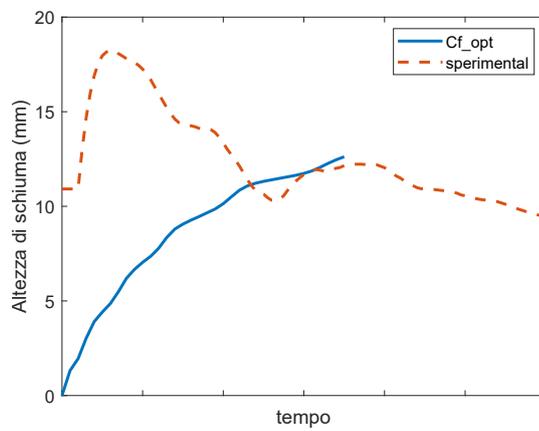
(a) Caso C1 @ B1 & T1



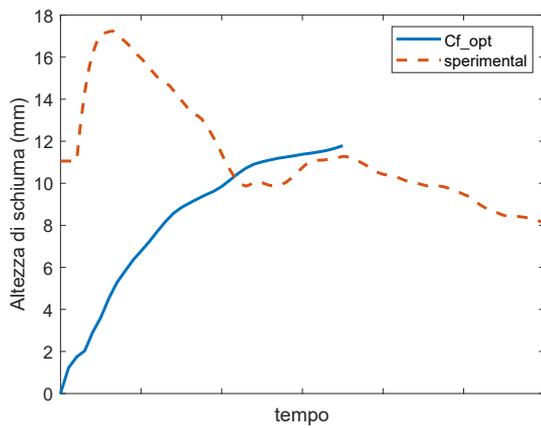
(b) Caso C1 @ B1 & T2



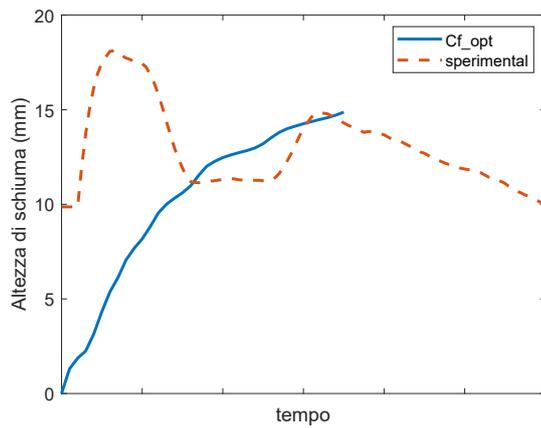
(c) Caso C1 @ B2 & T1



(d) Caso C1 @ B2 & T2



(e) Caso C1 @ B3 & T1



(f) Caso C1 @ B3 & T2

Figura 9.6: Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C1 in condizioni NORMALI

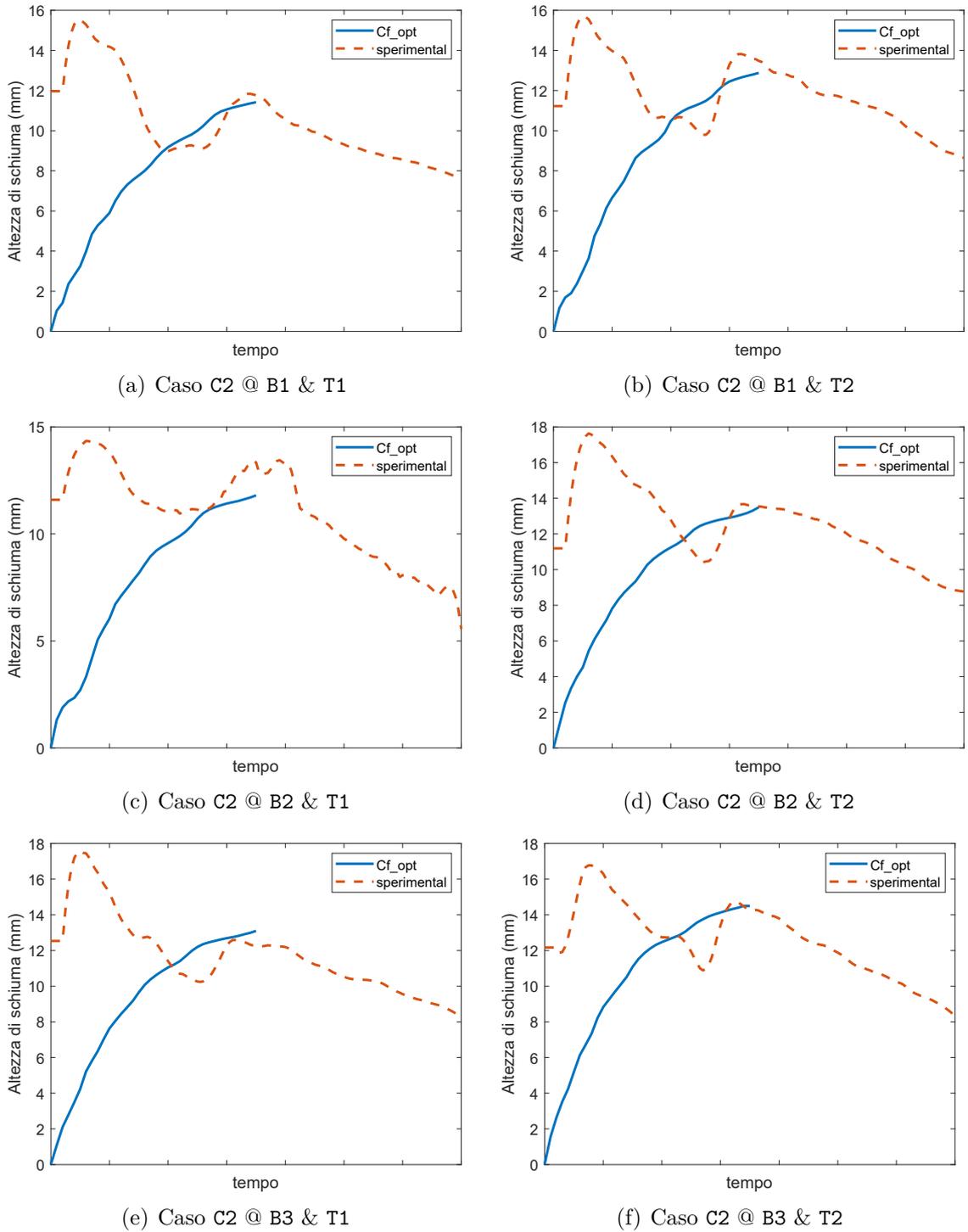


Figura 9.7: Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C2 in condizioni NORMALI

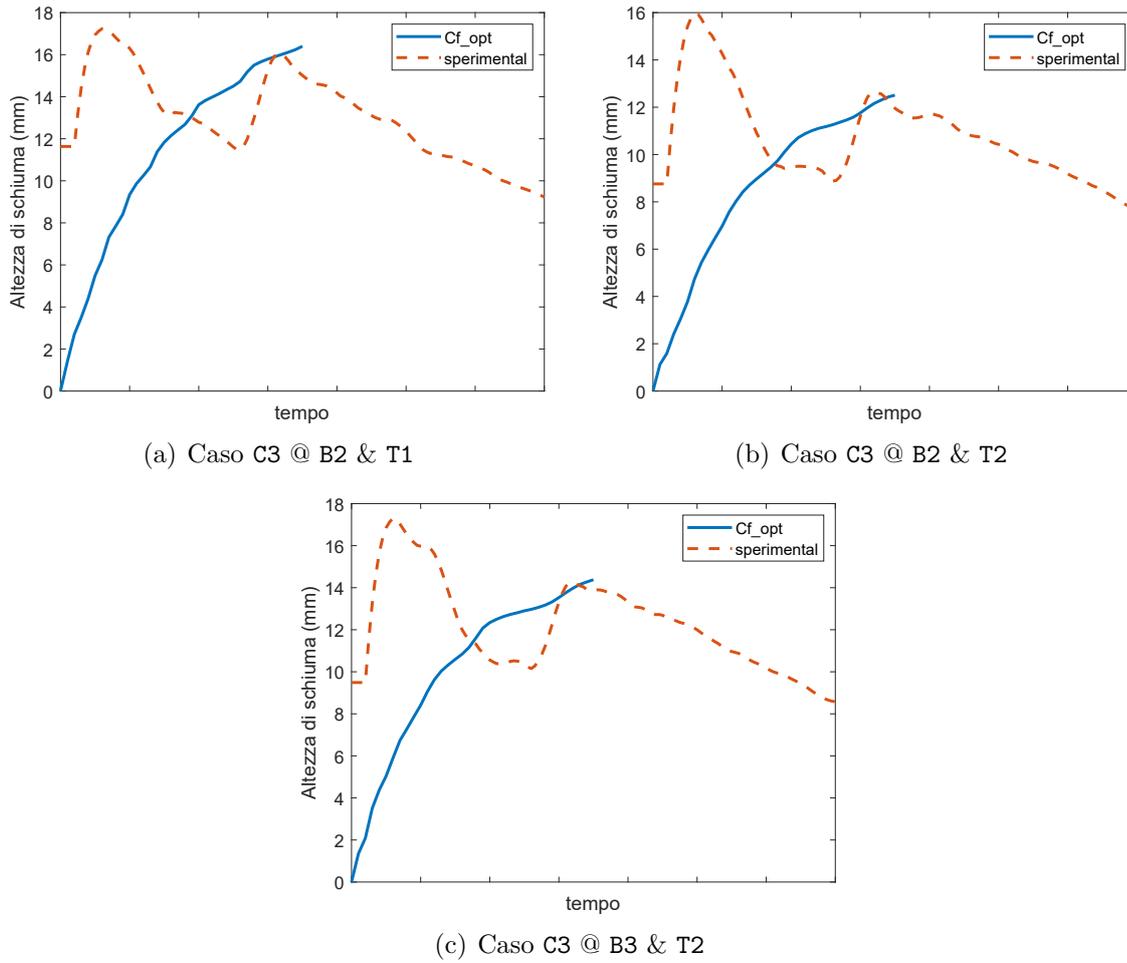
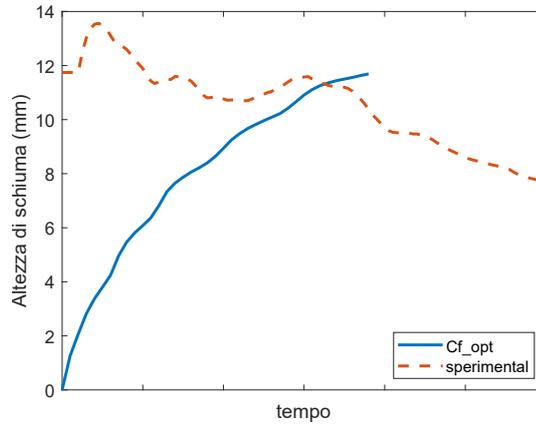
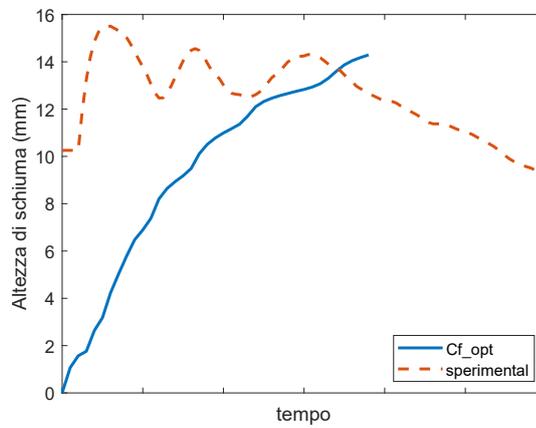


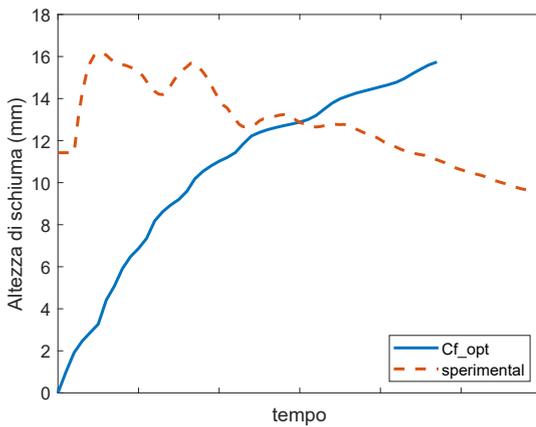
Figura 9.8: Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C3 in condizioni NORMALI



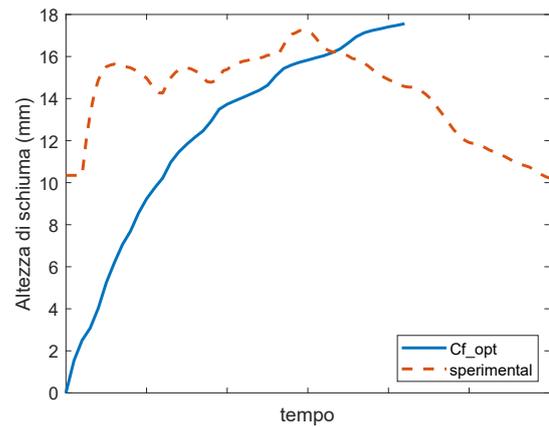
(a) Caso C1 @ B1 & T2



(b) Caso C1 @ B2 & T2

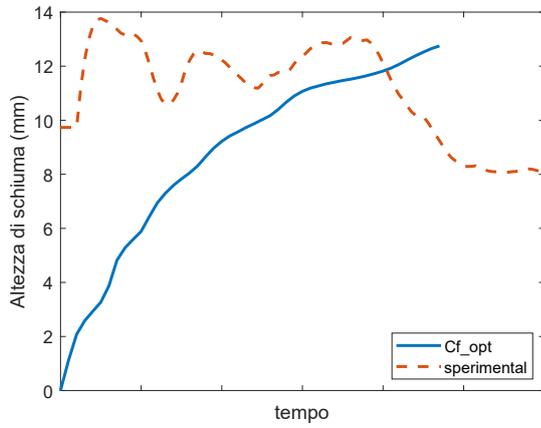


(c) Caso C1 @ B3 & T1

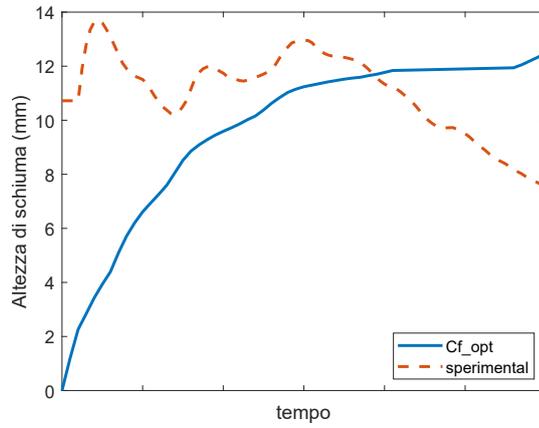


(d) Caso C1 @ B3 & T2

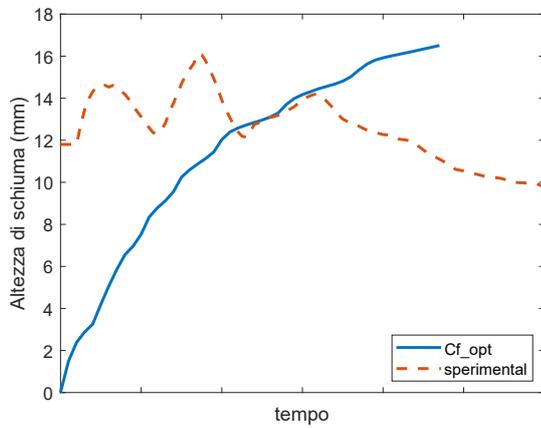
Figura 9.9: Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C1 in condizioni STRESSATE



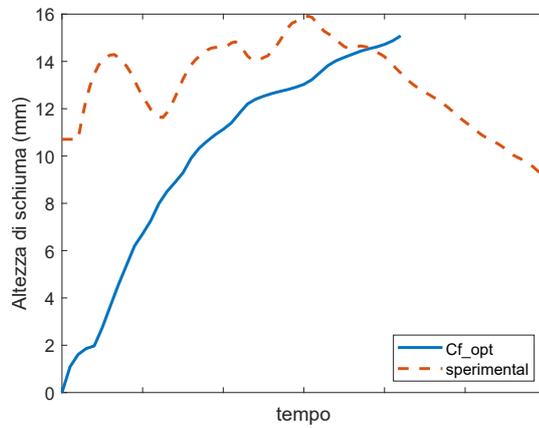
(a) Caso C2 @ B1 & T1



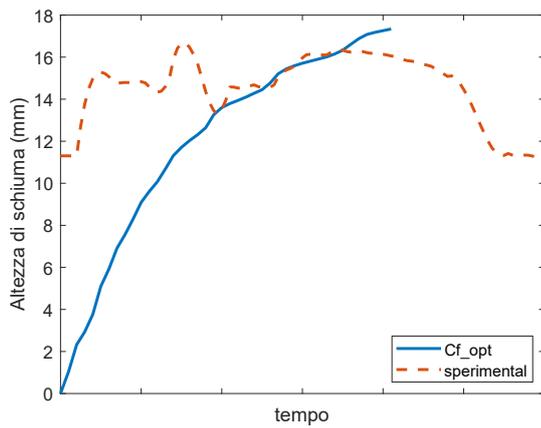
(b) Caso C2 @ B1 & T2



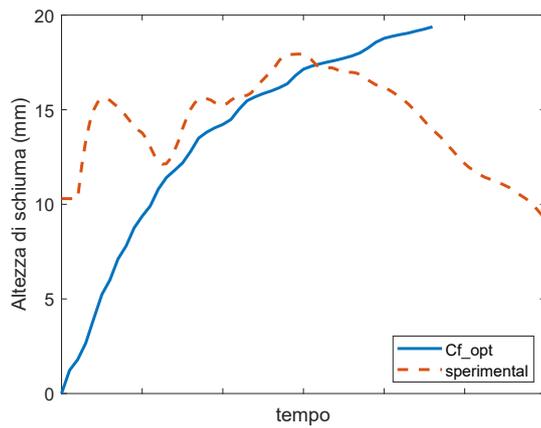
(c) Caso C2 @ B2 & T1



(d) Caso C2 @ B2 & T2



(e) Caso C2 @ B3 & T1



(f) Caso C2 @ B3 & T2

Figura 9.10: Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C2 in condizioni STRESSATE

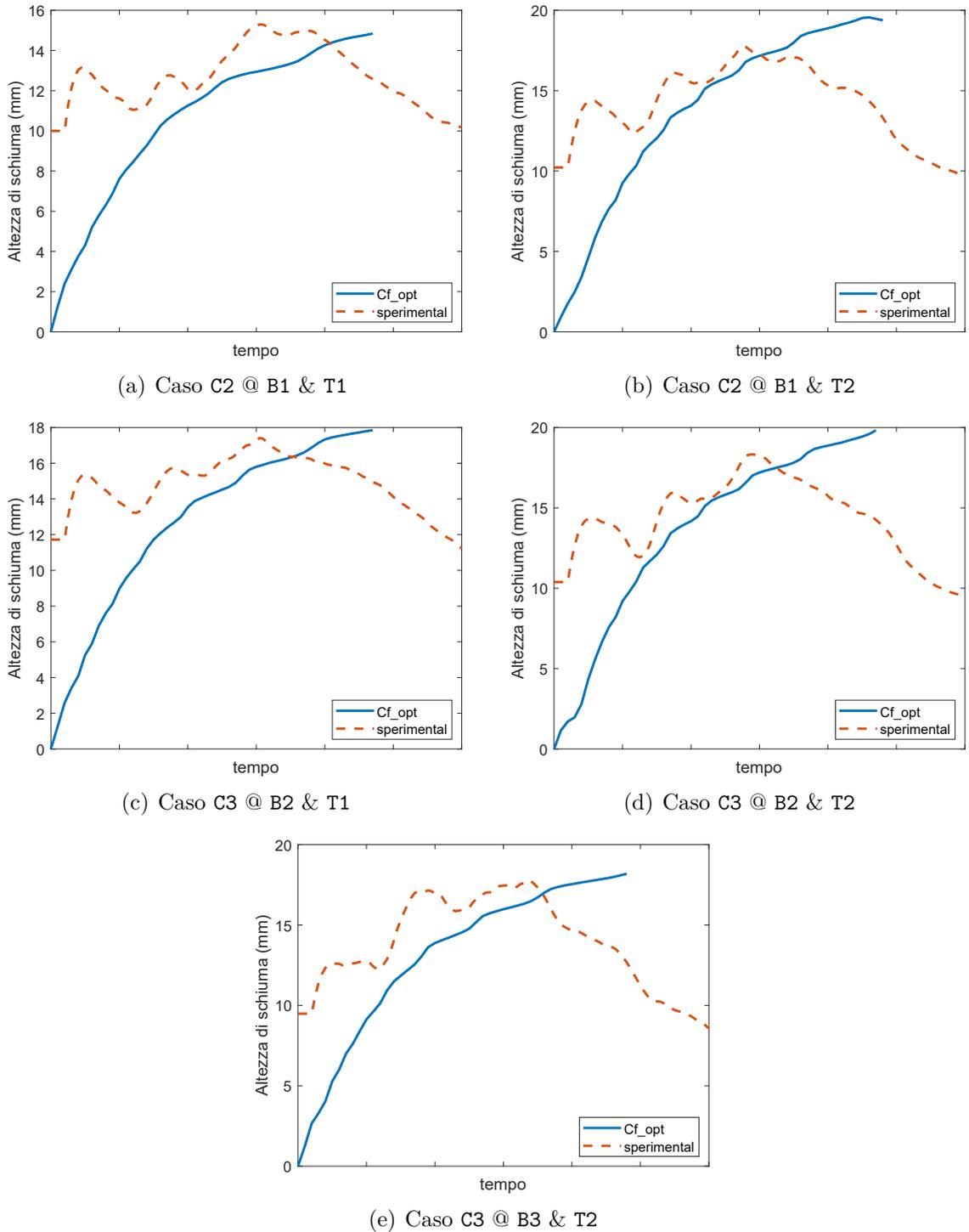


Figura 9.11: Curve di formazione della schiuma con il parametro C_f ottimizzato per il caso C3 in condizioni STRESSATE

9.3 Andamento dell'altezza di schiuma al variare delle condizioni operative

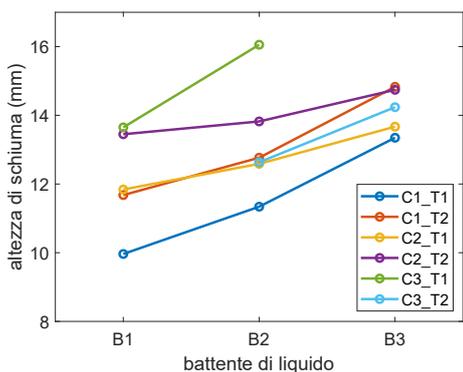
L'ultima analisi di questa seconda parte del lavoro di tesi riguarda l'andamento dei valori di altezza di schiuma in funzione delle condizioni operative: battente di liquido, concentrazione e temperatura.

Osservando le Fig. 9.12a e Fig. 9.12b, all'aumentare del battente di liquido si intrappolano un maggior numero di bolle che successivamente daranno luogo alla formazione di uno strato di schiuma più alto. È possibile osservare che il caso C3_T2 in condizioni NORMALI presenta un'altezza minore a B3 se confrontato con il caso C2_T2: molto probabilmente questo è dovuto ad errori sperimentali quali ad esempio impurezze presenti nella bottiglia, ricambi poco frequenti della stessa durante l'esecuzione delle prove, luminosità dell'ambiente di misura non idoneo per l'acquisizione delle immagini, ecc. Infatti, se si osserva il grafico di Fig. 9.12c, l'altezza di liquido aumenta, a pari concentrazione, con l'aumentare del battente di liquido.

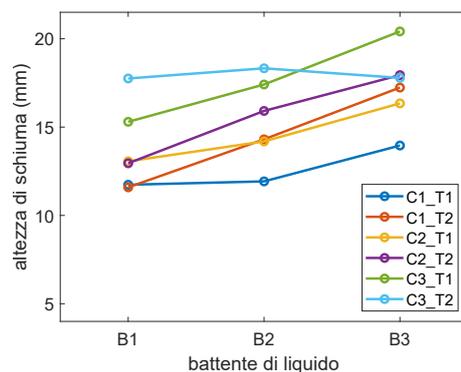
Osservando l'andamento in funzione della concentrazione, si rispetta quanto riportato in [6] dove l'altezza di schiuma aumenta con l'aumentare della CO₂, ad eccezione dei casi B2_T2 e B3_T2 che presentano un andamento anomalo per C3 a causa degli errori sperimentali. Questi, purtroppo, sono presenti in tutti i grafici della Fig. 9.12, ma è comunque possibile apprezzarne l'andamento e constatare l'aspetto fisico del fenomeno. La concentrazione, infatti è legata alla sovrasaturazione e alla quantità di bolle che si formano durante la seconda depressurizzazione.

Anche la temperatura influenza l'altezza di schiuma, in quanto riduce la solubilità della CO₂, aumentando quindi la sovrasaturazione. L'andamento dei dati sperimentali è concorde con la teoria ma vi sono alcuni andamenti incoerenti quali una diminuzione dell'altezza di schiuma con la temperatura o dei dati mancanti.

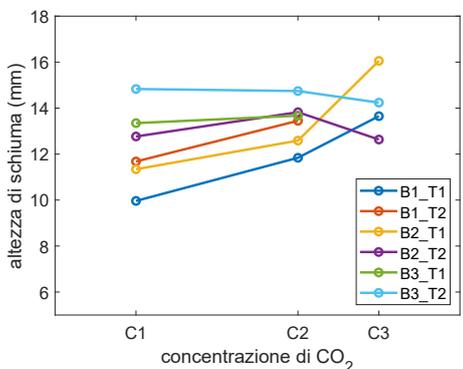
9.3 – Andamento dell'altezza di schiuma al variare delle condizioni operative



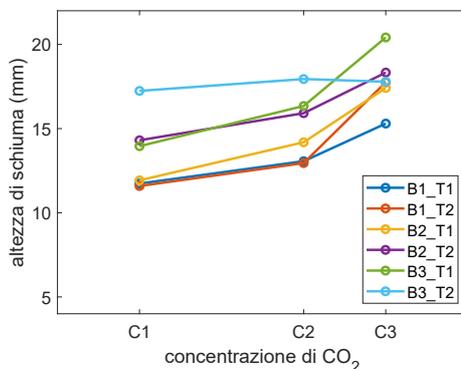
(a) Andamento dell'altezza di schiuma in funzione del battente di liquido in condizioni NORMALI.



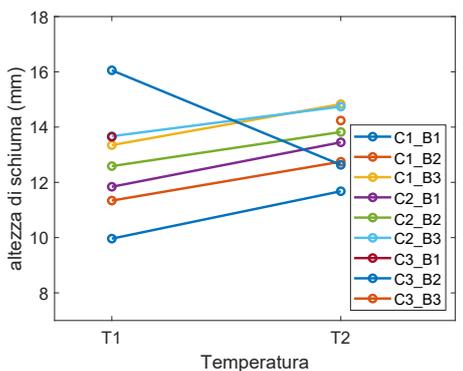
(b) Andamento dell'altezza di schiuma in funzione del battente di liquido in condizioni STRESSATE.



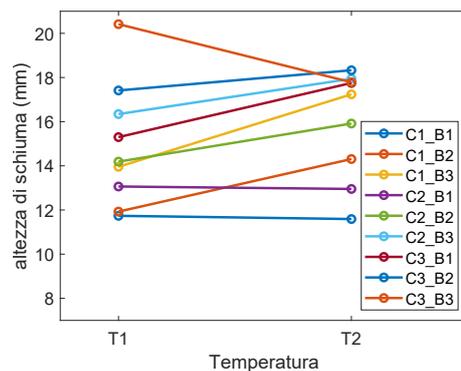
(c) Andamento dell'altezza di schiuma in funzione della concentrazione di CO₂ in condizioni NORMALI.



(d) Andamento dell'altezza di schiuma in funzione della concentrazione di CO₂ in condizioni STRESSATE.



(e) Andamento dell'altezza di schiuma in funzione della temperatura in condizioni NORMALI.



(f) Andamento dell'altezza di schiuma in funzione della temperatura in condizioni STRESSATE.

Figura 9.12: Andamento dell'altezza massima di schiuma del secondo picco in funzione del battente di liquido, concentrazione di CO₂ e temperatura per le condizioni NORMALI e STRESSATE

Capitolo 10

Conclusioni

In questo lavoro di tesi, il processo di degassaggio di una bevanda gassata è stato modellato con il Diffusion Mixture Model implementato su OpenFOAM. Durante la fase di degassamento, avvengono una serie di fenomeni i quali generano bolle, alcuni conseguenti al riempimento, quali l'intrappolamento delle bolle lungo le pareti e nel liquido, altri i quali si verificano invece durante la fase di depressurizzazione, come il raggiungimento di uno stato di sovrasaturazione con derivato desorbimento del gas disciolto nel liquido. La risalita delle bolle verso l'alto conduce ad un innalzamento del livello di liquido ed il loro accumulo in superficie genera uno strato di schiuma. Per motivi di stabilità numerica, i fenomeni di degassamento e formazione di schiuma sono stati analizzati con due diverse simulazioni.

La generazione di bolle nella fase di degassamento è stata descritta con una relazione non lineare della sola sovrasaturazione in funzione di due parametri modellistici, K e γ i quali tengono in considerazione la velocità di nucleazione sia omogenea che eterogenea e la velocità di crescita delle bolle del gas. Il fine di questa prima parte è stato quello di determinare la coppia dei parametri modellistici la quale meglio descrivesse le curve di innalzamento di liquido a diverse condizioni operative di battente di liquido, temperatura, concentrazione di CO_2 e modalità di depressurizzazione. Dal momento che non è stato possibile seguire la dinamica delle curve sperimentali in quanto sia il modello matematico, il quale approssima la realtà, sia le curve sperimentali affette da errori di pre-processing, il massimo innalzamento del livello di liquido è stato descritto mediante l'uso dei modelli statistici del DoE i quali hanno individuato dalla isosuperficie di risposta la coppia ottimale dei parametri modellistici.

Inoltre sono state effettuate ulteriori indagini riguardo al comportamento del modello alle diverse condizioni operative per constatare che a simulazioni con diversa concentrazione di CO_2 non corrispondono gli stessi valori dei parametri K e γ . Difatti, scambiando i parametri modellistici ottimali alle diverse condizioni operative, è stato possibile trarre le seguenti osservazioni:

- la temperatura influenza la velocità di nucleazione delle bolle (Eq. (2.11)) e la solubilità del gas attraverso la legge di Henry (Eq. (2.13)); la concentrazione di equilibrio e conseguentemente la sovrasaturazione. Un aumento della temperatura conduce ad una rapida velocità di nucleazione e pertanto ad un maggiore desorbimento di gas nel liquido. Il confronto dei parametri a diverse temperature ha fornito esito negativo per via del diverso valore di sovrasaturazione il quale influenza il valore della barriera energetica (Eq. (2.8)) da superare per la formazione dei nuclei di bolle.
- La modalità di depressurizzazione ha un effetto diretto nel termine sorgente dell'Eq. (8.1), poichè la pressione è presente nella legge di Henry (Eq. (2.13)): una diminuzione della pressione arreca valori di sovrasaturazione maggiori e dunque il profilo stressato corrisponde ad una maggiore generazione di bolle rispetto al normale. Il confronto tra le due modalità con i parametri scambiati a pari delle altre condizioni operative, termina agli stessi risultati considerando che la pressione di saturazione è la medesima.
- Il battente di liquido il quale influisce sulla velocità di riempimento non compare esplicitamente nel modello di degassamento e il suo effetto viene considerato nelle costanti K e γ .

Infine, è stato investigato l'effetto dei parametri modellistici K e γ sui risultati delle simulazioni, osservando che essi presentano dei limiti di imprecisione: alti valori del termine γ , il quale eleva ad esponente la sovrasaturazione nel termine sorgente di Eq. (8.1), ne amplificano l'effetto mentre valori molto piccoli semplificano l'Eq. (8.1) al solo parametro K , perdendo cioè informazioni sulla sovrasaturazione e conseguentemente sulla temperatura. Mediante l'uso dei modelli statistici, sono state ricavate relazioni tra i parametri modellistici e le condizioni operative, in ottica di un possibile miglioramento futuro del modello.

L'ultima parte del lavoro di tesi ha trattato la modellazione della formazione di schiuma generata dalle bolle intrappolate nel liquido per il fenomeno del *gas entrainment* e dallo stato di sovrasaturazione del sistema. Dal momento che l'intrappolamento di bolle del riempimento non viene preso in considerazione e che non è stata svolta alcuna simulazione la quale comprendesse anche la fase del riempimento, è stata analizzata unicamente la sezione di schiuma generata dalle bolle sviluppate nella seconda depressurizzazione con una relazione lineare (Eq. (9.1)) la quale lega, mediante un coefficiente C_f , gli sforzi esercitati dalla frazione volumica di gas sull'interfaccia gas liquido con la velocità di miscela. Questo modello non prevede né il collasso della schiuma né la struttura delle lamelle e l'effetto delle sostanze disciolte sulla stabilità della schiuma: pertanto è stato tracciato il massimo valore di altezza grazie all'elaborazione di una relazione empirica la quale congiunge il parametro C_f alla massima altezza di schiuma per ogni condizione operativa, non essendo stato possibile seguire la dinamica della formazione di schiuma.

Ricavando a ritroso il coefficiente $C_{f,opt}$ per ogni condizione ed effettuando una simulazione di verifica, è stato possibile calcolare l'errore entro il valore modellistico di altezza massima e quello sperimentale, il quale in media si è attestato intorno al 3%, confermando di fatto la natura predittiva del modello.

In futuro, sarà necessario migliorare le metodiche di campionamento affinché si ottengano dati sperimentali confrontabili con i risultati modellistici. Inoltre, il modello fluidodinamico necessiterà di tenere in considerazione i fenomeni reali non considerati in questa sede, per poter descrivere la dinamica di formazione delle bolle dai nuclei distribuiti nel liquido e sulle pareti: una proposta valida potrebbe essere l'uso di un modello Euleriano-Lagrangiano il quale traccia difatti il movimento di ogni singola bolla sebbene aumenti notevolmente i costi computazionali. Il termine sorgente il quale descrive la generazione delle bolle dovrà essere riformulato perché si consideri anche l'effetto del battente di liquido influenzante il fenomeno della formazione di schiuma.

Per quanto concerne questa ultima parte, l'obiettivo di descrivere la massima altezza di schiuma tramite il coefficiente empirico dell'Eq. (9.1) è stato raggiunto con successo, sebbene non fossero stati considerati né i fenomeni di destabilizzazione della schiuma descritti nel Cap. 3 né quantomeno l'influenza delle sostanze disciolte sulla sua formazione.

Questo lavoro di tesi ha pertanto rappresentato un primo tentativo di modellazione del processo di degassaggio di una bevanda gassata dal quale si potranno derivare modelli più complessi al fine di comprendere i fenomeni di nucleazione e formazione di schiuma per ottimizzare il processo industriale e preservare la qualità del prodotto finito.

Ringraziamenti

Sembra che il tempo sia volato da quando nel lontano luglio del 2015 decisi di iscrivermi presso il Politecnico di Torino e la gioia che provai appena superati i test di ingresso la sto rivivendo adesso che sto scrivendo queste righe. Questi cinque anni sono stati un'altalena di gioie, di soddisfazioni, ma anche di delusioni e sconfitte. Come dice Confucio, la felicità più grande non è quella di non cadere mai, ma di rialzarsi sempre dopo ogni caduta. Soprattutto in questo periodo di pandemia che purtroppo non ha permesso di vivere a pieno proprio quell'ultimo semestre di studi, dove anche il solo prendere un caffè con i propri colleghi e scambiare due chiacchiere rappresentava un momento di socialità e di evasione dallo studio.

Arrivato a questo punto, posso soltanto essere soddisfatto di me stesso e del percorso fatto con tutte le difficoltà affrontate ed essere distanti dalla propria famiglia, ma che in realtà sembrava più vicina di quanto non lo fosse, mi ha insegnato ad essere indipendente e a comprendere i sacrifici fatti per raggiungere l'obiettivo.

Desidero ringraziare il prof. Daniele Marchisio e il prof. Antonio Buffo per avermi dato la possibilità di lavorare a questo progetto di tesi, per la cura della stesura della tesi e delle spiegazioni date sul fenomeno in questione: si è rivelato un lavoro molto interessante su un aspetto della nostra vita quotidiana a cui non facciamo mai caso. Ringrazio il dott. Giovanni Tronci per avermi seguito nella realizzazione del lavoro, per la sua disponibilità e per gli utili consigli che mi hanno permesso di svolgere al meglio il lavoro.

Il merito di aver raggiunto il traguardo va alla mia famiglia che in questi cinque anni mi ha sostenuto in qualsiasi momento, soprattutto nei più bui, e per tutti i sacrifici fatti in questi anni per permettermi di raggiungere l'obiettivo: è grazie ai loro insegnamenti che mi hanno permesso di maturare come uomo e di superare ogni ostacolo, e anche grazie ai pacchi da giù che ti facevano essere con il pensiero a casa e tiravano su il morale.

In questi cinque anni, ho conosciuto persone fantastiche ed è anche grazie a loro che ho potuto raggiungere il traguardo. Sono grato al gruppo Survival (Roberto, Nicola, Cristian, Francesco) per aver condiviso ogni momento di questa magistrale, dai temi d'esame e progetti a rivalità calcistiche e il tempo passato in compagnia;

e ai miei amici Caterina, Cristina, Giorgia, Alessia, Enrico, Mirco, Andrea per le serate trascorse insieme a cucinare.

Tra le mie colleghe di corso ringrazio Ludovica, Beatrice, Sofia per aver condiviso insieme questi anni di studio, tra ricette di cucina e collaborazioni in laboratorio.

Ringrazio la mia amica e collega di corso Ilaria per aver condiviso il percorso di “alimentare”, per le giornate passate a preparare insieme gli esami ed i progetti di indirizzo.

Un grazie particolare va a Lella e Stefania che mi hanno proposto di iniziare il mio percorso di studi universitari presso il Politecnico di Torino e mi hanno supportato nella scelta compiuta successivamente.

Nello stesso periodo ebbi l’opportunità di conoscere Domenico, laureando al Politecnico, che è stato, ed è tuttora per me, un esempio da seguire.

Desidero infine ringraziare tutte le persone incontrate durante questi anni che mi hanno aiutato a crescere e a raggiungere il traguardo finale.

Bibliografia

- [1] C. Gonzalez Viejo, D. D. Torrico, F.R. Dunshea e S. Fuentes. «Bubbles, foam formation, stability and consumer perception of carbonated drinks: A review of current, new and emerging technologies for rapid assessment and control». In: *Foods* 8.12 (2019), p. 596.
- [2] D. Steen e P. R. Ashurst. *Carbonated soft drinks: formulation and manufacture*. John Wiley & Sons, 2008.
- [3] *Coca Cola-Storia*. <https://www.coca-colaitalia.it/il-nostro-mondo/storia>. Visited: 2020-11-02.
- [4] G. Liger-Belair. «The physics and chemistry behind the bubbling properties of champagne and sparkling wines: a state-of-the-art review». In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53.8 (2005), pp. 2788–2802.
- [5] G. Liger-Belair, M. Vignes-Adler, C. Voisin, B. Robillard e P. Jeandet. «Kinetics of gas discharging in a glass of champagne: The role of nucleation sites». In: *Langmuir* 18.4 (2002), pp. 1294–1301.
- [6] C. Cilindre, G. Liger-Belair, S. Villaume, P. Jeandet e R. Marchal. «Foaming properties of various Champagne wines depending on several parameters: Grape variety, aging, protein and CO₂ content». In: *Analytica chimica acta* 660.1-2 (2010), pp. 164–170.
- [7] M. Manninen, V. Taivassalo, S. Kallio et al. «On the mixture model for multiphase flow». In: *VTT Technical Publications*. Vol. 288. ESPOO Finland. 1996.
- [8] E. Salerno. «Fluidodinamica in bottiglia: la formazione di schiuma nel processo di imbottigliamento di bevande gassate». Tesi di dott. University of Modena e Reggio Emilia, 2015.
- [9] Z. Shokribousjein et al. «Hydrophobins, beer foaming and gushing». In: *Cerevisia* 35.4 (2011), pp. 85–101.
- [10] S. Karthika, T.K. Radhakrishnan e P. Kalachelvi. «A review of classical and nonclassical nucleation theories». In: *Crystal Growth & Design* 16.11 (2016), pp. 6663–6681.

-
- [11] D.R. Cyr. «Bubble growth behavior in supersaturated liquid solutions». Tesi di dott. The University of Maine, 2001.
- [12] W. Drenckhan e A. Saint-Jalmes. «The science of foaming». In: *Advances in Colloid and Interface Science* 222 (2015), pp. 228–259.
- [13] A. Battistella, S. S.C. Aelen, I. Roghair e M. van Sint Annaland. «Euler–Lagrange modeling of bubbles formation in supersaturated water». In: *ChemEngineering* 2.3 (2018), p. 39.
- [14] S.F. Jones, G.M. Evans e K.P. Galvin. «Bubble nucleation from gas cavities—a review». In: *Advances in colloid and interface science* 80.1 (1999), pp. 27–50.
- [15] S. Thomas, R. Shanks e S. Chandran. *Design and applications of nanostructured polymer blends and nanocomposite systems*. William Andrew, 2015.
- [16] G. Liger-Belair. «Carbon Dioxide in Bottled Carbonated Waters and Subsequent Bubble Nucleation under Standard Tasting Condition». In: *Journal of agricultural and food chemistry* 67.16 (2019), pp. 4560–4567.
- [17] S. Skogland, K. Segadal, H. Sundland e A. Hope. «Gas bubbles in rats after heliox saturation and different decompression steps and rates». In: *Journal of Applied Physiology* 92.6 (2002), pp. 2633–2639.
- [18] G.S. Barker, B. Jefferson e S.J. Judd. «The control of bubble size in carbonated beverages». In: *Chemical Engineering Science* 57.4 (2002), pp. 565–573.
- [19] T.S. Coffey. «Diet Coke and Mentos: What is really behind this physical reaction?» In: *American Journal of Physics* 76.6 (2008), pp. 551–557.
- [20] C.G.J. Bisperink e A. Prins. «Bubble growth in carbonated liquids». In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 85.2-3 (1994), pp. 237–253.
- [21] N.J. Hepworth, J.R.M. Hammond e J Varley. «Novel application of computer vision to determine bubble size distributions in beer». In: *Journal of food engineering* 61.1 (2004), pp. 119–124.
- [22] S.G. Bankoff. «Entrapment of gas in the spreading of a liquid over a rough surface». In: *AIChE journal* 4.1 (1958), pp. 24–26.
- [23] A.F. Zuidberg. «Physics of foam formation on a solid surface in carbonated liquids». Tesi di dott. Wageningen University & Research, 1997.
- [24] T. J. Lin e H.G. Donnelly. «Gas bubble entrainment by plunging laminar liquid jets». In: *AIChE Journal* 12.3 (1966), pp. 563–571.
- [25] R.J. Pugh. «Foaming, foam films, antifoaming and defoaming». In: *Advances in Colloid and Interface Science* 64 (1996), pp. 67–142.
- [26] A.D. Ronteltap. «Beer foam physics». Tesi di dott. Wageningen University & Research, 1989.

- [27] L.M. De la Cruz e D. Monsivais. «Parallel numerical simulation of two-phase flow model in porous media using distributed and shared memory architectures». In: *Geofísica internacional* 53.1 (2014), pp. 59–75.
- [28] B. Andersson, R. Andersson, L. Håkansson, M. Mortensen, R. Sudiyo e B. Van Wachem. *Computational fluid dynamics for engineers*. Cambridge university press, 2011.
- [29] J.H. Ferziger, M. Perić e R. L. Street. *Computational methods for fluid dynamics*. Vol. 3. Springer, 2002.
- [30] H.K. Versteeg e W. Malalasekera. *An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method*. Pearson education, 2007.
- [31] C. T. Crowe, J.D. Schwarzkopf, M. Sommerfeld e Y. Tsuji. *Multiphase flows with droplets and particles*. CRC press, 2011.
- [32] C. E. Brennen e C. E. Brennen. *Fundamentals of multiphase flow*. Cambridge university press, 2005.
- [33] Y. Liu. «Two-Fluid Modeling of Gas-Solid and Gas-Liquid Flows: Solver Development and Application». Tesi di dott. Technische Universität, 2014.
- [34] J.C. Cano-Lozano, R. Bolaños-Jiménez, C. Gutiérrez-Montes e C. Martíñez-Bazán. «The use of volume of fluid technique to analyze multiphase flows: Specific case of bubble rising in still liquids». In: *Applied Mathematical Modelling* 39.12 (2015), pp. 3290–3305.
- [35] M. van Sint Annaland, N.G. Deen e J.A.M. Kuipers. «Multi-level modelling of dispersed gas-liquid two-phase flows». In: *Bubbly flows*. Springer, 2004, pp. 139–157.
- [36] M. Ishii e K. Mishima. «Two-fluid model and hydrodynamic constitutive relations». In: *Nuclear Engineering and design* 82.2-3 (1984), pp. 107–126.
- [37] M. Ishii e T. Hibiki. *Thermo-fluid dynamics of two-phase flow*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [38] F. Moukalled, L. Mangani, M. Darwish et al. *The finite volume method in computational fluid dynamics*. Vol. 6. Springer, 2016.
- [39] M. Chrigui. «Eulerian-Lagrangian approach for modeling and simulations of turbulent reactive multi-phase flows under gas turbine combustor conditions». Tesi di dott. Technische Universität, 2005.
- [40] S. M. Damián e N. M. Nigro. «An extended mixture model for the simultaneous treatment of small-scale and large-scale interfaces». In: *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 75.8 (2014), pp. 547–574.
- [41] C.S. Brooks, S. S. Paranjape, B. Ozar, T. Hibiki e M. Ishii. «Two-group drift-flux model for closure of the modified two-fluid model». In: *International journal of heat and fluid flow* 37 (2012), pp. 196–208.

-
- [42] T. Hibiki e M. Ishii. «Two-group interfacial area transport equations at bubbly-to-slug flow transition». In: *Nuclear Engineering and Design* 202.1 (2000), pp. 39–76.
- [43] G. Tronci, A. Buffo, M. Vanni e D.L. Marchisio. «Validation of the Mixture Model for the simulation of bubbly flows». In: *Computers and Fluids* (In press).
- [44] M. Šimčiček, A. Mota, M.C. Ruzicka, A. Vicente e J. Teixeira. «CFD simulation and experimental measurement of gas holdup and liquid interstitial velocity in internal loop airlift reactor». In: *Chemical Engineering Science* 66.14 (2011), pp. 3268–3279.
- [45] T. Hibiki e M. Ishii. «One-dimensional drift-flux model and constitutive equations for relative motion between phases in various two-phase flow regimes». In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46.25 (2003), pp. 4935–4948.
- [46] F. Triefenbach. *Design of experiments: the D-optimal approach and its implementation as a computer algorithm*. 2008.
- [47] J. Antony. *Design of experiments for engineers and scientists*. Elsevier, 2014.
- [48] D.C. Montgomery. *Design and Analysis of Experiments, 8th Edition*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2012.
- [49] H.F. Giles e J.R. Wagner. *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*. Elsevier Science, 2013.
- [50] R. Leardi. «Experimental design in chemistry: A tutorial». In: *Analytica chimica acta* 652.1-2 (2009), pp. 161–172.
- [51] L. Eriksson. *Design of Experiments: Principles and Applications*. Learnways AB, 2000.
- [52] *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*. <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>. Visited: 2020-10-22.
- [53] Z. Zhang e B. Xiaofeng. «Comparison about the Three Central Composite Designs with Simulation». In: *Proceedings of the 2009 International Conference on Advanced Computer Control*. 2009, pp. 163–167.
- [54] M. Cavazzuti. *Optimization methods: from theory to design scientific and technological aspects in mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [55] C. J. Greenshields. «OpenFOAM user guide». In: *OpenFOAM Foundation Ltd, version 8* (2020).
- [56] *Introduzione a OpenFOAM: introduzione a software e tutorial gratuiti*. <https://conoscerelinux.org/wp-content/uploads/2016/06/openfoam-introduzione-corso-conoscerelinux-modena-2016.pdf>. Visited: 2020-11-08.

- [57] V.H. Bhusare, M.K. Dhiman, D.V. Kalaga, S. Roy e J.B. Joshi. «CFD simulations of a bubble column with and without internals by using OpenFOAM». In: *Chemical Engineering Journal* 317 (2017), pp. 157–174.
- [58] M.A. Sattar, J. Naser e G. Brooks. «Numerical simulation of creaming and foam formation in aerated liquid with population balance modeling». In: *Chemical Engineering Science* 94 (2013), pp. 69–78.
- [59] B. Kim, Y. Liu, I. Llamas, X. Jiao e J. Rossignac. «Simulation of bubbles in foam with the volume control method». In: *ACM Transactions on Graphics (TOG)* 26.3 (2007), 98–es.

Elenco dei simboli

Costanti fisiche

g	accelerazione di gravità	9 806m ² /s
k_B	costante di Boltzmann	$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
R	costante universale dei gas	8,314J/mol/K

Lista simboli

\bar{K}	velocità di nucleazione media delle bolle dell'Eq. (8.1)	s ⁻¹
\bar{S}_ϕ	valore medio del termine sorgente dell'equazione di trasporto	m ⁻¹ s ⁻¹
ΔG_c	variazione di energia libera del sistema per $r = r_C$	J
ΔG_{surf}	variazione di energia libera del sistema riferita alla superficie	J
ΔG_S	variazione di energia libera del sistema per unità di superficie	J m ⁻²
ΔG_{tot}	variazione di energia libera del sistema	J
ΔG_V	variazione di energia libera del sistema per unità di volume	J m ⁻³
ΔH_{diss}	entalpia di dissoluzione della CO ₂ in acqua	kJ mol ⁻¹
\mathbf{n}	versore normale alla superficie	
U_1	velocità della fase dispersa	m s ⁻¹
U_2	velocità della fase continua	m s ⁻¹
U_j	componente j -esima del vettore velocità	m s ⁻¹
U_{M1}	velocità di diffusione della fase dispersa	m s ⁻¹
U_{M2}	velocità di diffusione della fase continua	m s ⁻¹
U_m	velocità di miscela	m s ⁻¹

ELENCO DEI SIMBOLI

U_r	velocità relativa	m s^{-1}
\mathbf{x}_0	posizione iniziale del sistema in esame a $t=0$	m
D	coefficiente di diffusione molecolare	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
\tilde{V}_L	volume molare di soluto disciolto nel liquido	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
A	fattore pre-esponenziale della velocità di nucleazione	$\text{s}^{-1} \text{m}^{-3}$
A_1	area trasversale della fase dispersa	m^2
A_B	superficie della bolla	m^2
C	concentrazione di gas	mol m^{-3}
$C_{\text{CO}_2 0}$	concentrazione di CO_2 al tempo iniziale	mol m^{-3}
C_c	concentrazione delle bolle aventi la dimensione critica	mol m^{-3}
C_D	coefficiente di resistenza aerodinamica della risalita delle bolle	
C_{eq}	concentrazione di equilibrio della CO_2	mol m^{-3}
$C_{\text{eq}}(t)$	concentrazione di CO_2 all'istante di tempo	mol m^{-3}
C_f	coefficiente dell'Eq. (9.1)	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$f(\vartheta)$	funzione degli angoli di contatto tra la superficie solida e la bolla	rad
f_e^P	flusso diffusivo	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
F_B	forze di galleggiamento	N
F_D	forze di attrito	N
F_I	forze inerziali	N
F_P	forze di pressione	N
F_S	forze di tensione superficiale	N
J	velocità di nucleazione	$\text{s}^{-3} \text{m}^{-1}$
j_m	flusso volumetrico di miscela	m s^{-1}
K	velocità di nucleazione delle bolle dell'Eq. (8.1)	s^{-1}
k	coefficiente di conducibilità termica	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

ELENCO DEI SIMBOLI

k_{298}	costante di Henry della CO ₂ in acqua a 298K	g L ⁻¹ bar ⁻¹
M	termine sorgente di quantità di moto	N m ⁻³
m_1	massa della fase dispersa	kg
n	istante di tempo n -esimo	
p_1	pressione della fase dispersa	Pa
p_2	pressione della fase continua	Pa
$P_{\text{CO}_2 0}$	pressione parziale di CO ₂ al tempo iniziale	Pa
P_{eq}	pressione parziale di equilibrio della CO ₂	Pa
$P_{\text{eq}}(t)$	pressione parziale di CO ₂ all'istante di tempo	Pa
p_m	pressione della miscela	Pa
P_{TC}	pressione di sovrasaturazione di CO ₂ alle condizioni di T e C	Pa
r_B	raggio della bolla	m
r_C	raggio critico della bolla	m
S	grado di sovrasaturazione	
S_ϕ	termine sorgente dell'equazione di trasporto	m ⁻¹ s ⁻¹
S_p	termine sorgente della generazione delle bolle	s ⁻¹
T	temperatura assoluta	K
V_1	volume della fase dispersa	m ³
V_B	volume della bolla	m ³
x_i	variabili del modello	
x_j	componente j -esima della coordinata spaziale \mathbf{x}	m
y	risposta del modello	
Z	coefficiente di Zeldovich	
$H(T)$	costante di Henry in funzione della temperatura	Pa m ³ mol ⁻¹
t	tempo	s
B	battente di liquido	mm

C	concentrazione di CO ₂ nel liquido	g L ⁻¹
T	temperatura del sistema di imbottigliamento	°C
A	superficie della cella	m ²
H	termini di ordine superiore dello sviluppo di Taylor	
U	componente x del vettore velocità \mathbf{U}	m s ⁻¹
V	componente y del vettore velocità \mathbf{U}	m s ⁻¹
V	volume della cella	m
W	componente z del vettore velocità \mathbf{U}	m s ⁻¹

Apici

k numero dei fattori

Pedici

ϕ grandezza relativa al flusso ϕ

g numero dei fattori del modello statistico

0 condizioni al tempo iniziale

eq condizioni di equilibrio

het condizioni eterogenee

hom condizioni omogenee

j componente generica di una grandezza vettoriale

b parte inferiore della faccia della cella tridimensionale Fig. 4.1

dyn condizioni dinamiche

E nodo est della cella tridimensionale Fig. 4.1

e fronte est della faccia della cella tridimensionale Fig. 4.1

f parte superiore della faccia della cella tridimensionale Fig. 4.1

n fronte nord della faccia della cella tridimensionale Fig. 4.1

P nodo centrale della cella tridimensionale Fig. 4.1

s fronte sud della faccia della cella tridimensionale Fig. 4.1

w fronte ovest della faccia della cella tridimensionale Fig. 4.1

Lettere greche

α_1	frazione volumica della fase dispersa	
α_2	frazione volumica della fase continua	
$\bar{\gamma}$	costante empirica media dell'Eq. (8.1)	
β	ampiezza della cavità	rad
β_i	coefficienti del modello statistico	
Δt	intervallo di tempo	s
δt	variazione infinitesima di tempo	
Δx	dimensione della cella 4.1	
$\Delta \rho$	differenza di densità tra la fase liquida e gassosa	kg m ⁻³
η	resa di reazione chimica	
Γ	coefficiente di trasporto molecolare	m ² s ⁻¹
γ	costante empirica dell'Eq. (8.1)	
Γ_e	diffusione numerica artificiale	m s ⁻²
λ_e	fattore di interpolazione lineare	
$\mathbf{\Gamma}$	velocità del trasferimento di materia	kg m ⁻³ s ⁻¹
μ	coefficiente di viscosità dinamica	Pa s
μ_m	viscosità di miscela	Pa s
μ_{Tm}	viscosità turbolenta di miscela	Pa s
$\nabla \sigma$	gradiente di tensione superficiale	N m ⁻²
ν	viscosità cinematica	m s ⁻²
Ω	volume di controllo del sistema in esame	m
ω	frequenza di collisione delle bolle	s ⁻¹
ϕ	quantità trasportata	
ϕ_V	termine sorgente per l'equazione del trasporto di calore	J ³ m ⁻¹ s ⁻¹

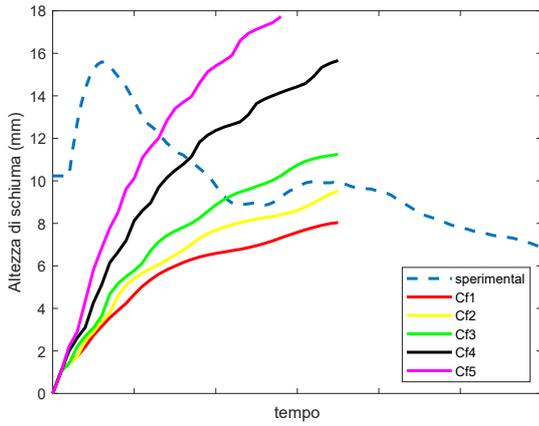
ELENCO DEI SIMBOLI

ρ_1	densità della fase dispersa	kg m^{-3}
ρ_2	densità della fase continua	kg m^{-3}
ρ_m	densità di miscela	kg m^{-3}
σ_{dyn}	tensione superficiale dinamica relativa all'espansione della superficie della bolla	N m^{-1}
σ_L	tensione superficiale del liquido	N m^{-2}
σ_{OW}	tensione interfacciale acqua-olio	N m^{-1}
σ_O	tensione superficiale dell'olio	N m^{-1}
σ_W	tensione superficiale dell'acqua	N m^{-1}
τ_{Dm}	sforzo generato dalla velocità di diffusione	Pa
τ_{foam}	sforzo esercitato dalla miscela sull'interfaccia gas liquido	Pa
τ_m	sforzo viscoso della miscela	Pa
τ_{Tm}	sforzo turbolento	Pa
θ	angolo di avanzamento (advancing angle)	rad
ε	errore sperimentale	
ϑ	angolo di contatto tra la superficie solida e la bolla	rad

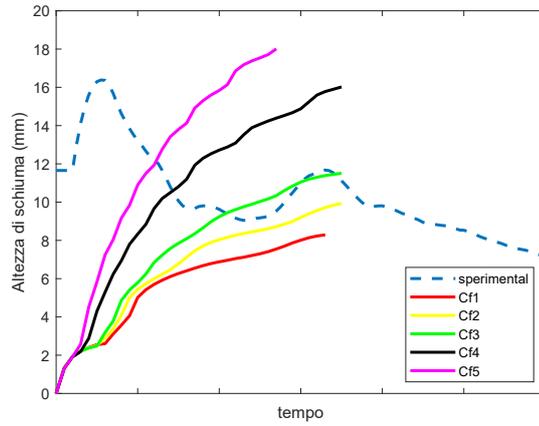
Appendice A

Risultati modellistici sulla formazione di schiuma

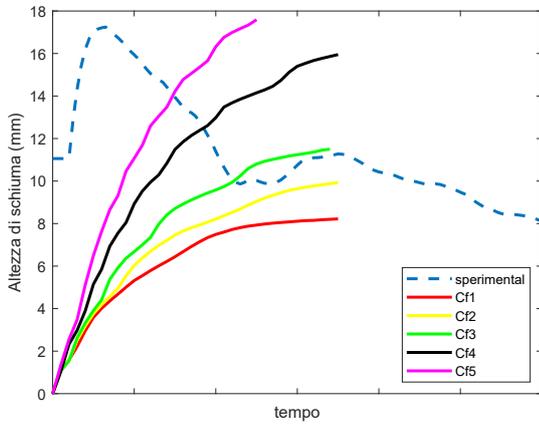
In questa appendice sono riportati tutti i grafici relativi alle curve di formazione di schiuma per ogni valore di concentrazione di CO₂ a diverse temperature, per le modalità NORMALI e STRESSATE.



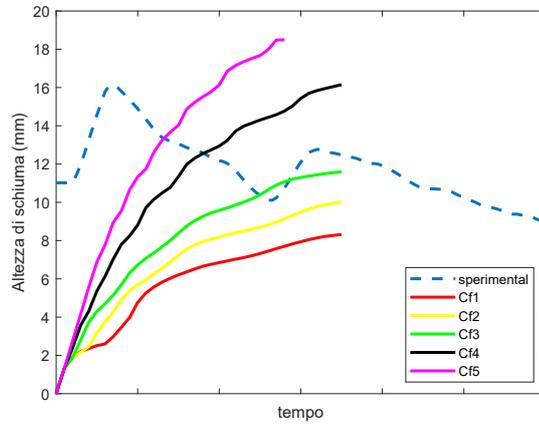
(a) Caso C1 @ B1 & T1



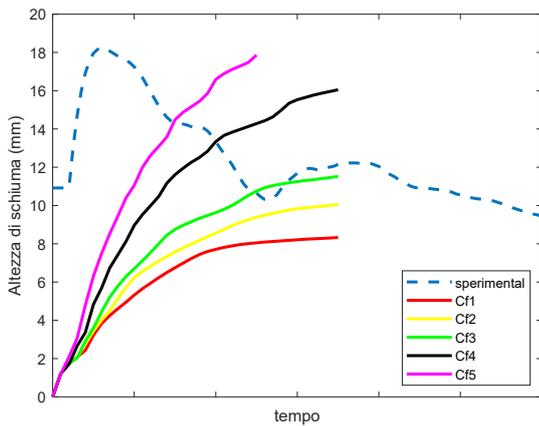
(b) Caso C1 @ B1 & T2



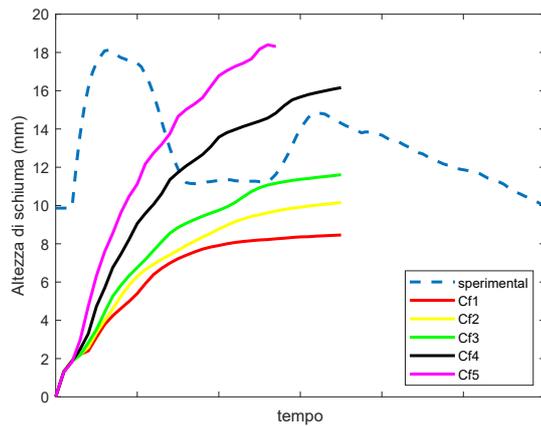
(c) Caso C1 @ B2 & T1



(d) Caso C1 @ B2 & T2



(e) Caso C1 @ B3 & T1



(f) Caso C1 @ B3 & T2

Figura A.1: Curve di formazione di schiuma per il caso C1 in condizioni NORMALI

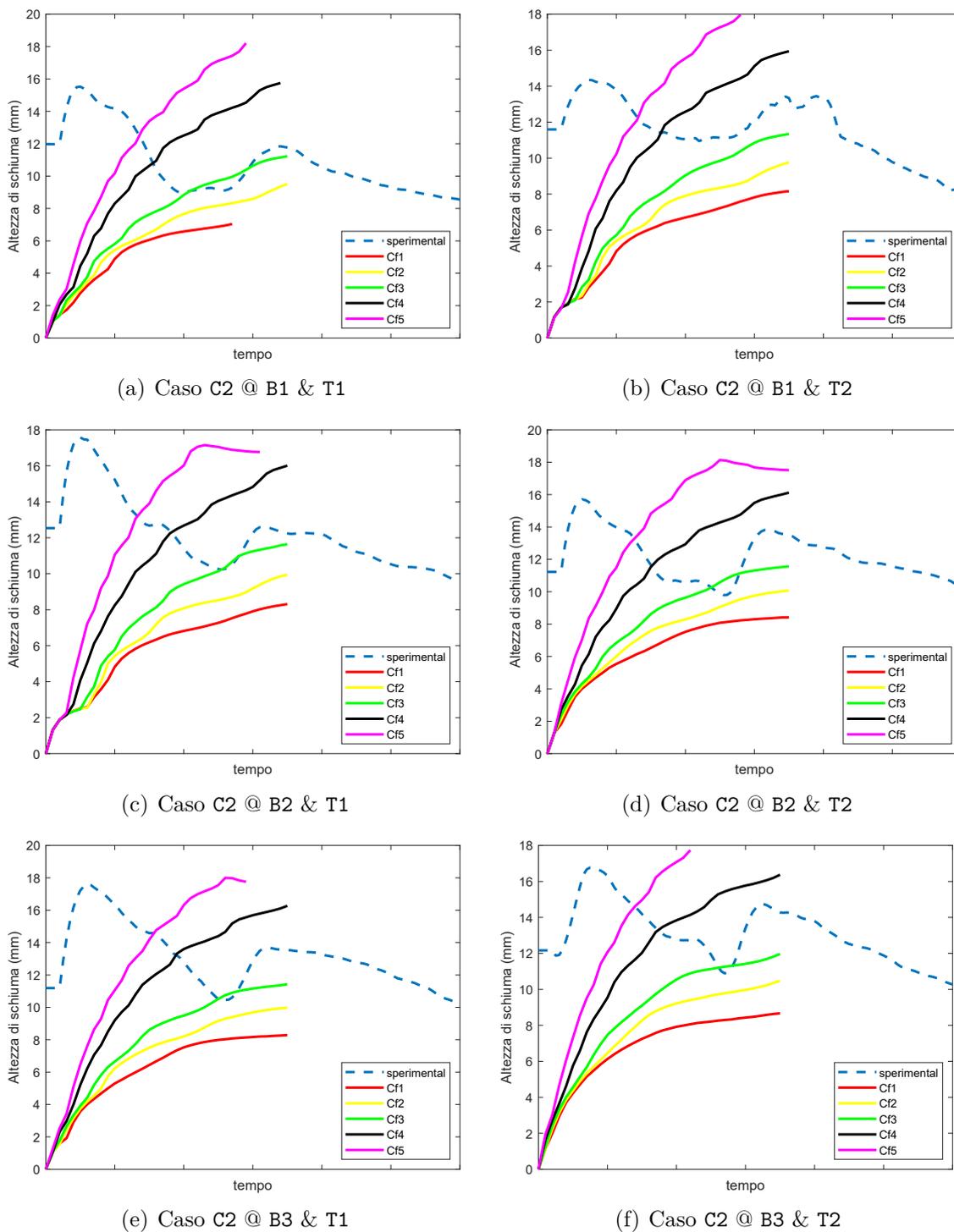
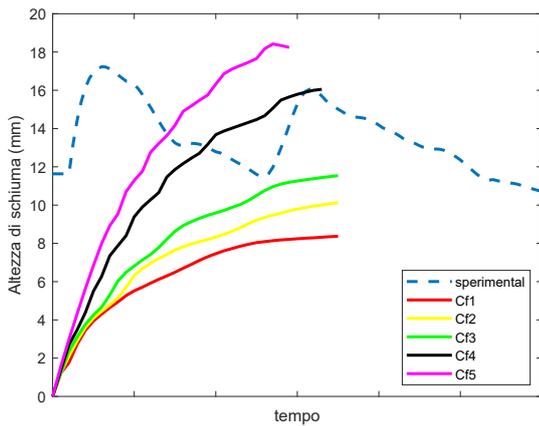
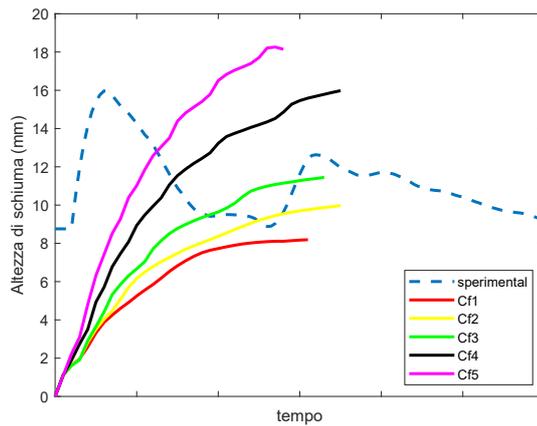


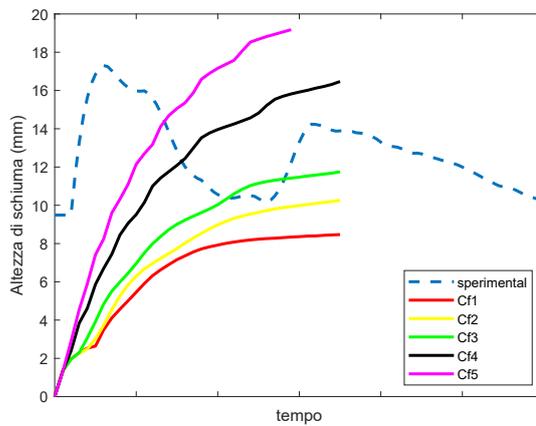
Figura A.2: Curve di formazione di schiuma per il caso C2 in condizioni NORMALI



(a) Caso C3 @ B2 & T1

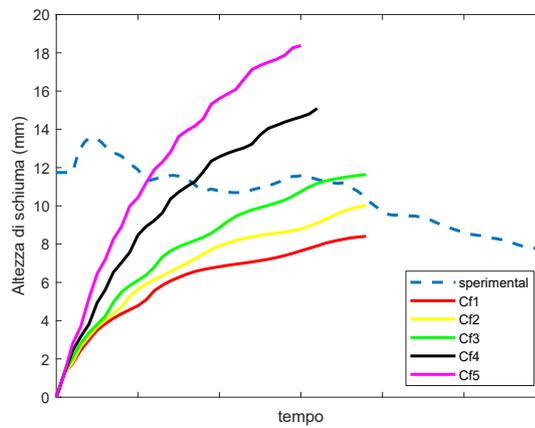


(b) Caso C3 @ B2 & T2

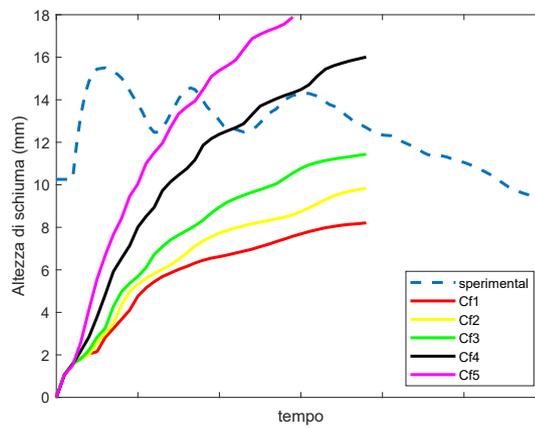


(c) Caso C3 @ B3 & T2

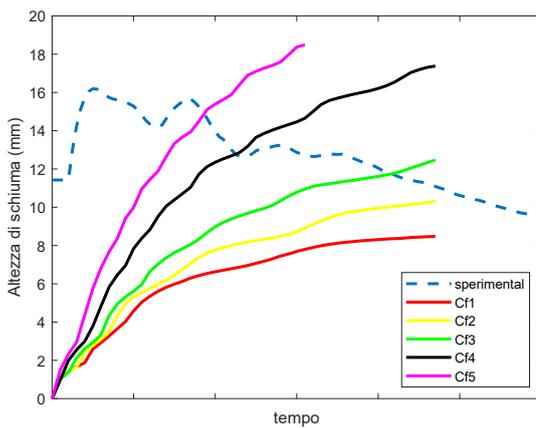
Figura A.3: Curve di formazione di schiuma per il caso C3 in condizioni NORMALI



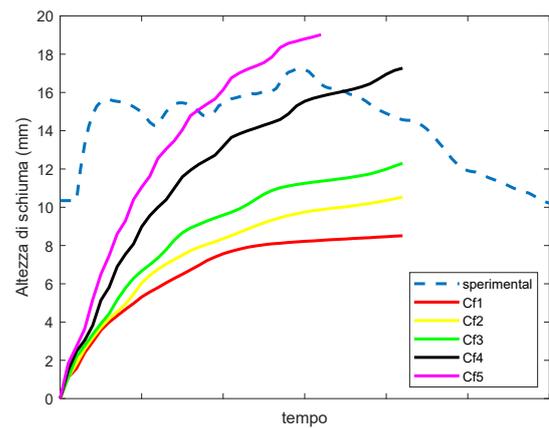
(a) Caso C1 @ B1 & T2



(b) Caso C1 @ B2 & T2

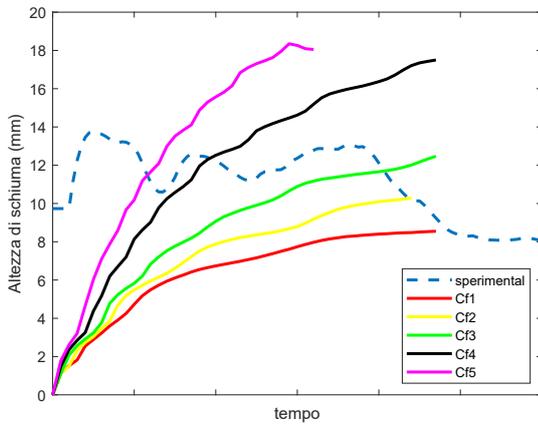


(c) Caso C1 @ B3 & T1

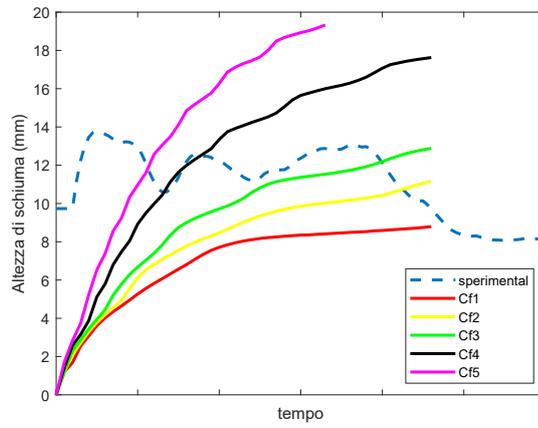


(d) Caso C1 @ B3 & T2

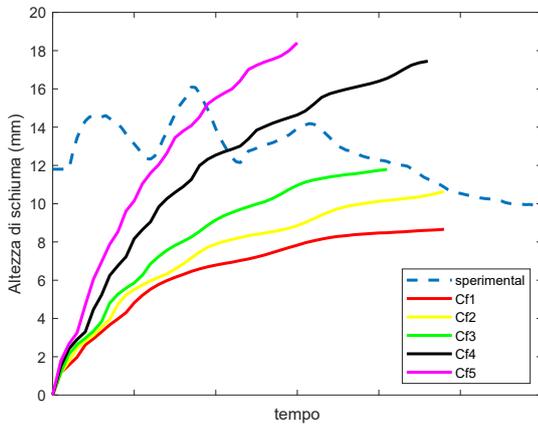
Figura A.4: Curve di formazione di schiuma per il caso C1 in condizioni STRESSATE



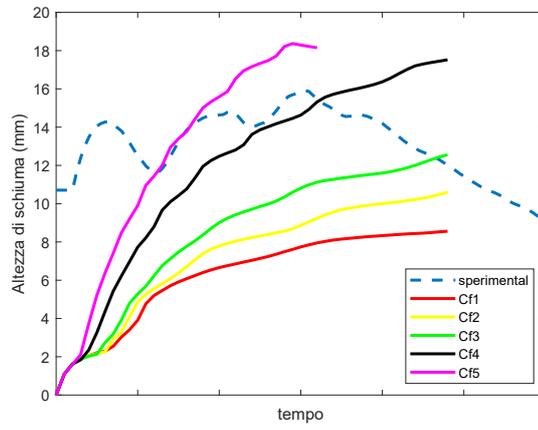
(a) Caso C2 @ B1 & T1



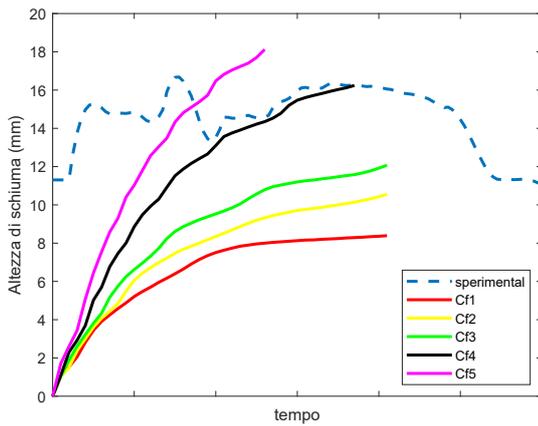
(b) Caso C2 @ B1 & T2



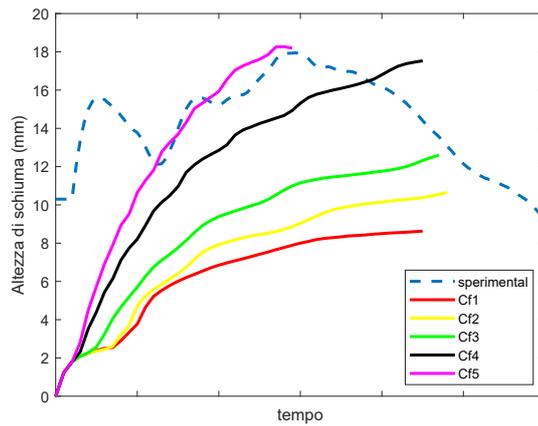
(c) Caso C2 @ B2 & T1



(d) Caso C2 @ B2 & T2



(e) Caso C2 @ B3 & T1



(f) Caso C2 @ B3 & T2

Figura A.5: Curve di formazione di schiuma per il caso C2 in condizioni STRESSATE

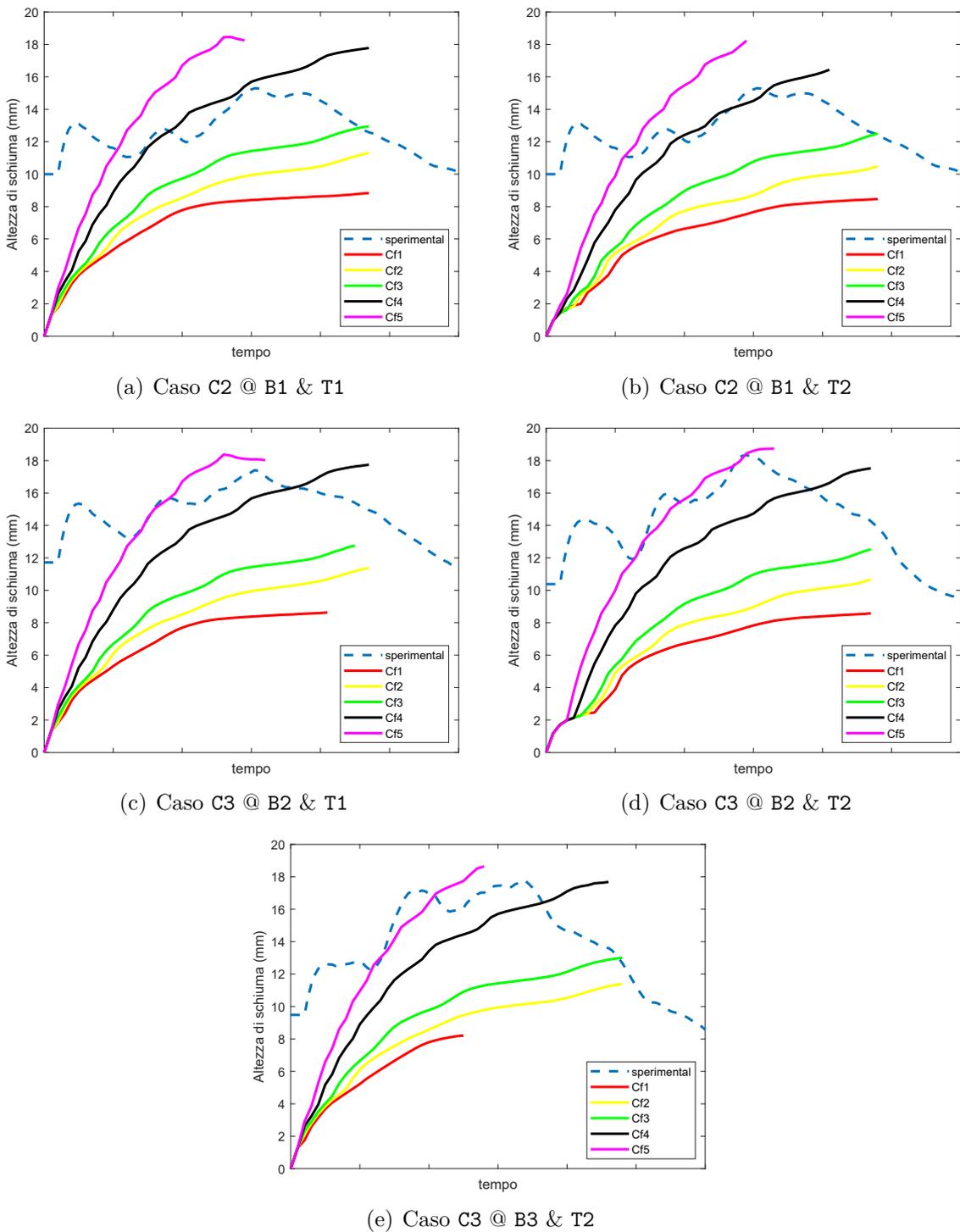


Figura A.6: Curve di formazione di schiuma per il caso C3 in condizioni STRESSATE

Appendice B

Correlazione tra altezza massima di schiuma e C_f

L'equazione che descrive l'altezza del secondo picco del profilo di pressione della schiuma in funzione del parametro modellistico C_f (Eq. (9.1)) ha la forma seguente:

$$h_{\max} = -a \cdot C_f^2 + b \cdot C_f - c, \quad (\text{B.1})$$

con a , b e c i coefficienti dell'Eq. (B.1) riportati nelle Tab. B.1 e Tab. B.2 per ogni condizione operativa analizzata.

Concentrazione CO ₂	T	Battente di liquido	a	b	c
C1	T1	B1	1,265	0,003179	180,4
		B2	1,574	0,003811	212,4
		B3	1,427	0,003511	197
C1	T2	B1	1,334	0,003325	187,8
		B2	1,165	0,00299	171,1
		B3	1,151	0,002948	168,3
C2	T1	B1	1,681	0,004112	232,3
		B2	1,8880	0,004449	244,6
		B3	1,476	0,003627	203,7
C2	T2	B1	1,295	0,003248	184,2
		B2	1,279	0,003208	181,5
		B3	1,744	0,004152	229
C3	T1	B2	1,084	0,002811	161,3
C3	T2	B2	1,196	0,003047	173,9
		B3	0,9743	0,002614	152,4

Tabella B.1: Valori dei coefficienti dell'Eq. (9.1) che descrivono il massimo innalzamento di schiuma del secondo picco del grafico sperimentale in funzione del parametro C_f per ogni caso di concentrazione di CO₂, temperatura e battente di liquido per la modalità NORMALE.

Concentrazione CO_2	T	Battente di liquido	a	b	c
C1	T1	B3	2,374	0,005535	303,9
C1	T2	B1	0,4599	0,001478	90,72
		B2	1,411	0,003487	196,3
		B3	1,888	0,00453	252,2
C2	T1	B1	2,493	0,00578	316,5
		B2	2,021	0,004787	264,4
		B3	1,663	0,004004	222,3
C2	T2	B1	2,09	0,004948	273,2
		B2	2,5460	0,005885	321,5
		B3	2,589	0,005967	325,4
C3	T1	B1	2,722	0,006236	338,6
		B2	2,78	0,006361	345,3
C3	T2	B1	1,906	0,00452	249,3
		B2	2,309	0,005402	296,9
		B3	2,981	0,006806	369,7

Tabella B.2: Valori dei coefficienti dell'Eq. (9.1) che descrivono il massimo innalzamento di schiuma del secondo picco del grafico sperimentale in funzione del parametro C_f per ogni caso di concentrazione di CO_2 , temperatura e battente di liquido per la modalità STRESSATA.