

# POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale**

**in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio del trasporto di materia in mezzi porosi in condizioni  
rarefatte



**Studente:**

Morena Vitale

**Relatore:**

Pisano Roberto

**Correlatori:**

Barresi Antonello  
Boccardo Gianluca

Anno Accademico 2020/2021



## Sommario

Indice delle figure .....	iv
<b>Introduzione</b> .....	vi
<b>1. Mezzi porosi</b> .....	1
1.1 Tortuosità .....	1
1.1.1 Diverse definizioni di tortuosità.....	2
1.2 Diffusione.....	6
1.3 Diffusione multicomponente .....	7
1.4 Regimi di flusso .....	9
<b>2. La liofilizzazione</b> .....	11
2.1 Congelamento.....	4
2.2 Essiccamento primario .....	6
2.3 Essiccamento secondario.....	10
<b>3. Fluidodinamica computazionale</b> .....	13
3.1 Simulazioni.....	15
3.2 DsmcFoamPlus.....	24
3.2.1 Condizioni al contorno di pressione .....	27
3.3 Analisi dei risultati presenti in letteratura .....	29
3.3.1 Flusso in micro-canale.....	29
3.3.2 Flusso in un mezzo poroso.....	37
<b>Conclusioni</b> .....	47
<b>Lista dei simboli</b> .....	49
<b>Bibliografia</b> .....	52
<b>Appendice</b> .....	viii

## Indice delle figure

Figura 1: Percorso tortuoso [1].....	1
Figura 2: Confronto tra tortuosità geometrica e idraulica [2].....	3
Figura 3: Schema regimi di flusso al variare del numero di Knudsen [10] .....	10
Figura 4: Diagramma di stato dell'acqua [11].....	2
Figura 5: Sublimazione del ghiaccio durante la liofilizzazione [11] .....	3
Figura 6: Schema del processo di essiccazione primaria [12].....	7
Figura 7: Step del risolutore DSMC [17] .....	19
Figura 8: Confronto tra Variable Hard Sphere Model (VHS), il Variable Soft Sphere Mode (VSS) e la soluzione analitica [18] .....	23
Figura 9: Geometria condotto simulato. ....	29
Figura 10: Rappresentazione di urti tra particelle in due celle generiche all'interno della geometria [10].....	30
Figura 11: In verde ed in rosso le facce impostate per il calcolo del flusso .....	31
Figura 12: Flusso di massa normalizzato $Q$ al variare del parametro di rarefazione $\delta m$ funzione del numero di Knudsen [10] .....	32
Figura 13: Andamento della viscosità effettiva al variare del numero di Knudsen [21] .....	34
Figura 14: Andamento del parametro di rarefazione al variare del numero di Knudsen [21] .....	36
Figura 15: Viscosità effettiva adimensionale, rispetto al valore di $\mu_0$ , in funzione della distanza adimensionale dalla parete definita come $y/L$ I risultati ottenuti con il metodo di Monte Carlo sono stati confrontati con la formula 3.49 [21] .....	36
Figura 16: Velocità all'interno del micro-channel studiato a porosità variabile [17] .....	38
Figura 17: In blu rosso e verde sono raffigurati i profili di velocità per tre sezioni trasversali del canale con numero di Knudsen in ingresso pari a 0.1. In nero il profilo di velocità in condizioni continue [17]	39
Figura 18: Andamento della tortuosità in mezzi porosi [17].....	40
Figura 19: Studio della percentuale di volume di flusso che passa all'interno di due pori di grandezza differente al variare del numero di Knudsen [17] .....	41
Figura 20: Flusso massico al variare del numero di Knudsen e della porosità [17] .....	42
Figura 21: Andamento della velocità media e del flusso massico al variare della temperatura [17].....	43
Figura 22: Sezione trasversale dei condotti simulati, a sinistra il condotto è riempito di particelle sferiche (mostrate in nero), a destra di cubi [18] .....	44
Figura 23: Esempio di struttura porosa al 93% con cubi da 8nm per simulazioni DSMC [18] .....	44

<i>Figura 24: Confronto dei risultati del metodo di Monte Carlo con i risultati del Dusty Gas Model dopo 5ns e 20ns. In bianco i risultati per lo strato isotropo. In rosso i risultati del canale con porosità pari allo 0.92. In verde i risultati del canale con porosità pari allo 0.98 [18] .....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 25: Risultati della diffusione di CO in un canale con porosità pari ad 1 ottenuti dalla modellazione con il metodo di Monte Carlo, confrontati con la soluzione analitica in momenti della simulazione differenti [18] .....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 26: Variazione della portata massica nel micro-canale durante la simulazione. ....</i>	<i>viii</i>
<i>Figura 27: Andamento della portata massica normalizzata rispetto al numero di Knudsen. Tabella 1. Risultati micro-channel .....</i>	<i>viii</i>
<i>Figura 28: Andamento della portata massica normalizzata rispetto al numero di Knudsen .....</i>	<i>ix</i>
<i>Figura 29: Micro-canale con ostacoli.....</i>	<i>ix</i>
<i>Figura 30: Andamento della portata normalizzata rispetto al numero di Knudsen nel caso del microchannel con ostacoli. Tabella 2. Risultati micro-channel con ostacoli .....</i>	<i>ix</i>
<i>Figura 31: Andamento della portata normalizzata rispetto al numero di Knudsen nel caso del micro-canale con ostacoli.....</i>	<i>ix</i>

## Introduzione

Il trasporto di materia in mezzi porosi è molto complesso, ma dagli anni '60 l'interesse sull'argomento è molto cresciuto grazie alle infinite applicazioni come la catalisi, la filtrazione di acque sotterranee, le celle a combustibile e tanto altro. È interessante studiare come le proprietà macroscopiche del fluido variano con il regime di flusso. L'analisi dei punti di contatto e di quelli di divergenza fra queste proprietà è il filo conduttore degli studi affrontati fino ad oggi in merito al passaggio dei fluidi in sistema rarefatto. In particolare, approfondiremo il comportamento della tortuosità, della viscosità e della velocità al livello poroso.

Agli inizi del '900 è stata sperimentata una nuova tecnica di essiccamento: la liofilizzazione. L'acqua all'interno di una sostanza può causare alterazioni alla struttura, per questo motivo nel corso degli anni gli studiosi hanno sviluppato tecniche sempre più raffinate per rimuovere l'umidità. È stato necessario introdurre un nuovo processo di essiccamento che eliminasse l'acqua senza apportare modifiche significative al substrato, così ci si è concentrati sulla crioesiccazione che consente la sublimazione dell'acqua dal prodotto senza alterarne le proprietà.

Al giorno d'oggi sono liofilizzati farmaci, vaccini, sieri, cellule, prodotti termolabili o instabili, e prodotti alimentari.

Al fine di ottenere la sublimazione dell'acqua, i valori di pressione e temperatura saranno tali da non rendere più valida l'ipotesi di un flusso continuo all'interno dei pori, ma vi sarà un regime rarefatto.

La fluidodinamica computazionale, che lavora computerizzando modelli matematici e metodi numerici, è in grado di risolvere equazioni altamente complesse in poco tempo.

Numerosi metodi come quello di Monte Carlo, quello di Boltzmann e quello delle velocità discrete, risolvono l'equazione di Boltzmann che descrive bene i regimi di transizione.

OpenFoam è un software open-source con il quale è possibile riprodurre i pori in condizioni continue e rarefatte, questo permette di simulare con il metodo di Monte Carlo i regimi rarefatti, mentre per i flussi continui vi è il risolutore simpleFoam, basato sull'algoritmo SIMPLE.

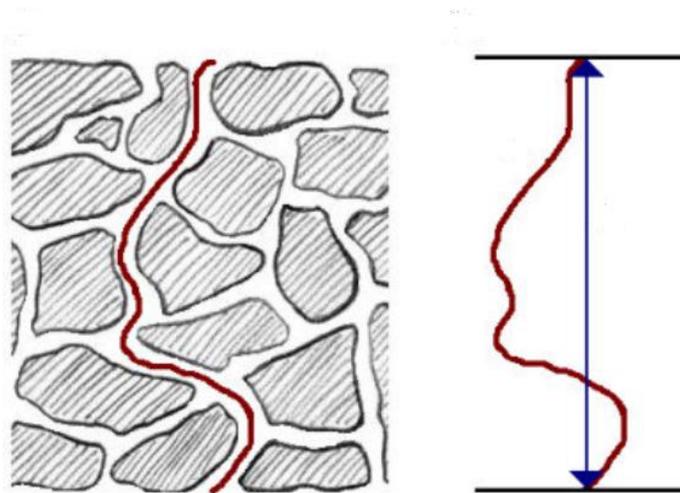
La liofilizzazione è una tecnica promettente, ma non è ancora molto conosciuta, quindi è importante studiare la diffusione all'interno dei pori per ottenere una visione più chiara dell'intero processo.

## 1. Mezzi porosi

Un mezzo poroso è un materiale che presenta una percentuale più o meno elevata di vuoti, come il terreno, le ossa, le rocce, i tessuti e tanto altro. La porosità è un parametro molto importante per la descrizione di un substrato, è definita come rapporto tra il volume di vuoto e il volume totale di materia studiata. Tra i modelli più usati (soprattutto in passato, fino agli anni '70) per la descrizione semplificata delle strutture porose ci sono quelli basati su una concettualizzazione del letto poroso tramite un assieme di fasci di tubi capillari in serie o in parallelo. Questa semplificazione è stata adottata a lungo, ma è lontana dal descrivere la realtà, infatti un mezzo poroso risulta un insieme di interconnessioni di pori con forme diverse e svariate, impossibili da prevedere, è quindi necessario introdurre un nuovo parametro, ancora molto studiato, detto tortuosità.

### 1.1 Tortuosità

La tortuosità descrive un aumento di lunghezza del tragitto percorso dalle molecole che attraversano un mezzo poroso rispetto al loro flusso libero in assenza degli ostacoli come rappresentato in *Figura 1*.



*Figura 1: Percorso tortuoso [1]*

Questo aggiunge quindi un parametro geometrico al sistema in esame, migliorando quindi le capacità descrittive dei modelli sopra citati. È importante notare come, oltre ad una caratteristica puramente geometria, sia possibile legare la tortuosità a fenomeni idraulici, elettrici e diffusivi.

### 1.1.1 Diverse definizioni di tortuosità

La tortuosità può essere definita, nel modo più semplice e intuitivo, come rapporto tra la lunghezza media del flusso reale e la lunghezza ideale del percorso libero nella direzione scorrimento in un sistema senza ostacoli.

Vediamo ora nel dettaglio come si comporta questo rapporto tra lunghezze in base ai parametri precedentemente elencanti.

La tortuosità geometrica è stata definita [2] come il rapporto della lunghezza media percorsa attraverso il mezzo e la lunghezza in linea retta senza ostacoli:

$$\tau_g = \frac{\langle L_g \rangle}{L_s} \quad (1.1)$$

ed è quindi sempre maggiore o uguale ad uno. La tortuosità idraulica, invece, è definita come il quadrato del rapporto della lunghezza media del flusso idraulico e la lunghezza in linea retta senza ostacoli:

$$\tau_h = \left( \frac{\langle L_h \rangle}{L_s} \right)^2 \quad (1.2)$$

Questi due valori non sono uguali e risulta che:

$$\tau_g < \tau_h \quad (1.3)$$

Questo è intuitivo se si pensa ad un mezzo poroso attraversato da un fluido, seguendo una linea di flusso si ottiene  $L_h$ , calcolando invece la lunghezza del percorso calcolato in linea retta circondando gli ostacoli si ottiene  $L_g$ . Le particelle di fluido si muoveranno all'interno di pori collidendo tra loro e con le pareti quindi il loro percorso  $L_h$  sarà sicuramente maggiore della distanza rettilea o tangenziale  $L_g$ . La *Figura 2* rappresenta chiaramente questa differenza.

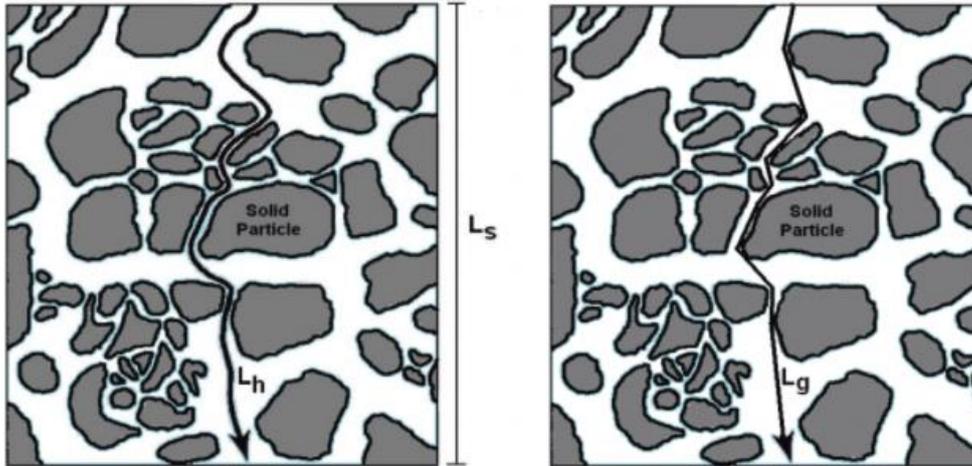


Figura 2: Confronto tra tortuosità geometrica e idraulica [2]

La lunghezza media del flusso idraulico può essere calcolata in due modi:

- il primo adatto ai flussi a pistone, trascura il parametro del movimento delle particelle a velocità differenti;
- il secondo prevede il calcolo di una media ponderata delle lunghezze delle linee di flusso in un tempo definito.

Negli anni diversi studiosi hanno affrontato il tema della tortuosità idraulica e sono giunti a conclusioni analoghe [3] se si considera l'*i*-esima linea di flusso, la cui lunghezza è indicata con  $\lambda_i$ , il parametro è esplicitato come segue:

$$\tau_h = \frac{1}{L} \frac{\sum_i w_i \lambda_i}{\sum_i w_i} \quad (1.4)$$

Il fattore di peso  $w_i$  può essere esplicitato come [2]:

$$w_i = \frac{1}{t_i} \quad (1.5)$$

dove  $t_i$  risulta essere il tempo impiegato dalla *i*-esima linea di flusso per percorrere  $\lambda_i$ . Grazie a tale relazione si pesa ogni linea di flusso in modo proporzionale alla portata volumetrica complessiva. È evidente che il fattore di peso può essere definito in modo analogo come:

$$w_i = \frac{\bar{v}_i}{\lambda_i} \quad (1.6)$$

con  $\bar{v}_i$  velocità media dell'*i*-esima linea di flusso. Siccome tali linee attraversano il piano di ingresso in modo uniforme, il fattore di peso dovrebbe essere proporzionale alla velocità lungo la direzione del flusso (ad esempio lungo *x*). Per geometrie complesse è possibile dimostrare

[2] che non vi è proporzionalità tra  $\frac{\bar{v}_l}{\lambda_i}$  e  $v_x$ , per tale motivo non vi è ancora consenso su una definizione univoca per il valore di  $w_i$ .

Un altro approccio per calcolare il valore della tortuosità idraulica è stato introdotto [4]:

$$\tau_h = \frac{\int_A \tilde{\lambda}(\mathbf{r}) v_{\perp}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}}{\int_A v_{\perp}(\mathbf{r}) d^2\mathbf{r}} \quad (1.7)$$

dove per  $A$  si intende una superficie attraverso la quale scorre il fluido, non per forza perpendicolare alla direzione del flusso,  $\mathbf{r}$  sono i vettori normali alla sezione trasversale. Per come sono definiti, gli integrali possono essere approssimati per un modello bidimensionale:

$$\tau_h \approx \frac{1}{N_v} \sum_{i=1}^N \tilde{\lambda}(\mathbf{r}_i) \quad (1.8)$$

dove per  $N_v$  si indica la quantità di questi vettori  $\mathbf{r}$ .

Questo è uno dei pochi metodi di calcolo della tortuosità che considera il problema dei vortici e del ricircolo, in più tutti gli addendi della sommatoria hanno lo stesso ordine di grandezza, tuttavia non è di facile applicazione a problemi tridimensionali.

L'integrale di superficie si può esprimere come integrale volumetrico ottenendo:

$$\tau_h = \frac{\int_V v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}}{\int_V v_x(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}} \quad (1.9)$$

E può essere scritto più semplicemente [5]:

$$\tau_h = \frac{\langle v \rangle}{\langle v_x \rangle} \quad (1.10)$$

Risulta quindi essere un rapporto tra la media della velocità e la media della velocità di flusso in uno spazio dato.

Questa equazione ha validità solo se il fluido è incomprimibile e il flusso non vede ricircoli, come i flussi irrotazionali o potenziali. Il problema delle strutture porose è che anche a basse velocità si formeranno in alcune zone ricircoli o vortici (a causa della geometria dei pori): usualmente però, il volume coinvolto da ricircoli è piccolo rispetto al volume totale considerato, soprattutto nel caso di bassi numeri di Reynolds, la velocità in queste zone di ricircolo sarà inferiore a quella presente nei canali dove il flusso è maggiore, quindi il contributo di tali termini risulterà trascurabile.

Come detto, vi sono anche altre definizioni di tortuosità non basate su parametri geometrici o di trasporto idraulico. Ad esempio, considerando la conduttività elettrica in corrente continua, si può definire un altro tipo di tortuosità, definita come [2]:

$$\tau_e = \left( \frac{\langle L_e \rangle}{L_s} \right)^2 \quad (1.11)$$

Questa è detta tortuosità elettrica, con  $\langle L_e \rangle$  la lunghezza media del percorso del flusso elettrico. Tale parametro può essere dedotto dalla resistività di un mezzo, dal prodotto della porosità  $\Phi$  e del fattore di formazione F. Quest'ultimo è un parametro adimensionale che risulta maggiore di uno in assenza di conduzione solida e/o superficiale, in tal caso è determinato dalla geometria dei pori. Anche in questo caso è stato dimostrato empiricamente [2] che:

$$\tau_g < \tau_e = \Phi F \quad (1.12)$$

Similmente alla tortuosità elettrica si definisce la tortuosità diffusiva:

$$\tau_d = \left( \frac{\langle L_d \rangle}{L_s} \right)^2 \quad (1.13)$$

con  $\langle L_d \rangle$  pari alla lunghezza media del percorso attraversato da una sostanza chimica durante la sua diffusione. Tale parametro può essere definito anche come rapporto tra il valore del coefficiente di diffusione della specie che diffonde in un fluido libero e il suo valore in un mezzo poroso:

$$\tau_d = \frac{D}{D_p} \quad (1.14)$$

In generale  $\tau_d$  deve tener conto sia delle interazioni tra le particelle sia della loro dimensione, infatti se queste sono paragonabili alla grandezza dei pori, il rapporto  $\frac{D}{D_p}$  deve essere affiancato ad un fattore correttivo. Vi sono dei casi in cui la diffusività elettrica e diffusiva risultano uguali, il che implica  $\langle L_d \rangle = \langle L_e \rangle$ . Per quanto riguarda l'industria chimica, il crescente utilizzo dei catalizzatori porosi dagli anni '60 in poi, ha causato un'accelerazione dello studio dei fenomeni di trasporto attraverso materiali filtranti e porosi in generale.

In questi casi, la tortuosità nei catalizzatori porosi è stata definita con l'equazione:

$$\tau_d = \Phi \frac{D}{D_p} \quad (1.15)$$

dove per  $\Phi$  si indica la porosità. In analogia si può scrivere:

$$\tau_d = \frac{1}{D_p} \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{f(r)}{\frac{1-\alpha y_A + 1}{d_A} + \frac{1}{d_A}} dr \quad (1.16)$$

dove  $f(r)$  è la distribuzione dei pori,  $d_A$  è il diametro della specie A,  $\alpha$  è la costante che dipende dal peso molecolare di A e  $r_{min}$  è il limite inferiore della dimensione dei pori. Oltre all'investigazione sperimentale, e soprattutto negli ultimi decenni, si è cominciato a sviluppare simulazioni al computer con il fine di studiare approfonditamente i fenomeni di trasporto nei mezzi porosi, in modo da migliorare le relazioni viste in questo capitolo. Le prime simulazioni furono condotte con modelli semplificati, fino a quando, nel 1985, i ricercatori hanno cominciato ad introdurre modelli di queste geometrie basati su reti di pori (*pore-network model*), molto più simili alla realtà rispetto ai precedenti. Si è così constatato che l'equazione fornita per la tortuosità dà valori piuttosto vicini a quelli sperimentali che però si distaccano in presenza di reazioni chimiche, in tal caso il valore della tortuosità dipende fortemente dalla cinetica di reazione e dai parametri già affrontati. Questo sottolinea la difficoltà dello studio di questo parametro a causa delle forti interazioni tra fenomeni di trasporto advettivo, diffusione e reazioni chimiche

## 1.2 Diffusione

La diffusione del flusso di materia  $N$  è descritta dalla legge di Fick. In un mezzo poroso, si può scrivere [6]:

$$N = -D^{eff} \frac{1}{RT} \nabla(P) \quad (1.17)$$

dove la diffusività effettiva può a sua volta essere definita come:

$$D^{eff} = \frac{D}{\tau} \quad (1.18)$$

dove  $D$  è la diffusività e  $\tau$  la tortuosità. Esplicitando la diffusività effettiva, si tiene conto della struttura geometrica e della tortuosità del mezzo poroso dove il fluido si muove.

Per la diffusione nei mezzi porosi spesso è utilizzata la legge di Darcy [7]. Per il flusso monodimensionale essa può essere scritta come:

$$v_a = K \frac{dh}{dx} \quad (1.19)$$

dove  $v_a$  è il flusso apparente o Darcy di un fluido in un mezzo poroso,  $K$  è la conduttività idraulica,  $h$  è il carico idraulico,  $x$  è la coordinata orizzontale. Per un mezzo poroso saturo con un liquido, la conduttività idraulica può essere espressa come:

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (1.20)$$

dove  $k$  è la permeabilità del mezzo poroso,  $\rho$  è la densità del fluido,  $\mu$  è la viscosità del fluido, e  $g$  è l'accelerazione gravitazionale. La legge di Darcy è stata spesso utilizzata per lo studio di mezzi porosi, ma è valida solo se il flusso laminare è monofase, le condizioni sono isotermitiche, la viscosità del fluido è costante e non è presente nessuna interazione parete-fluido.

Per descrivere la diffusione multicomponente in modo accurato si preferiscono modelli derivanti dalla descrizione di Maxwell-Stefan e l'equazione di Darcy.

### 1.3 Diffusione multicomponente

Quando vi sono miscele di gas multicomponenti all'interno di un mezzo poroso in regime di transizione, i meccanismi di trasporto individuabili saranno principalmente tre: la diffusione ordinaria, la diffusione di Knudsen ed il flusso viscoso. La letteratura descrive diversi percorsi teorici per il problema indicato: il Modello di Fick (FM), il Modello di Maxwell-Stefan (MSM), il Dusty Gas Model (DGM) e il Binary Friction Model (BFM).

Il modello di Fick è un'espressione tra flussi, pressioni e frazioni molari che, sotto ipotesi di pressione costante, si può esprimere come [6]:

$$N_i = y_i \sum_{j=1}^n N_j + N_i^{diff} \quad (1.21)$$

$$N_i^{diff} = -D_i^{eff} \frac{P}{RT} \nabla y_i \quad (1.22)$$

$N_i$  è il flusso totale mentre  $N_i^{diff}$  è quello diffusivo. Si può notare che questa formulazione non fornisce alcuna informazione sul moto della miscela che può essere ottenuta tramite l'equazione del moto o con considerazioni fisiche. A queste equazioni si può associare la relazione tra i flussi diffusivi:

$$\sum_{j=1}^n N_j^{diff} = 0 \quad (1.23)$$

la quale pone un vincolo tra i coefficienti di diffusione che non sono indipendenti tra loro, infatti in una miscela binaria il coefficiente di diffusione del componente A in B è uguale al coefficiente di diffusione di B in A. Per includere gli effetti di Knudsen è possibile utilizzare la formula di Bosanquet [6]:

$$D_i^{eff} = \left( \frac{1}{D_i^{B,eff}} + \frac{1}{D_i^{K,eff}} \right)^{-1} \quad (1.24)$$

dove  $D_i^{B,eff}$  e  $D_i^{K,eff}$  sono la diffusività effettiva binaria e di Knudsen corrette dai valori di tortuosità  $\tau$  e porosità  $\Phi$ :

$$D_{ij}^{B,eff} = \frac{\Phi}{\tau} D_{ij}^B \quad (1.25)$$

$$D_{ij}^{K,eff} = \frac{\Phi}{\tau} D_{ij}^K \quad (1.26)$$

Per calcolare  $D_i^{B,eff}$  si ricorre alla formula di Wilkeke:

$$D_i^{B,eff} = \frac{1-y_i}{\sum_{j \neq i}^n \left( \frac{y_j}{D_{ij}^{B,eff}} \right)} \quad (1.27)$$

La formula di Bonsanquet, però, è valida solo se coesistono tre condizioni limite: a) miscela binaria b) condizioni isobariche e c) o  $y_i \rightarrow 0$  o i pesi molecolari delle due specie devono risultare uguali. È quindi evidente che il metodo di Fick è adatto a miscele binarie in cui gli effetti di Knudsen risultano trascurabili.

Il modello più adeguato a descrivere la diffusione multicomponente è il Dusty Gas Model, un'espressione implicita tra flussi, pressione e frazioni molari come segue:

$$\sum_{j \neq i}^n \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij}^{B,eff}} + \frac{N_i}{D_i^{K,eff}} = -\frac{P}{RT} \frac{dy_i}{dx} - \frac{y_i}{RT} \left( 1 + \frac{BP}{\mu D_i^{K,eff}} \right) \frac{dP}{dx} \quad (1.28)$$

Le diffusività binarie possono essere calcolate con metodi basati sulla teoria cinetica mentre quelle di Knudsen:

$$D_i^K = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (1.29)$$

dove  $M_i$  è il peso molecolare della i-esima sostanza in miscela,  $d_p$  è la dimensione media dei pori e B è un parametro dipendente dalla geometria del mezzo poroso. Una volta scelto il modello di trasporto, il problema matematico è determinato poiché presenta n equilibri  $\sum_{j \neq i}^n$  in n variabili. Altre relazioni tra flussi, pressione e frazioni molari rendono il problema sovradeterminato. Un numero elevato di studi [6] hanno dimostrato che il DGM è un metodo efficace per simulare un mezzo poroso in presenza e in assenza di reazione.

## 1.4 Regimi di flusso

Nello studio della diffusione in mezzi porosi è rilevante il numero di Knudsen, numero adimensionale definito come il rapporto tra il cammino libero medio delle molecole e la grandezza caratteristica del sistema studiato in cui queste si muovono:

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (1.30)$$

dove  $\lambda$  identifica il cammino libero medio. Questa quantità viene espressa tramite diverse formulazioni. Per il modello a sfere rigide la sua definizione è [8]:

$$\lambda_{HS} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} \quad (1.31)$$

indicando con  $n$  il numero di molecole e  $d$  il loro diametro. La viscosità può essere espressa come:

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\frac{mkT}{\pi}}}{d^2} \quad (1.32)$$

Con la legge dei gas perfetti è possibile scrivere:

$$\rho = \frac{P}{RT} \quad (1.33)$$

con  $T$  si indica la temperatura e  $P$  la pressione. Quindi il cammino libero medio può essere riscritto come:

$$\lambda_{HS} = \frac{4}{5} \frac{\mu}{P} \sqrt{\frac{8RT}{\pi}} \quad (1.34)$$

Un'altra formulazione meno recente è stata proposta [9] per il modello a sfere rigide :

$$\lambda = \frac{\mu}{P} \sqrt{\frac{\pi RT}{2}} \quad (1.35)$$

È possibile distinguere tre regimi di flusso differenti a seconda del numero di Knudsen ottenuto, come schematizza la *Figura 3*:

- $0,001 \leq Kn$  : vige il regime continuo dove avremo un flusso compatto descritto dalle equazioni di Navier-Stokes-Fourier, le macro-proprietà locali possono essere definite da medie su elementi di scala maggiore della struttura microscopica ma al contempo piccoli rispetto ai fenomeni macroscopici.

- $0,001 < Kn \leq 0,1$ : vige il regime di slip in cui le interazioni particella-parete diventano meno frequenti e di conseguenza compaiono zone di non equilibrio, ottenendo slittamenti di velocità e salti di temperatura. Vi sono dei casi in cui è possibile estendere l'intervallo di validità delle equazioni di Navier-Stokes-Fourier al regime di slip usando le condizioni al contorno di velocità di scorrimento di Maxwell e il salto di temperatura di Smoluchowski.
- $0,1 < Kn < 10$ : vige il regime di transizione, cioè quello più complesso da studiare perché il flusso non è continuo e non vi è equilibrio, quindi, non è possibile usare le equazioni di Navier-Stokes-Fourier, e si ricorre a quella di Boltzmann.
- $Kn \geq 10$ : vige il regime molecolare dove le particelle saranno rarefatte a causa del vuoto spinto, il numero di urti tra le particelle è nettamente inferiore rispetto agli altri regimi, il moto delle molecole è descritto dall'equazione di Boltzmann.

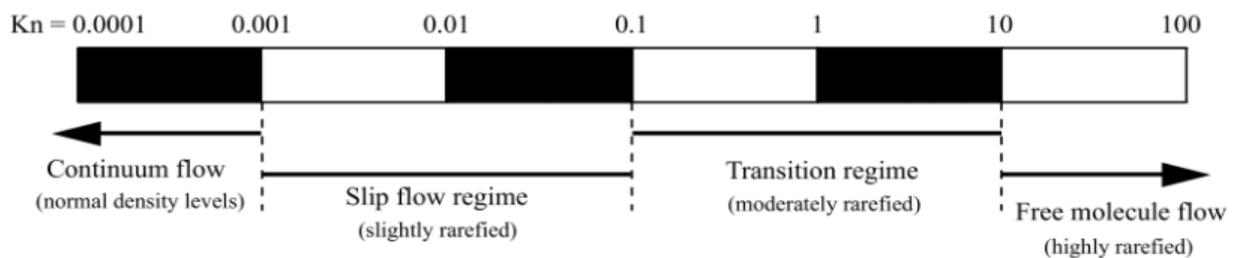


Figura 3: Schema regimi di flusso al variare del numero di Knudsen [10]

Di nostro interesse sarà studiare i parametri che influenzano la diffusione in mezzi porosi, come la tortuosità, il flusso massico e la viscosità, al variare del regime presente.

## 2. La liofilizzazione

Negli ultimi anni il trasporto di materia in mezzi porosi è diventato un argomento di grande interesse. Dagli anni '60 con l'introduzione di nuovi processi è stato necessario approfondire quest'argomento piuttosto complesso. È importante studiare come un componente diffonde all'interno di queste strutture poiché, a causa della dimensione dei pori, la lunghezza del cammino libero medio delle molecole è paragonabile alla lunghezza caratteristica del poro, quindi non saranno più valide le ipotesi del continuo, ma vi sarà un regime rarefatto.

Un processo in cui ritroviamo la diffusione di un componente in una struttura porosa è la liofilizzazione (o freeze drying), una tecnica di essiccamento che riduce gli effetti di alterazione della struttura molecolare e della qualità della sostanza. L'acqua è infatti un componente presente in tutti i sistemi biologici, ed è proprio la causa dei cambiamenti chimici, fisici e biologici delle sostanze, per questo motivo nel corso degli anni gli studiosi hanno sviluppato tecniche sempre più raffinate per rimuovere l'umidità ed evitare così il deterioramento dei composti, soprattutto in ambito alimentare e farmaceutico, in cui il freeze drying permette la stabilità a lungo termine di un ingrediente farmaceutico attivo. I vantaggi di questa tecnica sono molteplici come la struttura praticamente invariata, la conservazione a temperatura ambiente e la facile idratazione, i costi sono piuttosto elevati e questo lo rende un processo ancora poco in uso a causa dell'alta richiesta energetica.

La liofilizzazione consiste nella rimozione di acqua per sublimazione, passaggio di fase da solido ad aeriforme grazie alla pressione di vapore che differisce tra il ghiaccio e l'ambiente circostante. Dal diagramma di stato dell'acqua (*Figura 4*) possiamo constatare che a 0°C e a 0,006 atm (punto triplo) coesistono vapore acqueo, acqua e ghiaccio, mentre per temperature e pressioni inferiori il ghiaccio passa direttamente a vapore, con assenza di fase acquosa.

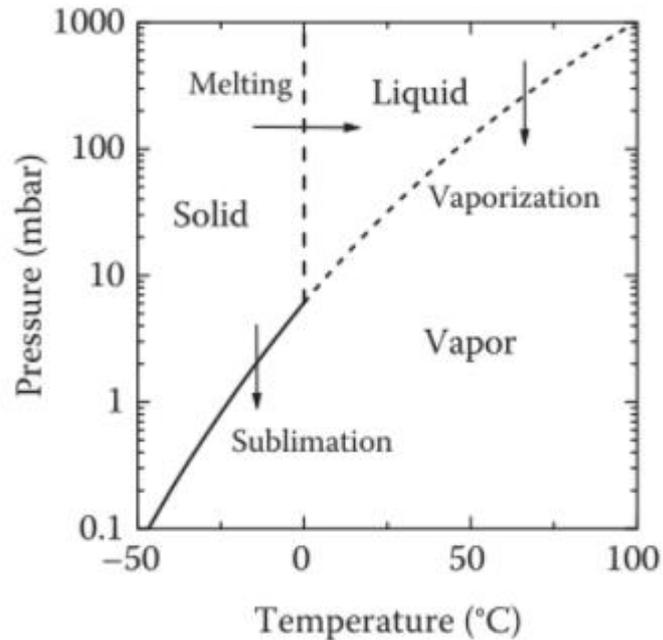


Figura 4: Diagramma di stato dell'acqua [11]

Una comune tecnica di essiccamento produrrebbe, viste le alte temperature necessarie per l'evaporazione dell'acqua presente nella sostanza data, un'alterazione della sostanza stessa. La procedura di liofilizzazione, appoggiandosi al processo di sublimazione, fornisce una struttura porosa fragile altamente igroscopica. Il composto ottenuto sarà rimasto inalterato, reidratante, leggero e di facile movimentazione. Di contro risulterebbero elevati i costi di trasporto e stoccaggio. Per fronteggiare questo problema, la sostanza potrebbe essere compressa ad un volume sei volte minore sfruttando la presenza del 5-10% (in peso) di acqua ancora legata al prodotto liofilizzato.

Il processo è costituito da più fasi:

1. La sostanza viene mandata in una prima camera d'essiccazione dove grazie ad un fluido freddo la temperatura si abbassa sotto il punto di congelamento dell'acqua, così buona parte dell'acqua libera passa in fase solida.
2. Successivamente la pressione della camera viene abbassata così vi è il passaggio da ghiaccio a vapore acqueo. Questa è detta essiccazione primaria, raffigurata in *Figura 5*, il cui processo è endotermico quindi deve essere fornito calore per favorire l'evaporazione. Tutto ciò produce una struttura porosa detta "torta".

3. Per rimuovere anche l'acqua legata e ottenere l'umidità desiderata viene aumentata ulteriormente la temperatura, arrivando così all'essiccazione secondaria.

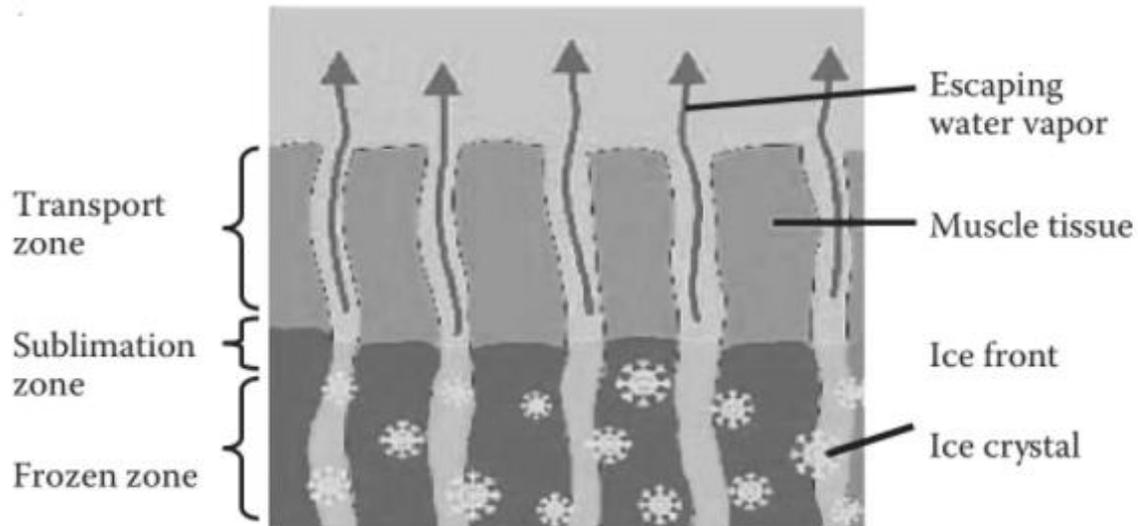


Figura 5: Sublimazione del ghiaccio durante la liofilizzazione [11]

Il vapore acqueo rilasciato passa dalla camera al condensatore tramite un condotto, ottenendo così dell'acqua che potrà essere utilizzata in altri processi, ma è importante che la velocità di sublimazione e la pressione siano simili a quelli di condensazione per evitare strozzamenti nella tubatura. Le condizioni operative del processo di freeze-drying, quali la pressione durante le due essiccazioni, la temperatura e la durata delle fasi, possono cambiare molto il risultato finale.

Ad esempio, un valore di temperatura elevato può danneggiare il prodotto: esso può sciogliersi se è cristallino o può esservi un crollo strutturale se è amorfo. Per massimizzare la produttività dell'impianto e ottimizzare i costi la durata del processo deve essere minima, solitamente per tale obiettivo si comincia riducendo il tempo dell'essiccazione primaria che risulta la più lunga e dispendiosa.

Quando si vuole effettuare una liofilizzazione bisogna prima attuare un'analisi di tutti i fattori che possono alterare le proprietà della sostanza, come valutarne la solubilità, studiare la stabilità termica e fisica, in modo da ottimizzarli, poi si sceglie un contenitore adatto a quel volume di sostanza, ed economicamente conveniente. Utilizzando un volume maggiore di sostanza avremo una produttività più elevata che risponde meglio alla domanda di mercato, ma questo richiede tempi di processo più lunghi. Nel prossimo capitolo sarà mostrato che il

tempo di essiccamento e lo spessore dello strato deidratato sono inversamente proporzionali, ciò è dovuto ad un minore trasferimento del calore, quindi per un volume di riempimento maggiore vi sarà anche una maggiore resistenza al flusso di vapore, e ciò non aumenterà la resa del processo. Da tutto questo si evince che è importante trovare l'ottimo tra la durata del processo e il volume di sostanza da liofilizzare.

Dopo aver fatto tali considerazioni si possono studiare i parametri, quali la temperatura, la pressione nella camera e il tempo del processo, solitamente indipendenti tra loro. Vediamo più nel dettaglio le fasi principali.

### *2.1 Congelamento*

Il primo passaggio del processo è il congelamento, di cui bisogna studiare la temperatura di nucleazione e la velocità, esso risulta un passo fondamentale perché influenza le fasi successive. Durante questa fase con una diminuzione della temperatura l'acqua libera congela, ma bisogna fare attenzione perché questo passaggio di fase può degradare la sostanza.

Bisogna anche valutare la morfologia dei cristalli di ghiaccio, solitamente questi sono piccoli e numerosi per velocità di congelamento elevate, mentre con un raffreddamento più lento si ottengono pochi cristalli ma di grandi dimensioni. Quest'osservazione è importante perché i cristalli determinano la dimensione dei pori, se questi sono piccoli la struttura presenterà il vantaggio di avere una superficie specifica più elevata quindi un tempo di essiccamento secondario più breve, intanto vi sarà una resistenza al flusso maggiore, limitando così il passaggio di fase e aumentando il tempo dell'essiccazione primaria. Bisogna valutare quindi la dimensione ottimale in base a come questa influenza la durata delle fasi successive.

Viene supposto che la nucleazione inizi dal fondo della fiala ad una data temperatura, e che la dimensione media dei cristalli sia proporzionale alla velocità di congelamento e alle variazioni termiche.

Un modello di congelamento in piccola scala proposto recentemente [13] permette di risolvere il profilo di temperatura in una fiala, in cui si risolve l'equazione del calore conduttivo:

$$\rho_{liq} c_{p,liq} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda_{liq} \nabla T) \quad (2.1)$$

in cui il  $c_{p,liquido}$  è dato da una capacità termica apparente così da considerare la presenza di due fasi, liquida e solida, ma anche della generazione di calore data dalla nucleazione del ghiaccio. Dal profilo di temperatura è stato proposto un modello semi-empirico per valutare la dimensione di questi cristalli così da ottenere la permeabilità dello strato essiccato. I risultati ottenuti da una simulazione numerica hanno confermato che la temperatura di nucleazione è fondamentale per la morfologia del ghiaccio e che un aumento della velocità di raffreddamento porta cristalli di ghiaccio di dimensioni inferiori.

Quindi il processo di congelamento è influenzato dal grado di sottoraffreddamento, dalla temperatura di nucleazione del ghiaccio, dalla velocità di raffreddamento, dal tipo di congelamento e dall'uso di trattamenti termici come la ricottura.

Solitamente per ottimizzare il processo il congelamento avviene velocemente, sottraendo 0,5°C/min o 1°C/min, se le temperature di inizio e fine del processo sono conosciute, il calore può essere calcolato tramite l'equazione discussa in uno studio [11]:

$$Q_{fr} = c_{p,w} (T^0 - T_{fr}) + Q_e + c_{p,ice} (T_{fr} - T_f) \quad (2.2)$$

per considerare anche lo strato solido il calore è calcolato come segue:

$$Q_{fr} = (c_{p,w}x_w + c_{p,s}x_s) (T^0 - T_{fr}) + x_w Q_e + (c_{p,ice}x_{w,ice} + c_{p,s}x_s)(T_{fr} - T_f) \quad (2.3)$$

Dove  $x_w$  è la parte di ghiaccio che congela fino a  $T_{fr}$  con un calore specifico  $c_{p,ice}$ , c'è un termine aggiuntivo se non tutta l'acqua congela alla temperatura  $T_{fr}$ .

Per descrivere in modo semplificato il passaggio di calore nella fiala si può fare un'analogia con una piastra di lunghezza infinita, raffreddata da un unico lato. Se il calore fluisse solo perpendicolarmente alla sua infinita espansione il tempo di congelamento risulterebbe [11]:

$$t_{fr} = \frac{\Delta J \rho g}{\Delta T} \left( \frac{d_i^2}{2\lambda_{frozen}} + \frac{d_l}{K_{su}} \right) \quad (2.4)$$

L'equazione è quindi somma di due termini: il primo dipende dalla conducibilità termica, mentre il secondo è funzione del trasferimento del calore e può essere utilizzata per studiare l'influenza di alcune variabili sul tempo di congelamento.

Tra i metodi più utilizzati per favorire la nucleazione c'è la tecnica dell'ice fog che forma agenti nucleanti da aggiungere alla sostanza di nostro interesse accelerando la nucleazione stessa. Si

riscontra però un congelamento disomogeneo. Altro metodo, le vibrazioni ultrasoniche che riescono a favorire la nucleazione in liquidi metastabili senza contatto diretto, scegliendo determinati intervalli di temperatura per non cadere nel fenomeno della cavitazione. Le vibrazioni ultrasoniche comportano, come l'ice fog, una distribuzione di cristalli non uniforme. Recentemente è stato proposto un nuovo metodo [12]: il congelamento superficiale indotto dal vuoto. Esso consiste nel manipolare la pressione della camera a determinate temperature. Questa manipolazione, per un tempo prolungato, favorisce la nucleazione e riduce il tempo di essiccamento. Lo svantaggio di questa tecnica è un'eventuale ebollizione incontrollata.

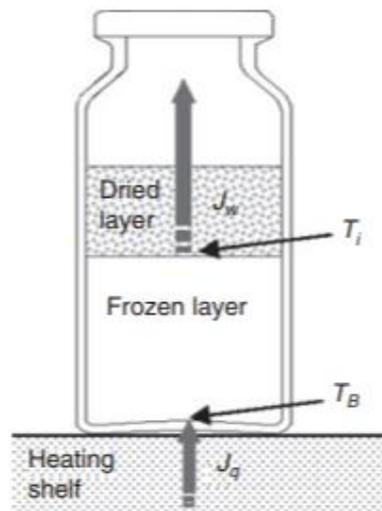
La depressurizzazione, altro metodo recentemente studiato che dà ottime aspettative, è composta da tre fasi:

- La prima fase consiste nell'aumentare la pressione nella camera con l'aggiunta di Argon.
- Contemporaneamente vengono ridotte la temperatura e la pressione, quest'ultima deve diminuire in un tempo molto breve, così da indurre la nucleazione.
- Infine, la temperatura sarà ulteriormente abbassata per completare il congelamento.

## *2.2 Essiccamento primario*

Durante questa fase, la pressione nella camera diminuisce, al contrario della temperatura che aumenta, in questo modo si genera una forza motrice dovuta alla differenza di pressione parziale tra l'acqua ghiacciata all'interfaccia e quella al condensatore. L'essiccazione primaria è un processo endotermico che richiede somministrazione di calore, se ciò non avvenisse si arriverebbe ad un equilibrio fisico che non permetterebbe il passaggio di fase. Normalmente il calore è fornito da un fluido riscaldato, ma si possono anche utilizzare delle alternative come l'irraggiamento o le microonde. La pressione nella camera e la temperatura del fluido sono parametri che devono essere scelti attentamente per evitare il collasso della torta e la denaturazione della sostanza, contemporaneamente bisogna massimizzare la velocità di sublimazione per ridurre al minimo il tempo di questo passaggio. Per raggiungere questi obiettivi bisogna determinare il valore di temperatura massima a cui sottoporre la sostanza per l'essiccazione primaria, facendo attenzione che questa temperatura non salga troppo

velocemente perché ciò potrebbe causare il collasso della torta con la presenza ancora di ghiaccio. In *Figura 6* è schematizzato il processo descritto:



*Figura 6: Schema del processo di essiccazione primaria [12]*

Durante questa fase il vapore acqueo si sposta dall'interfaccia di sublimazione alla camera di essiccazione attraverso lo strato disidratato, di conseguenza l'interfaccia si sposterà durante il processo dalla superficie superiore al fondo.

Nel corso degli anni è stato dimostrato che l'interfaccia mobile risulta piatta solo se sono assenti fonti di calore laterali, in tal caso si presenterebbe un profilo curvilineo ma con gradienti radiali di temperatura molto piccoli.

Per studiare il profilo di temperatura e il ghiaccio residuo bisogna risolvere le equazioni di bilancio di materia e calore ma i modelli multidimensionali sono molto complessi e alcuni parametri sarebbero sconosciuti o imprecisi, quindi si preferiscono modelli monodimensionali che risultano in questo caso efficaci. La sostanza congelata riceve calore dal fluido riscaldante e il flusso risulta proporzionale alla differenza tra la temperatura del fluido e  $T_B$ , cioè la temperatura sul fondo del contenitore [12]:

$$J_q = K_v(T_{fluid} - T_B) \quad (2.5)$$

$K_v$  è il coefficiente di scambio termico. Il flusso di sublimazione all'interfaccia tra il ghiaccio e lo strato secco risulta invece proporzionale alla differenza di pressione parziale di vapore tra l'interfaccia e la camera:

$$J_w = \frac{1}{R_p}(p_{w,i} - p_{w,c}) \quad (2.6)$$

con  $R_p$  si indica la resistenza totale al flusso di vapore. La pressione parziale di vapore all'interfaccia  $p_{w,i}$  è una funzione della temperatura in quel punto, mentre  $p_{w,c}$  è pari alla pressione nella camera.

Ricavati  $J_w$  e  $J_q$  si può scrivere il bilancio termico:

$$J_q = \Delta H_s J_w \quad (2.7)$$

Il calore accumulato può essere considerato trascurabile, quindi il flusso di calore nello strato non ancora essiccato si ritiene costante.

Scrivendo bilancio di materia per lo strato congelato si ottiene la seguente equazione differenziale nel tempo:

$$\frac{dL_{frozen}}{dt} = - \frac{1}{\rho_{frozen} - \rho_{dried}} J_w \quad (2.8)$$

Si può scrivere anche il bilancio termico per tale strato che esplicita il legame tra  $T_B$  e  $T_i$ :

$$T_B = T_{fluid} - \frac{1}{K_v} \left( \frac{1}{K_v} + \frac{L_{frozen}}{\lambda_{frozen}} \right)^{-1} (T_{fluid} - T_i) \quad (2.9)$$

Per risolvere le equazioni appena scritte è importante conoscere alcuni parametri come  $K_v$ , il quale considera tutti i meccanismi di trasferimento del calore coinvolti nel processo. Tali meccanismi variano con la posizione, per questo il valore di  $K_v$  può cambiare in ogni punto della camera. Per calcolare tale parametro si ricorre alla seguente formula [12]:

$$K_v = \frac{\Delta m \Delta H_s}{\sigma_T \int_0^{\Delta t} (T_{fluid} - T_i) dt} \quad (2.10)$$

dove  $\Delta m$  è la perdita di peso che indica la massa di ghiaccio sublimato in un intervallo di tempo  $\Delta t$ . Ottenuto il valore di  $K_v$ , è possibile dimostrare che il parametro varia con la pressione nella camera, la quale influisce sul flusso di calore:

$$K_v = C_1 + \frac{C_2 P_c}{1 + C_3 P_c} \quad (2.11)$$

dove  $C_1$  è funzione della posizione, mentre le costanti  $C_2$  e  $C_3$  esprimono l'effetto della pressione  $P_c$ . Quelli indicati sono solo due espressioni per ricavare il valore di  $K_v$ , ma in letteratura se ne possono trovare anche altri.

Un altro parametro è la resistenza al flusso di vapore, funzione dello spessore essiccato [12]:

$$R_p = R_{p,0} + \frac{P_1 L_{dried}}{1 + P_2 L_{dried}} \quad (2.12)$$

I parametri indicati nella formula devono essere determinati sperimentalmente.

Dopo aver definito il problema, valutando l'effetto delle variabili operative sulla temperatura, si devono precisare alcuni vincoli affinché il processo sia ottimizzato:

- La temperatura del prodotto non deve superare un valore massimo come è stato già discusso, per evitare la denaturazione della torta, la fusione o il collasso. Tale valore massimo cambia col tipo di materiale: sarà il punto eutettico per prodotti che cristallizzano, o la temperatura di transizione vetrosa per le materie amorfe.
- Il flusso di vapore non deve essere troppo elevato o vi possono essere strozzamenti nel condotto che collega la camera di essiccazione al condensatore, quindi è necessario che il tempo di condensazione sia simile a quello di disidratazione.
- La posizione dell'interfaccia del ghiaccio indica l'avanzamento del processo di essiccazione e per questo deve arrivare al fondo del contenitore nel tempo più breve possibile.

Nel corso degli anni gli studiosi, adottando alcune ipotesi semplificative, hanno introdotto una formula per calcolare il tempo ottimale del processo, questo dipende da molteplici variabili come la temperatura della camera, la pressione, il coefficiente di trasferimento del calore, il volume e la resistenza del prodotto [11]:

$$t_{PD} = \frac{\rho_g x_w \Delta H_s x_{w,ice} d_l}{(T_{shelf} - T_{max})} \left( \frac{1}{K_v} + \frac{d_l}{2k_{fp}} + \frac{d_l}{2\Delta H_s \varphi} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

Tale equazione è basata sulle seguenti semplificazioni:

- Lo strato è supposto infinito e il calore passa solo dal guscio ad un lato di esso.
- Il vapore passa dal fronte del ghiaccio allo strato essiccato.
- Lo strato ancora congelato non è poroso.
- Il trasporto di calore nello strato secco è trascurabile.

Durante il processo di liofilizzazione sono utilizzati vari strumenti per il monitoraggio, così da poter tenere sotto controllo la temperatura e ottenere i valori dei parametri del modello, come  $K_v$  e  $R_p$ . Per monitorare la temperatura del prodotto, su scala industriale, è frequentemente utilizzato un rilevatore termico a resistenza perché è robusto dal punto di vista meccanico e si può associare ad un modello matematico in modo da ottenere un soft-sensor per stimare il ghiaccio ancora presente. Per monitorare la pressione totale nella camera

si utilizza un manometro, mentre la pressione parziale dell'acqua si calcola tramite la conducibilità termica. I due valori di pressione indicano la fine dell'essiccazione primaria perché nel momento in cui raggiungono lo stesso valore non vi è più ghiaccio nella camera. Anche altri sensori possono essere usati per monitorare il processo e soprattutto per capire quando questo arriva al termine, un sensore di umidità, lo spettrometro di massa o il TDLAS.

### 2.3 Essiccamento secondario

Durante questa fase vi è il desorbimento dell'acqua legata, cioè l'acqua non congelata in precedenza. Ciò avviene portando la temperatura a valori più elevati facendo sempre attenzione a non superare il limite che genererebbe l'alterazione della struttura. In base al tipo di substrato trattato vi sarà un valore desiderato di acqua legata residua. Raggiunto il valore di umidità stabilito, il processo si interrompe e la misurazione può avvenire sia con la titolazione Fischer che con un'analisi gravimetrica termica.

È importante che il riscaldamento sia graduale per non arrivare al collasso della torta, è solito quindi aumentare la temperatura di 0,1 o 0,15°C/min. Per la categoria dei solidi amorfi la velocità di desorbimento per unità di massa può dipendere:

- Dalla diffusione delle molecole d'acqua dal centro del solido alla superficie.
- Dall'evaporazione all'interfaccia solido-vapore.
- Dal passaggio del vapore acqueo all'interno della torta porosa.
- Dal passaggio del vapore acqueo nel condotto che collega la camera al condensatore.

Il desorbimento risulta lo stadio cineticamente controllante, ed è quindi quello che determina il tempo del processo, contestualmente si è appurato che il passaggio di vapore nella torta non dipende dallo spessore di questo e di conseguenza non risulta un passaggio limitante. Negli anni sono state introdotte più equazioni per esplicitare la dipendenza della velocità di desorbimento  $r_d$  dalla concentrazione in superficie di molecole d'acqua  $C_s$ , come si evince dalla formula [13]:

$$r_d = ak_d C_s \quad (2.14)$$

Tale equazione descrive adeguatamente il processo, in più non necessita di una conoscenza dettagliata della matrice porosa poiché  $r_d$  e  $C_s$  risultano proporzionali. In alternativa:

$$r_d = ak_d (C_s - C_{s,eq}) \quad (2.15)$$

$r_d$  risulta proporzionale alla differenza tra umidità residua  $C_s$  e il valore di concentrazione superficiale all'equilibrio  $C_{s,eq}$ .

Sia modelli multidimensionali che monodimensionali possono essere utilizzati per descrivere il processo di essiccazione secondaria, ma in entrambi i casi i gradienti radiali ed assiali di temperatura risultano piuttosto piccoli, quindi un modello concentrato è sufficiente per descrivere la variazione di temperatura del prodotto e la quantità di umidità durante il processo.

I bilanci di massa e di energia sono stati scritti come segue:

$$\frac{dC_s}{dt} = -r_d \quad (2.16)$$

$$\rho_{dried} C_{p,p} V_p \frac{dT_p}{dt} = K_v A_v (T_{fluid} - T_p) + V_p \rho_{dried} r_d \Delta H_d \quad (2.17)$$

$$k_d = k_{d,0} \exp\left(-\frac{E_{a,d}}{RT_p}\right) \quad (2.18)$$

dove  $A_v$  e  $V_p$  sono la superficie specifica e il volume del prodotto,  $\rho_{dried}$  è la densità apparente dello strato secco,  $C_{p,p}$  e  $T_p$  sono il calore specifico e la temperatura del prodotto e  $\Delta H_d$  è il calore di desorbimento. La costante cinetica  $k_d$  dipende esponenzialmente dalla temperatura secondo un'equazione di tipo Arrhenius. Per poter usare queste equazioni vi è bisogno di alcuni parametri come  $E_{a,d}$  e  $k_{d,0}$ , ricavabili sperimentalmente.



### 3. Fluidodinamica computazionale

La fluidodinamica computazionale o CFD è lo studio di sistemi che coinvolgono fluidi, tramite l'utilizzo di un computer. In quest'analisi si affiancano ai modelli fisici i metodi numerici che consentono la risoluzione di equazioni differenziali che descrivono il trasporto di quantità, con il vantaggio di replicare studi sperimentali a costi inferiori.

Lo studio del flusso in sistemi porosi è al giorno d'oggi di grande interesse in molti settori, come ad esempio: la catalisi, il flusso di acque sotterranee, la diffusione di gas in celle a combustibile, la filtrazione, la sedimentazione, la propagazione di contaminanti chimici nel suolo e molti altri.

I sistemi in cui la fluidodinamica computazionale può essere utilizzata per la modellazione dei fenomeni di interesse possono essere sia monofase che multifase, questi ultimi sono tipicamente studiati con simulazioni in scala macroscopica risolvendone le equazioni costitutive, le quali però hanno molte difficoltà a considerare la complessità della struttura porosa e delle interconnessioni tra i singoli canali. Risultati migliori possono essere ottenuti tramite la modellazione in scala microscopica, a livello del singolo poro, perché così è possibile ottenere informazioni dettagliate sul flusso. A questa scala, è possibile utilizzare metodi CFD tradizionali per la descrizione di sistemi multifase, come quello del volume di fluido (VOF) o level-set (LS). Questi possono simulare flussi multifase risolvendo le equazioni di conservazione di massa e di quantità di moto grazie al metodo dei volumi finiti, calcolando proprietà macroscopiche come velocità, pressione e temperatura.

Quando bisogna studiare strutture porose in condizioni di rarefazione, invece, il flusso può essere descritto con simulazioni di dinamica molecolare o risolvendo l'equazione di Boltzmann come nel caso del metodo di Monte Carlo (DSMC), che risulta efficace per modellare il trasporto molecolare in un singolo poro, o il metodo reticolare di Boltzmann (LBM), entrambi molto utilizzati perché possono riprodurre qualsiasi profilo di velocità. Piuttosto diffuso è anche il metodo delle velocità discrete (DVM) dove la velocità è suddivisa in classi e l'integrale di collisione diviene quindi una sommatoria, ma è applicabile solo a geometrie lineari.

Negli ultimi anni la fluidodinamica computazionale è stata applicata al processo di liofilizzazione, risolvendo le equazioni del caso tramite il metodo dei volumi finiti. Questo è un metodo di discretizzazione che consiste nel dividere il dominio in volumi finiti più piccoli e

risolvere le equazioni differenziali parziali per ognuno di questi, con opportune condizioni al contorno. Tali simulazioni hanno lo scopo di sviluppare modelli matematici da poter usare per ottimizzare il processo, per monitorarlo o controllarlo in tempo reale. Durante un processo di liofilizzazione è importante monitorare i seguenti parametri [14]:

- La temperatura su ogni ripiano, infatti su ognuno di questi non vi può essere una variazione di temperatura maggiore di 3°C anche su scala industriale.
- Le radiazioni provenienti dalle pareti della camera, queste infatti costituiscono un'importante fonte di calore, da tenere in considerazione perché possono far aumentare la temperatura tanto da superare il valore limite, rischiando il collasso della torta.
- La fluidodinamica del vapore nella struttura porosa, durante l'essiccazione.

Questi elementi risultano importanti per il processo perché influiscono sulla temperatura del prodotto e sulla durata del processo di essiccazione che sarà minore per temperature maggiori. La fluidodinamica computazionale può essere utilizzata per monitorare e ottimizzare questi parametri, così da ridurre i costi di operazione o evidenziare potenziali miglioramenti nel processo produttivo.

Il processo di liofilizzazione è ancora oggetto di studi a causa della sua complessità, data dall'interconnessione dei fenomeni diversi, come la velocità di sublimazione, l'essiccamento del prodotto e le condizioni operative nella camera. In alcuni casi la velocità di sublimazione e lo stato del prodotto dipendono dal flusso del vapore nella camera, perché il prodotto interagisce col flusso di vapore che a sua volta influenza il prodotto stesso, vi è quindi un accoppiamento che può essere studiato tramite un modello multiscala. Un modo per semplificare le simulazioni è quello di considerare uno stato pseudo-stazionario così da disaccoppiare la dinamica dell'essiccamento del prodotto che non dipenderà più dalle condizioni della camera. Un altro fattore importante da includere in un modello efficace per descrivere la liofilizzazione è la stima delle proprietà termodinamiche e di trasporto, che avviene considerando i gradi di libertà traslazionali, rotazionali e vibrazionali della molecola di solvente, ricorrendo quindi alla teoria cinetica dei gas.

Vi sono stati molti studi preliminari [15], in cui si è simulato il processo di liofilizzazione sia in scala da laboratorio sia in scala industriale, ottenendo le migliori configurazioni possibili per ottimizzare il processo, ridurre i tempi ed i costi

### 3.1 Simulazioni

L'obiettivo degli studi computazionali del processo di liofilizzazione citati nel capitolo precedente è quello di studiare l'essiccamento di una torta porosa al cui interno il vapore d'acqua sublimato migra per diffusione fino ad arrivare al condotto che porta al condensatore. Le simulazioni hanno permesso di studiare la fluidodinamica nella struttura porosa della torta, sia in condizioni rarefatte (come avviene nel processo reale), sia in un modello ideale semplificato in regime continuo. OpenFOAM (Open-source Field Operation And Manipulation) è un software open-source di librerie ed applicazioni basato su C++ progettato per risolvere problemi di fluidodinamica computazionale, poiché permette di studiare i flussi, incomprimibili e comprimibili, i flussi multifase, la dinamica molecolare, la dinamica dei solidi, le combustioni, l'elettromagnetismo e rilevante per il processo in esame, consente di risolvere simulazioni con il metodo di Monte Carlo.

Il primo passo nella preparazione di un modello computazionale di questo tipo è la creazione della geometria e la sua conseguente discretizzazione tramite la creazione di una griglia computazionale (mesh). A seconda della complessità del modello del poro che si vuole trattare si possono utilizzare due diversi strumenti disponibili nel codice OpenFOAM:

- BlockMesh: un generatore di mesh multiblocco, in cui si inseriscono i vertici, i blocchi che indicano il numero di celle presenti (maggiore sarà più i calcoli saranno precisi e il costo computazionale crescerà) e le facce che devono essere definite in base al loro ruolo nel mesh.
- SnappyHexMesh: un generatore di mesh che permette di inserire un file in cui è rappresentato un solido discretizzato e generare una geometria interna o esterna a quella impostata con blockMesh. Questo è solitamente utilizzato per geometrie più complesse.

Di seguito un esempio di un file di impostazione usato nell'utility blockMesh per la creazione di un modello semplificato di un poro microscopico in due dimensioni, lungo 50 $\mu\text{m}$  e alto 10 $\mu\text{m}$ , in cui si definiscono l'inlet, l'outlet, e le pareti:

```

1 /*-----*- C++ -*-----*\
2 ===== |
3  \ \ / F i e l d      | OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox
4  \ \ / O p e r a t i o n | Website: https://openfoam.org
5   \ \ / A n d          | Version: 7
6    \ \ / M a n i p u l a t i o n |
7  \*-----*/
8 FoamFile
9 {
10  version 2.0;
11  format  ascii;
12  class  dictionary;
13  object  blockMeshDict;
14 }
15 // ***** //
16 convertToMeters 1e-6;
17 vertices
18 (
19  (0 0 0) //0
20  (50 0 0) //1
21  (50 0.1 0) //2
22  (0 0.1 0) //3
23  (0 0 10) //4
24  (50 0 10) //5
25  (50 0.1 10) //6
26  (0 0.1 10) //7
27 );
28 blocks
29 (
30  hex (0 1 2 3 4 5 6 7) (100 1 80) simpleGrading (1 1 1)
31 );
32 boundary
33 (
34  in-outlet
35  {
36    type patch;
37    faces
38    (
39      (4 7 3 0)
40      (1 2 6 5)
41    );
42  }
43  walls
44  {
45    type wall;
46    faces
47    (
48      (0 3 2 1)
49      (5 6 7 4)
50    );
51  }
52 );
53 // ***** //

```

Per le simulazioni in regime continuo è possibile usare il risolutore *simpleFoam*, che risolve l'equazione di Navier-Stokes per fluidi incomprimibili in stato stazionario. Questo risolutore

utilizza l'algoritmo SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure Linked to Equation) per risolvere l'equazione di continuità e della quantità di moto:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \mathbf{g} + \nu \nabla^2 \mathbf{v} \quad (3.2)$$

dove  $\mathbf{v}$  è la velocità,  $\nu$  la viscosità cinematica,  $P$  la pressione e  $\mathbf{g}$  è la forza peso. SimpleFoam richiede come input le condizioni di pressione e velocità per ogni faccia.

Da poco più di vent'anni tra i metodi più utilizzati e precisi per modellare il passaggio di fluido in un mezzo poroso ritroviamo quello reticolare di Boltzmann.

Esso simula il materiale in scala microscopica, tracciando le particelle nel tempo. Ottiene così delle variabili macroscopiche integrando la funzione di distribuzione delle particelle. Con LBM è possibile simulare flussi monofase in geometrie complesse, affiancando alla singola particella una funzione di distribuzione  $f(x, v_p, t)$  cioè la probabilità di trovare la particella in un istante  $t$  nella posizione  $x$  con velocità  $v$  mentre le proprietà macroscopiche come la densità e la velocità sono ottenute da:

$$\rho(x, t) = \int f dv_p \quad (3.3)$$

$$\mathbf{v}(x, t) = \int f v_p dv_p \quad (3.4)$$

Mentre l'evoluzione della distribuzione è data dalla equazione di Boltzmann:

$$(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla) f = \Omega[f] \quad (3.5)$$

La parte sinistra dell'equazione descrive i cambiamenti nella funzione di distribuzione per il moto libero delle particelle, mentre a destra  $\Omega$  indica i cambiamenti dovuti alle collisioni tra le particelle. Questo metodo si basa su due fasi distinte:

- Una prima fase di advezione in cui i valori della funzione di distribuzione sono propagati ai siti reticolari adiacenti lungo i vettori velocità.
- Una successiva fase di collisione in cui le particelle di ogni reticolo sono distribuite tra i vettori velocità.

Nel corso degli anni per perfezionare il metodo reticolare di Boltzmann sono stati proposti [16] schemi collisionali alternativi come il multiple relaxation time (MRT) o, più semplificato, il two relaxation time (TRT).

Sono stati proposti [16] molteplici modelli LBM per i flussi multifase, fra cui:

- Il modello a gradiente di colore capace di produrre un'interfaccia molto sottile ma genera fluttuazioni di velocità anche per interfacce planari. Ma se il flusso è modesto l'algoritmo può creare un reticolo in cui vi è un blocco dell'interfaccia, per questo motivo può dimostrarsi inefficace quando la forza capillare è dominante.
- Il modello dell'energia libera, un algoritmo con errori di discretizzazione minori e fluttuazioni di velocità inferiori che consente di calcolare il corretto angolo di contatto e di equilibrio tra due fluidi anche se presentano differente viscosità.
- Il modello inter-particle potential utilizzato per descrivere miscele di liquidi semplici e tensioattivi in microcanali e in strutture porose. Questo algoritmo presenta molte limitazioni, infatti, recentemente sono state introdotte nuove tecniche per migliorarne la performance.

Un altro risolutore valido per la modellazione di mezzi porosi in condizioni rarefatte è il DSMC (Direct Simulation Monte Carlo), basato sulla teoria cinetica dei gas, che risulta uno dei metodi più utilizzati per risolvere l'equazione di Boltzmann.

Il metodo di Monte Carlo permette di studiare un numero elevato di particelle (ognuna di queste rappresenta un numero elevato di molecole reali) in condizioni rarefatte, poiché riesce a disaccoppiare il movimento molecolare e le collisioni, ma per ottenere ciò richiede un passo temporale inferiore al tempo medio di collisione e un dominio suddiviso in celle più piccole del cammino medio libero. In *Figura 7* sono schematizzati gli step del risolutore DSMC.

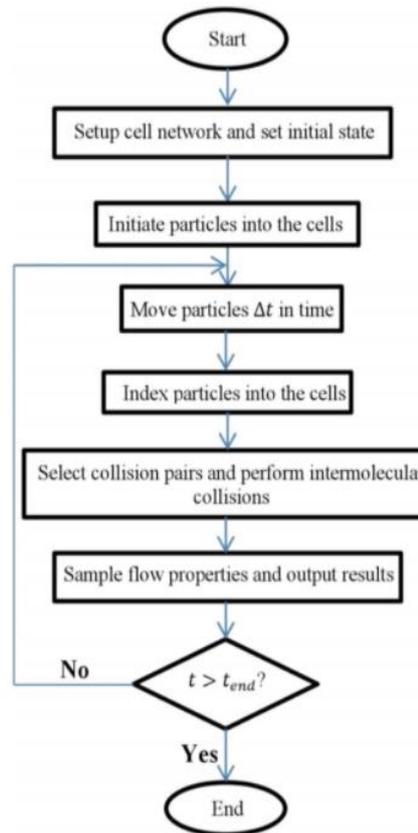


Figura 7: Step del risolutore DSMC [17]

Brevemente questo schema è stato riassunto [17] in quattro passi principali:

- Lo spostamento delle particelle in un lasso temporale definito ( $\Delta t$ ).
- Impostazione delle condizioni al contorno di pressione tramite l'aggiunta o alla rimozione di particelle in ingresso e uscita.
- Le particelle sono ordinate all'interno della mesh computazionale così da calcolare le interazioni intermolecolari.
- Campionamento sulle proprietà medie delle particelle.

Il motivo per cui si utilizzano delle "particelle virtuali" che rappresentano un numero elevato di molecole reali è dovuto alla necessità di bilanciare una simulazione accurata con un tempo computazionale ridotto. DSMC è un metodo stocastico quindi ogni particella è tracciata nel tempo e nello spazio modificandone la velocità e la posizione che vengono salvate in memoria ad ogni passo temporale desiderato. Una simulazione DSMC inizia con una pre-localizzazione, le particelle infatti sono inizializzate inserendo la velocità, la temperatura e la densità. Nell'implementazione OpenFOAM di questo metodo, racchiusa nel solver `dsmcFoam`, queste sono descritte in un file chiamato `dsmcInitialise`:

```

1 /*-----*- C++ -*-----*\
2 ===== |
3 \\ / F i e l d | OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox
4 \\ / O p e r a t i o n | Website: https://openfoam.org
5 \\ / A n d | Version: 7
6 \\ \ M a n i p u l a t i o n |
7 /*-----*/
8 FoamFile
9 {
10 version 2.0;
11 format ascii;
12 class dictionary;
13 object blockMeshDict;
14 }
15 // ***** //
16 numberDensities
17 {
18 H2O 1e25;
19 };
20 temperature 260;
21 velocity (1e3 0 0);
22 // ***** //

```

Successivamente, si sceglie il passo temporale sufficientemente piccolo da descrivere accuratamente il moto di queste particelle, oltre ad un tempo di inizio e di fine della simulazione, in un file chiamato *controlDict*:

```

1 /*-----*- C++ -*-----*\
2 ===== |
3 \\ / F i e l d | OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox
4 \\ / O p e r a t i o n | Website: https://openfoam.org
5 \\ / A n d | Version: 7
6 \\ \ M a n i p u l a t i o n |
7 /*-----*/
8 FoamFile
9 {
10 version 2.0;
11 format ascii;
12 class dictionary;
13 object blockMeshDict;
14 }
15 // ***** //
16 application dsmcFoam;
17 startFrom latestTime;
18 startTime 0;
19 stopAt endTime;
20 endTime 4e-9;
21 deltaT 1e-11;
22 writeControl runTime;
23 writeInterval 1e-10;
24 purgeWrite 0;
25 writeFormat ascii;
26 writePrecision 10;
28 writeCompression off;
29 timeFormat general;

```

```

30  timePrecision 6;
31  runTimeModifiable true;
32  adjustTimeStep no;
33  // ***** //

```

Infine, inserendo i modelli desiderati per simulare le particelle e le loro interazioni è possibile avviare la simulazione. Tutte le informazioni relative alla scelta tra i modelli implementati in OpenFOAM ed ai parametri necessari alla loro inclusione nel modello DSMC vengono dichiarate in un file chiamato *dsmcProperties*:

```

1  /*-----*- C++ -*-----*\
2  ===== |
3  \\      / F i e l d      | OpenFOAM: The Open Source CFD Toolbox
4  \\      / O p e r a t i o n | Website: https://openfoam.org
5  \\      / A n d           | Version: 7
6  \\      / M a n i p u l a t i o n |
7  \*-----*/
8  FoamFile
9  {
10  version 2.0;
11  format ascii;
12  class dictionary;
13  object blockMeshDict;
14  }
15  // ***** //

// General Properties
nEquivalentParticles 71;

// Wall Interaction Model
WallInteractionModel MaxwellianThermal;

// Binary Collision Model
BinaryCollisionModel LarsenBorgnakkeVariableHardSphere;
LarsenBorgnakkeVariableHardSphereCoeffs
{
  Tref 273;
  relaxationCollisionNumber 5.0;
}

// Inflow Boundary Model
InflowBoundaryModel FreeStream;
FreeStreamCoeffs
{
  numberDensities
  {
    H2O 1e25;
  };
}

// Molecular species
typeIdList (H2O);
moleculeProperties
{

```

```

H2O
{
  mass          33.4e-27;
  diameter      0.2e-9;
  internalDegreesOfFreedom  2;
  omega        0.77;
}
//***** //

```

Per le collisioni intermolecolari è possibile scegliere il metodo che meglio descrive il problema in questione. Tra le scelte modellistiche possibili ritroviamo l'Hard Sphere Model (HSM) che descrive l'urto tra due particelle in funzione del parametro di collisione  $b$ , che risulta essere la distanza tra le due:

$$b = d_{12} \cos\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad (3.6)$$

con  $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$  diametro medio delle due molecole in questione e l'angolo di deflessione  $\chi$ . Tuttavia, la legge di scattering data dal HSM non è fisicamente realistica poiché non considera le interazioni tra le particelle. Un modello più fedele alla realtà è il Variable Hard Sphere Model (VHS) che considera un'effettiva sezione d'urto che diminuisce all'aumentare dell'energia traslazionale:

$$d_{VHS} = \sqrt{\frac{c \cdot e^{-w_e}}{\pi}} \quad (3.7)$$

con  $e$  energia di collisione ed una sezione d'urto costante:

$$c = 3\pi A_2(\nu) \left(\frac{\kappa}{2}\right)^{w_e} \quad (3.8)$$

$A_2(\nu_p)$  è l'integrale di collisione,  $\nu_p$  è l'esponente di forza della legge di potenza inverso,  $\kappa$  è la costante di forza e  $w_e$  è l'esponente di energia. Questo modello porta ad una formulazione fisicamente realistica della viscosità, al contrario dell'HSM, ma il coefficiente di diffusione non è descritto accuratamente. Un'altra scelta può essere il Variable Soft Sphere Model (VSSM) il cui parametro di impatto è formulato come segue:

$$b = d_{VSS} \cos^\alpha\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad (3.9)$$

l'esponente  $\alpha$  dipende dall'angolo di deflessione. La sezione d'urto risulta:

$$\sigma_{VSS} = \pi \frac{5(\alpha+1)(\alpha+2)\left(\frac{m}{\pi}\right)^{0.5} (k_b T)^{w_e}}{16\alpha\Gamma\left(\frac{9}{2}-w_e\right)\mu E_{ct}^{w_e-0.5}} \quad (3.10)$$

con l'energia cinetica traslazionale  $E_{ct}$ , la massa molecolare  $m$ , e la funzione gamma  $\Gamma$ .

Uno studio è stato condotto dall'università di Hong Kong in collaborazione con quella di Brema [18] per confrontare il Variable Hard Sphere Model e il Variable Soft Sphere Model. Le simulazioni di autodiffusione di  $N_2$  sono state condotte con il metodo di Monte Carlo in un condotto lungo  $4\mu\text{m}$ , alto e profondo  $0.1\mu\text{m}$  con conseguente  $\text{Kn}=0.017$ :

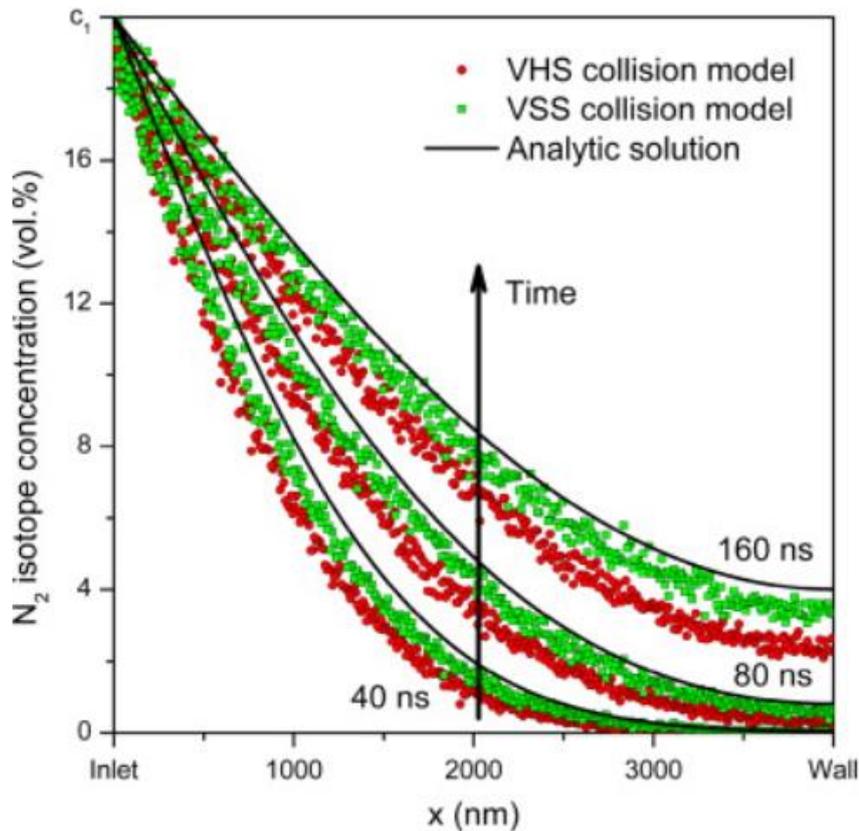


Figura 8: Confronto tra Variable Hard Sphere Model (VHS), il Variable Soft Sphere Model (VSS) e la soluzione analitica [18]

In *Figura 8* la concentrazione dell'isotopo di  $N_2$  viene rappresentata lungo il condotto in tre momenti differenti della simulazione. All'aumentare del tempo di simulazione i risultati del modello VHS si allontanano sempre di più dalla soluzione analitica, a cui le predizioni del modello VSS rimangono più fedeli. Questi risultati sono dovuti ai valori di diffusività che vengono descritti dai diversi modelli in modo più o meno realistico.

Il metodo di Monte Carlo è molto diffuso e utilizzato perché è capace di simulare flussi rarefatti a velocità elevate in geometrie più o meno complesse, ma presenta delle controindicazioni:

- I costi computazionali sono piuttosto elevati poiché il conteggio dell'errore e dell'incertezza (grandezze proporzionali al quadrato di particelle simulate) ha bisogno

di un consistente tempo di calcolo. Ad esempio: per computare la velocità di flusso di massa in una singola cella si dovranno quadruplicare le particelle presenti al fine di dimezzare le possibilità di errore.

- Per simulare flussi con numeri di Knudsen inferiori a 0,1 è consigliabile un risolutore diverso, basato sulle equazioni di Navier-Stokes-Fourier, perché risulterebbe molto più conveniente dal punto di vista computazionale.
- Vi è una limitazione sulla geometria: la dimensione della singola cella deve essere inferiore approssimativamente ad un terzo del cammino libero medio per evitare errori macroscopici. Recenti studi [10] hanno dimostrato che dimensioni maggiori portano a valori di viscosità apparente errati. Per ovviare a questo problema bisogna aumentare il numero di celle che devono contenere come minimo circa venti particelle provocando quindi un forte aumento dei costi computazionali.
- Non dimentichiamo l'importanza della scelta di un passo temporale adeguato, poiché l'errore presente nei coefficienti di trasporto è proporzionale al quadrato della dimensione del passo di integrazione temporale, quindi se questo risulta troppo grande le particelle attraverseranno più celle prima di collidere.
- Le incertezze che si presentano nelle collisioni a seconda del modello scelto, ad esempio il modello a sfere rigide è ideale per gas monoatomici o per gas con piccoli effetti rotazionali e vibrazionali.

### *3.2 DsmcFoamPlus*

Recentemente è stato sviluppato un nuovo modello basato sul metodo DSMC classico, ed implementato sotto forma di risolutore per la suite OpenFOAM. Questa nuova versione del metodo, chiamata *dsmcFoamPlus*, rende possibile calcolare sia l'energia rotazionale, vibrazionale ed elettronica delle molecole, sia la portata massica del flusso in modo accurato, ed è possibile simulare reazioni chimiche. La principale novità risiede nella possibilità di implementare nuovi tipi di condizioni al contorno per la descrizione dell'ingresso e dell'uscita delle molecole (nei problemi di flusso). In questi tipi di condizioni al contorno, descritte in dettaglio in seguito, si agisce direttamente sulla pressione (al contrario il metodo classico utilizza condizioni al contorno di Dirichlet), ottenendo una descrizione più precisa del gradiente di pressione nel dominio di calcolo: in questo elaborato si è quindi deciso di utilizzare il solver *dsmcFoamPlus*.

Anche con questo solver bisogna prima pre-inizializzare le particelle inserendo la velocità, la densità molecolare e la temperatura, e scegliere un passo temporale adeguato. Il codice implementa un time-stepping esplicito così da muovere le particelle nel tempo e nello spazio all'interno del dominio. L'algoritmo seguito dal programma viene descritto dal singolo time step ( $\mathbf{t} \rightarrow \mathbf{t} + \Delta t$ ) come segue [10]:

- Step 1: si aggiorna la posizione delle particelle, utilizzando lo stesso algoritmo di tracciamento della pre-localizzazione. Da un punto di vista matematico si può scrivere:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t = \vec{r}_i(t) + \Delta\vec{r}_i(t) \quad (3.11)$$

- Step 2: aggiorna la conta delle particelle per ogni cella della griglia computazionale così da poter calcolare le collisioni.
- Step 3: si ottengono le collisioni per ogni cella. Questo meccanismo non è semplice, infatti dopo aver ri-tracciato le particelle queste ottengono un nuovo indice, necessario per il calcolo delle collisioni, il quale dipende dalle informazioni di ogni cella. Le collisioni sono eseguite in modo probabilistico, al contrario dai solver deterministici come la dinamica molecolare. Per assicurarsi il numero corretto di collisioni si utilizza lo schema NTC (no time counter). Si calcola quindi la probabilità P che la particella i-esima collida con la particella j-esima:

$$P_{i,j} = \frac{|v_{p_i} - v_{p_j}|}{\sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^{m-1} |c_m - c_n|} \quad (3.12)$$

dove  $\mathbf{v}_p$  è il vettore velocità della particella,  $N_p$  è il numero di particelle nella cella in questione. In questo modo però il costo computazionale risulterebbe molto elevato, viene quindi attuata una tecnica di accettazione-rifiuto per scegliere le coppie tra le quali calcolare il fenomeno di collisione. Lo schema NTC prevede un lasso temporale fisso  $\Delta t$ , in cui le coppie di una cella vengano selezionate, ed indicato con  $V_c$  il volume della cella,  $(\sigma_T v_r)_{max}$  il prodotto massimo della sezione trasversale di collisione e la velocità relativa di tutte le possibili coppie nella cella e  $F_N$  le molecole reali che ogni particella rappresenta, le coppie all'interno della cella sono calcolate come:

$$\frac{1}{2V_c} F_N N_p (N_p - 1) (\sigma_T v_r)_{max} \Delta t \quad (3.13)$$

Utilizzando questa tecnica di accettazione-rifiuto, le coppie che collidono effettivamente sono:

$$\frac{(\sigma_T v_r)_{ij}}{(\sigma_T v_r)_{max}} > R_f \quad (3.14)$$

dove  $R_f$  è un numero scelto tra 0 e 1. La probabilità di collisione in una determinata cella è data da:

$$P_c = \frac{(\sigma_T v_r)}{(\sigma_T v_r)_{max}} \quad (3.15)$$

L'algoritmo, quindi, procede con i successivi passi:

- Step 4: vengono simulate le collisioni come urti elastici, dove la quantità di moto si conserva così come l'energia.
- Step 5: vi è il campionamento delle particelle per ottenere le velocità e le energie interne così il codice può restituire le proprietà macroscopiche desiderate. Considerando l'urto tra due particelle  $m_i$  e  $m_j$ , con velocità rispettivamente  $v_i$  e  $v_j$ , la conservazione di massa e quantità di moto assicurano che:

$$m_i + m_j = m_i^* + m_j^* \quad (3.16)$$

$$m_i v_i + m_j v_j = m_i^* v_i^* + m_j^* v_j^* \quad (3.17)$$

Le quantità asteriscate si riferiscono al valore delle quantità a seguito dell'urto. Il centro di massa si definisce come:

$$c_m = \frac{m_i v_i + m_j v_j}{m_i + m_j} = \frac{m_i^* v_i^* + m_j^* v_j^*}{m_i^* + m_j^*} \quad (3.18)$$

e siano:

$$v_r = v_i - v_j \quad , \quad v_r^* = v_i^* - v_j^* \quad (3.19)$$

Combinando le equazioni appena scritte otteniamo le velocità pre e post collisione:

$$v_i = c_m + \frac{m_j}{m_i + m_j} v_r \quad v_j = c_m - \frac{m_i}{m_i + m_j} v_r \quad (3.20)$$

$$v_i^* = c_m + \frac{m_j^*}{m_i^* + m_j^*} v_r^* \quad v_j^* = c_m - \frac{m_i^*}{m_i^* + m_j^*} v_r^* \quad (3.21)$$

Con le velocità si può calcolare l'energia traslazionale:

$$E_{tr} = \frac{1}{2m_i v_i^2} = \frac{1}{2(m_i+m_j)c_m^2} + \frac{1}{2m_r v_r^2} \quad (3.22)$$

$$E_{tr}^* = \frac{1}{2m_i^* v_i^{*2}} = \frac{1}{2(m_i^*+m_j^*)c_m^{*2}} + \frac{1}{2m_r^* v_r^{*2}} \quad (3.23)$$

- Step 6: si ritorna allo Step 1.

In questo modo il codice è in grado di restituire le proprietà macroscopiche del fluido rarefatto, dopo le opportune operazioni di mapping a partire dai valori calcolati dall'algorithmo come appena descritto.

### 3.2.1 Condizioni al contorno di pressione

Per le simulazioni DSMC tradizionali, con flussi supersonici, sono ampiamente utilizzate le condizioni al contorno di velocità e densità, ma calcolare queste quantità sperimentalmente risulta complesso. Al contrario le pressioni in ingresso e uscita sono sempre conosciute e facili da calcolare.

Negli anni, per quanto riguarda le condizioni al contorno di ingresso del fluido, sono state proposte più condizioni di pressione [19], hanno determinato la velocità media in ingresso con la formula seguente:

$$(v_{in})_j = \frac{(\dot{n}_+ - \dot{n}_-)_j}{n_j \sigma_T} \quad (3.24)$$

i segni + e - si riferiscono alla direzione delle particelle di flusso rispetto ad un orientamento noto ortogonale alla superficie di ingresso,  $n$  è la densità numerica mentre  $\sigma_T$  è l'area della sezione trasversale.  $\dot{n}$  è il flusso numerico ottenuto come media in ingresso:

$$\dot{n} = \frac{n}{2\sqrt{\pi}\beta} [\exp(-s^2 \cos^2 \theta) + \sqrt{\pi}s \cos\theta \{1 + \operatorname{erf}(s \cos\theta)\}] \quad (3.25)$$

con  $\operatorname{erf}$  si indica la funzione errore,  $s$  il rapporto di velocità molecolare definito come  $s = U\beta$  con  $\beta = 1/\sqrt{2RT}$ , mentre  $\theta$  è l'angolo tra il vettore velocità ed il versore normale all'inlet. Questo metodo è valido per velocità basse nel passo temporale, mentre in casi differenti comporta una dispersione di velocità ampia e quindi una simulazione instabile. Per questo motivo hanno proposto un'estrapolazione del primo ordine per ottenere tale velocità:

$$(v_{in})_j = v_j \quad (3.26)$$

Questo metodo è molto semplice ma arriva a convergenza in tempi molto lunghi soprattutto quando la temperatura della parete adiacente all'ingresso è diversa da quella del fluido, a causa della assenza esplicita della pressione nel calcolo. Quindi [19] hanno proposto basato sulla teoria delle caratteristiche:

$$(v_{in})_j = v_j + \frac{P_{in}-P_j}{\rho_j a_j} \quad (3.27)$$

La densità numerica può essere facilmente calcolata con l'equazione di stato ad una determinata pressione e temperatura:

$$n_{in} = \frac{P_{in}}{k_b T_{in}} \quad (3.28)$$

dove  $k_b$  indica la costante di Boltzmann,  $a$  la velocità locale,  $\rho$  la densità.

Per la superficie di uscita del flusso il metodo è lo stesso, le equazioni utilizzate ottenute [20]:

$$(\rho_{out})_j = \rho_j + \frac{P_{out}-P_j}{a_j^2} \quad (3.29)$$

$$(v_{out})_j = v_j + \frac{P_j-P_{out}}{\rho_j a_j} \quad (3.30)$$

$$(T_{out})_j = \frac{P_{out}}{[(\rho_{out})_j R]} \quad (3.31)$$

Questo metodo, basato sulla teoria delle caratteristiche, garantisce un corretto bilancio di materia tra l'ingresso e l'uscita del sistema interessato dal flusso di fluido rarefatto. Le quantità medie sono definite come:

$$u_j = \frac{1}{N_j} \sum u \quad (3.32)$$

$$\rho_j = n_j m \quad (3.33)$$

$$T_j = \frac{3T_{tr} + \zeta T_{rot}}{3 + \zeta} \quad (3.34)$$

$$P_j = n_j k_b T_j \quad (3.35)$$

con  $\zeta$  pari al numero di gradi di libertà rotazionali. Queste quantità sono utilizzate per calcolare la distribuzione di velocità e numerica.

Queste condizioni, come detto in precedenza, sono implementate nel solver di OpenFOAM `dsmcFoamPlus`, e definite rispettivamente rispettivamente con il nome di `dsmcWangPressureInlet` e `dsmcLiouFangPressureOutlet`.

### 3.3 Analisi dei risultati presenti in letteratura

Il nostro interesse ricade sullo studio del trasporto di materia in condizioni rarefatte, per questo ci soffermeremo prima sul flusso all'interno dei pori e successivamente sulla tortuosità. Non esistono molti studi su quest'argomento per la complessità del processo in esame. Solo negli ultimi anni si è sviluppata la necessità di avere una visione più chiara del trasporto di materia a numeri elevati di Knudsen.

#### 3.3.1 Flusso in micro-canale

Il documento principale dal quale cominciare questa analisi è proprio lo studio dell'università di Glasgow e Edimburgo [10], in cui si presenta il nuovo risolutore discusso in precedenza, `dsmcFoamPlus`. Oltre che descrivere dettagliatamente il solver e il suo funzionamento, viene presentato un esempio risolto di flusso in un condotto a numeri di Knudsen variabili.

Considerando due celle della griglia computazionale con cui è discretizzata la geometria,

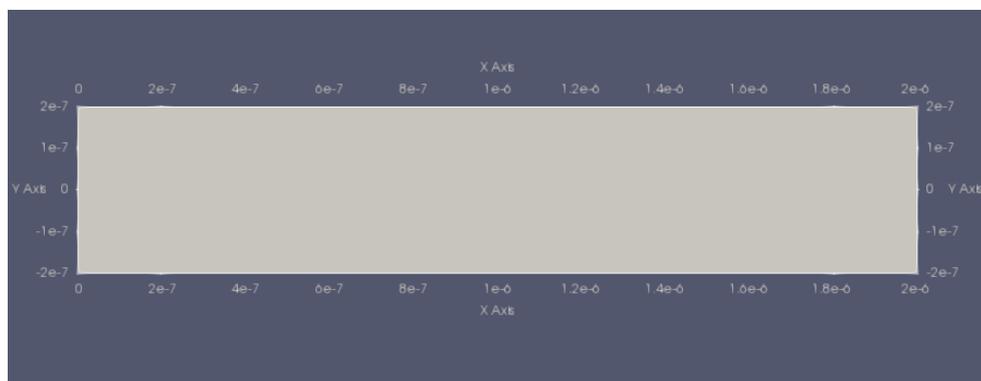


Figura 9: Geometria condotto simulato.

denominate P e Q, queste sono connesse da una faccia  $f$  ed il vettore normale ad essa  $\mathbf{n}_f$ :

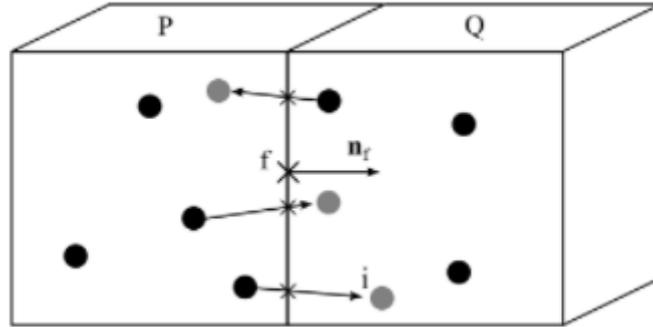


Figura 10: Rappresentazione di urti tra particelle in due celle generiche all'interno della geometria [10]

Come rappresentato in *Figura 10* la particella  $i$ -esima attraversa la faccia  $f$ , la direzione in cui l'attraversa viene definita da:

- $sgn(\mathbf{v}_{p_i} \cdot \mathbf{n}_f) = 1$  se  $\mathbf{v}_{p_i} \cdot \mathbf{n}_f > 0$
- $sgn(\mathbf{v}_{p_i} \cdot \mathbf{n}_f) = -1$  se  $\mathbf{v}_{p_i} \cdot \mathbf{n}_f < 0$
- $sgn(\mathbf{v}_{p_i} \cdot \mathbf{n}_f) = -1$  se la particella si muove sulla faccia  $f$

Questo calcolo avviene per ogni particella all'interno delle celle così da ottenere il flusso di massa:

$$\langle \dot{m}_f \rangle = \frac{1}{t_m} \sum_i^{\Delta N_f(t \rightarrow t_n)} F_N m_i sgn(\mathbf{v}_{p_i} \cdot \mathbf{n}_f) \quad (3.36)$$

con:

$$sgn(x) = \begin{cases} -1 & \text{se } x < 0 \\ 0 & \text{se } x = 0 \\ 1 & \text{se } x > 0 \end{cases}$$

dove  $t_m$  è il tempo su cui viene mediato il flusso di massa,  $m_i$  è il flusso molecolare e  $\Delta N_f(t \rightarrow t_n)$  è il numero totale di particelle computazionali che attraversano la faccia  $f$  nel lasso di tempo  $t \rightarrow t_n$ . In questo modo il programma calcola il flusso di materia attraverso una faccia della geometria impostata dall'utente. Nel caso studiato le facce saranno due

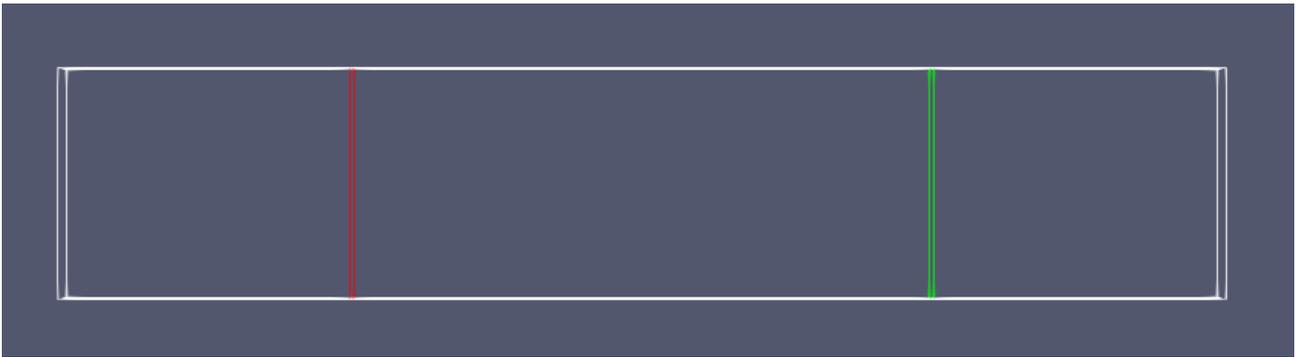


Figura 11: In verde ed in rosso le facce impostate per il calcolo del flusso

indicate in rosso e in verde in *Figura 11*. [10] Hanno simulato il condotto a 300K, con un rapporto tra il valore assoluto di pressione tra ingresso e uscita pari a 3, un rapporto geometrico tra la lunghezza e la dimensione caratteristica del condotto  $L/h=20$ , ed una densità molecolare calcolabile con la legge dei gas perfetti. Per variare il numero di Knudsen, si agisce sulla pressione, la quale però varia all'interno della geometria per assicurare il passaggio di particelle. Si ottengono così due numeri di Knudsen differenti (ottenuti dalle pressioni di ingresso e di uscita) che verranno mediati al fine di ottenere un unico valore con cui descrivere il sistema. Per calcolare il flusso di massa bisogna definire la direzione e le facce attraverso cui si vuole calcolare, ciò può essere fatto agendo come negli altri casi su opportuni file di impostazione del risolutore, in questo caso raccolti in una cartella chiamata *fieldPropertiesDict*. Il programma attua un calcolo statistico, essendo il numero di particelle molto elevato questo risulterà più preciso, con un errore minore, rispetto al caso in cui venga calcolato il flusso di massa a valle della simulazione con i valori macroscopici di velocità e densità.

Un numero elevato di simulazioni è stato riprodotto, variando solo la pressione in ingresso e in uscita. Il flusso di massa ottenuto dalle simulazioni diminuisce al ridursi del numero di Knudsen, risultato fisicamente atteso poiché la pressione media del condotto diminuisce.

Di maggiore interesse è come il flusso normalizzato varia con un parametro di rarefazione, ed è possibile vedere le analogie con i risultati già ottenuti in passato. Il flusso di massa  $\dot{m}$  è normalizzato come:

$$Q = \frac{\dot{m}L\sqrt{2RT}}{H^2w(P_{in}-P_{out})} \quad (3.37)$$

dove  $L$ ,  $H$  e  $w$  sono rispettivamente la lunghezza, l'altezza e la profondità del condotto,  $P_{in}$  la pressione in ingresso,  $P_{out}$  la pressione in uscita,  $T$  la temperatura mentre  $R$  è la costante dei gas. Il parametro di rarefazione è definito con la media dei numeri di Knudsen tra ingresso e uscita:

$$\delta_m = \frac{\sqrt{2}}{2Kn_m} \quad (3.38)$$

I risultati ottenuti con il solver dsmcFoamPlus sono stati confrontati con i lavori precedenti modellistici e sperimentali e hanno tutti andamenti simili:

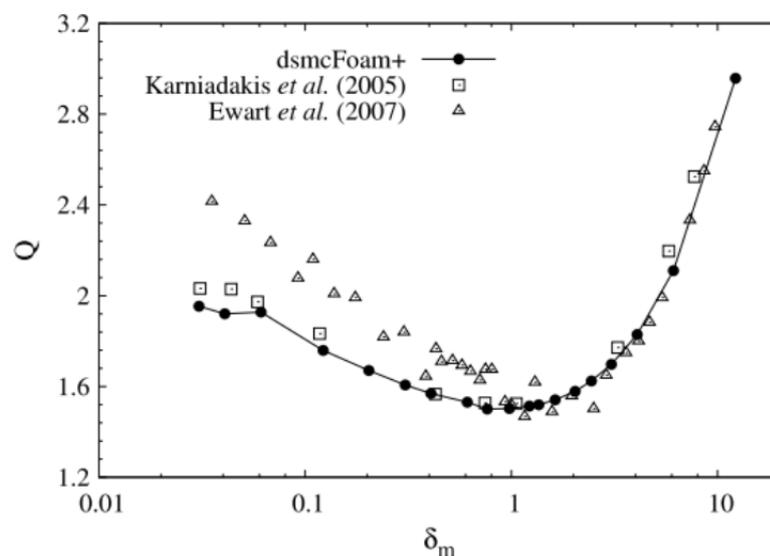


Figura 12: Flusso di massa normalizzato  $Q$  al variare del parametro di rarefazione  $\delta_m$  funzione del numero di Knudsen [10]

Come detto i risultati ottenuti con il solver dsmcFoamPlus sono stati condotti con un rapporto  $L/h=20$  al contrario degli studi sperimentali che sono stati condotti con un rapporto pari a 1000, impossibile da replicare a causa delle velocità che risulterebbero troppo basse che conseguentemente inibirebbero il raggiungimento della convergenza numerica della simulazione. Dalla Figura 12 è possibile notare come a  $\delta_m \approx 1$  ( $Kn \approx 1$ ) la portata massica normalizzata raggiunge un minimo, questo è chiamato *il paradosso di Knudsen*, a causa dell'apparentemente controintuitivo cambiamento di trend del flusso massico al variare del numero di Knudsen (qui espresso tramite il parametro  $\delta_m$ ).

Un altro studio molto interessante è stato svolto nel 2010 dall'università di Patrasso [21], il cui obiettivo era studiare la dipendenza della viscosità dinamica di un gas in un regime di transizione, formulando un'espressione analitica che esprima questa dipendenza.

Considerando l'Hard Sphere Model, la viscosità di massa è stata definita con la teoria di Chapman-Enskog [22]:

$$\mu_0 = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m_m}} \rho \lambda \quad (3.39)$$

dove  $T$  è la temperatura,  $k$  è la costante di Boltzmann,  $m_m$  è la massa molecolare e  $\rho$  è la densità di massa. In altri studi, [23-24] hanno esaminato gli effetti dell'errore di discretizzazione nei calcoli DSMC della viscosità utilizzando la teoria di Green-Kubo, ottenendo:

$$\mu = \frac{5}{16d_c^2} \sqrt{\frac{m_m k_b T}{\pi}} \left(1 + \frac{16}{45\pi} \frac{L_{s1}^2}{\lambda^2}\right) \quad (3.40)$$

Questa venne successivamente corretta:

$$\mu = \frac{5}{16d_c^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \left[1 + \frac{35}{150\pi} \frac{(v_m \Delta t^2)}{\lambda^2}\right] \quad (3.41)$$

dove  $d_c$  è il diametro di collisione,  $L_y$  è la larghezza della cella nella direzione normale alla direzione del flusso,  $t$  è il passo temporale e  $v_m$  è la velocità più probabile delle molecole di gas. Le simulazioni sono state condotte in un canale in cui la pressione in ingresso è il doppio di quella in uscita e il rapporto tra lunghezza e larghezza del canale varia tra 15 e 30. Le dimensioni della geometria erano dell'ordine dei micrometri, sono state quindi utilizzate griglie molto fini con un numero elevato di particelle per cella per garantire la convergenza.

Una prima formulazione della viscosità effettiva in funzione del numero di Knudsen fu' proposta da [25], i quali calcolarono il flusso in cilindri e canali utilizzando l'equazione di Navier-Stokes integrata con una condizione al contorno di scorrimento, ottenendo un'espressione di tipo Bosanquet:

$$\mu = \mu_0 \frac{1}{1+a Kn} \quad (3.42)$$

dove  $a$  è detto parametro di rarefazione e lega la viscosità al regime di flusso.

Lo sforzo di taglio (lungo la direzione x, ad y costante) è definito come:

$$\tau_{yx} = -n(\overline{m c_x c_y} - \bar{m} c_{0x} v_y) \quad (3.43)$$

dove  $n$  è la densità numerica,  $c$  è la velocità molecolare e  $v$  è la velocità del flusso. I valori medi citati sono calcolati sulle molecole all'interno di ciascuna cella. Lo sforzo di taglio dipende dalla viscosità effettiva secondo la relazione:

$$\tau_{yx} = -\mu_e \left( \frac{dc_{0x}}{dy} + \frac{dc_{0y}}{dx} \right) \quad (3.44)$$

Quando la massa molecolare è costante, cioè per il flusso di un singolo componente, la viscosità effettiva può essere calcolata come:

$$\mu = \rho \frac{\overline{c_x c_y} - c_{0x} c_{0y}}{\frac{dc_{0x}}{dy} + \frac{dc_{0y}}{dx}} \quad (3.45)$$

Le velocità medie di ogni cella possono essere facilmente calcolate tramite i risultati delle simulazioni. Data la natura stocastica della fase di collisione nel metodo DSMC, è previsto un rumore statistico, la cui ampiezza è funzione dei parametri di simulazione (popolazione per cella, passo temporale). Per rimediare a questo problema, vengono calcolati valori medi della viscosità su una sezione trasversale del canale, in modo da poter descrivere la variazione della viscosità con la posizione lungo il canale. Questa variazione può essere trasformata in una relazione tra la viscosità e il numero di Knudsen all'interno dello stesso canale. L'effetto della rarefazione sulla viscosità è evidente, come è possibile vedere in *Figura 13*, dove ciascun colore indica la viscosità media della sezione trasversale lungo il canale.

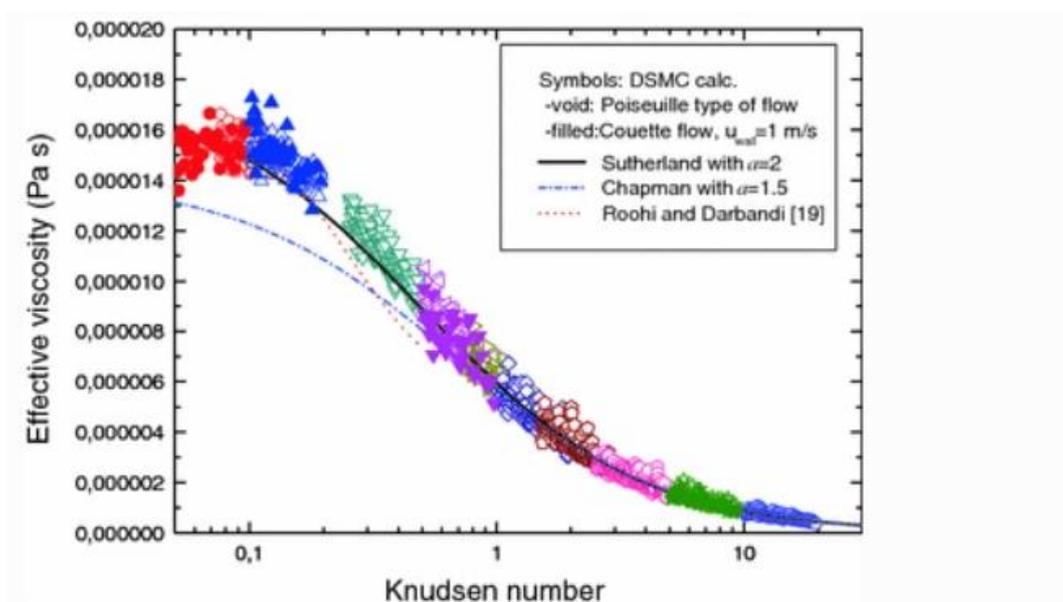


Figura 13: Andamento della viscosità effettiva al variare del numero di Knudsen [21]

La linea continua rappresenta l'approssimazione di Bosanquet con parametro di rarefazione pari a 2 mentre quella tratteggiata in azzurro è l'approssimazione di Bosanquet con  $a=1.5$ . I risultati mostrano che la viscosità effettiva non è costante con il numero di Knudsen presente, nello specifico assume valori che vanno da  $\mu_e=1,5 \times 10^{-5}$  Pa s per  $Kn=0,1$  a  $\mu_e= 6 \times 10^{-7}$  Pa s per  $Kn=15$ . Questo significa che qualsiasi tecnica di calcolo che utilizzi il coefficiente di viscosità deve tener presente della variazione di  $\mu$  con il regime presente, utilizzando un valore locale per questo parametro.

Al fine di semplificare ulteriormente l'utilizzo di questo risultato negli approcci fenomenologici e nei calcoli in mezzi porosi, [21] hanno cercato un'approssimazione di tipo Bosanquet, che è nota per avere una buona accuratezza del calcolo del coefficiente di diffusione nel regime di transizione, così da riprodurre in modo soddisfacente la dipendenza della viscosità dal numero di Knudsen. La viscosità in continuo può, in generale, essere espressa come:

$$\mu_0 = a_0 \bar{\rho} \bar{c} \lambda \quad (3.46)$$

con  $a_0$  costante numerica. Mentre lo stesso parametro a numeri di Knudsen molto elevati è espresso come:

$$\mu_\infty = a_\infty \bar{\rho} \bar{c} L \quad (3.47)$$

con  $a_\infty$  costante numerica per un cammino libero medio infinitamente grande,  $L$  lunghezza caratteristica del sistema in esame. In analogia con il caso della diffusività, l'approssimazione di tipo Bosanquet si scriverebbe come:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_0} + \frac{1}{\mu_\infty} \quad (3.48)$$

Sostituendo:

$$\mu = \mu_0 \frac{1}{1+a \lambda/L} \quad (3.49)$$

dove  $a = a_0/a_\infty$ . Questo parametro di rarefazione in realtà dipende dal numero di Knudsen ma è una dipendenza molto debole (come si vede in *Figura 14*) e quindi può essere approssimato ad un valore nell'intorno di 2, espresso come linea continua in *Figura 14*.

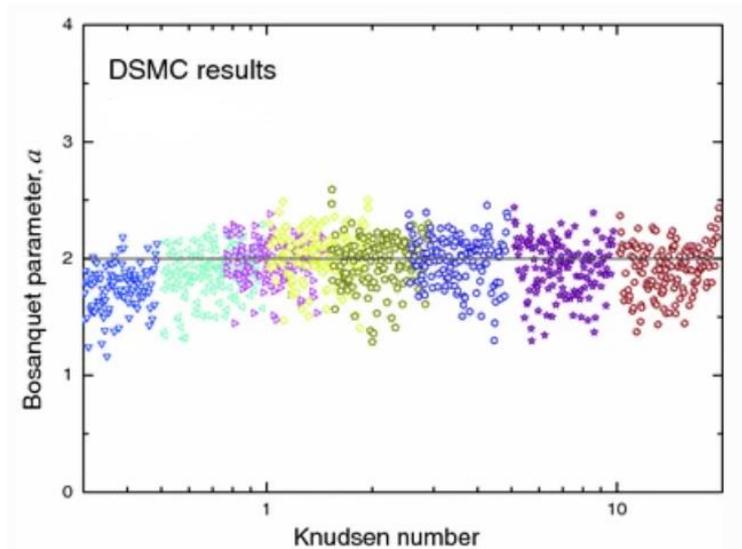


Figura 14: Andamento del parametro di rarefazione al variare del numero di Knudsen [21]

È possibile utilizzare anche un valore di  $\alpha=1.5$ , ma come mostrato, questa è una buona approssimazione per numeri di Knudsen più elevati dell'unità.

Un valore simile ( $\alpha = 2.2$ ) è stato suggerito [25] per un condotto attraversato da un fluido in regimi differenti per calcolarne la portata massica confrontando i risultati numerici con i corrispondenti risultati DSMC cercando di esprimere in modo adeguato la dipendenza della viscosità effettiva dal numero di Knudsen. La Figura 15 mostra la viscosità effettiva, adimensionalizzata rispetto al valore di  $\mu_0$ , in funzione della distanza adimensionale dalla parete,  $y/L$ .

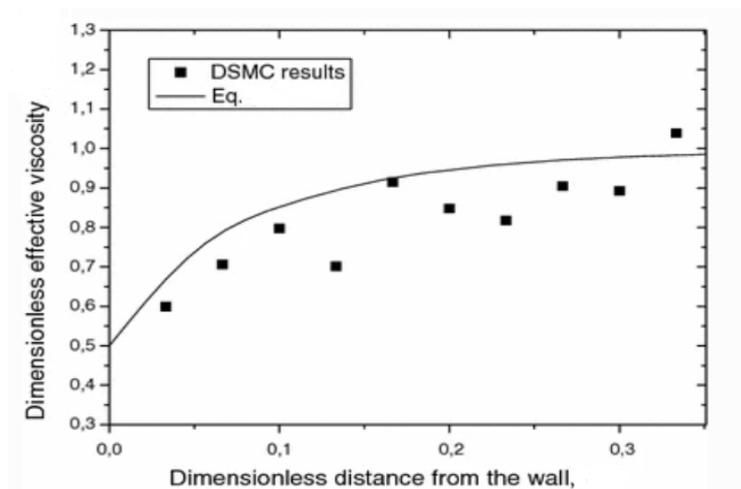


Figura 15: Viscosità effettiva adimensionale, rispetto al valore di  $\mu_0$ , in funzione della distanza adimensionale dalla parete definita come  $y/L$  I risultati ottenuti con il metodo di Monte Carlo sono stati confrontati con la formula 3.49 [21]

Il confronto viene effettuato tra i risultati DSMC utilizzando  $Kn=0,128$ . Sebbene la presenza di rumore statistico sia evidente nei risultati DSMC, si nota un andamento simile ai valori di viscosità effettivi ottenuti dalla seguente formulazione:

$$\mu(y) = \mu_0 \frac{1}{2} \left[ \Psi \left( \frac{s_1}{\lambda} \right) + \Psi \left( \frac{L-y}{\lambda} \right) \right] \quad (3.50)$$

dove la funzione  $\Psi$  è data da:

$$\Psi(x) = 1 + (x - 1)e^{-x} - x^2 E(x) \quad (3.51)$$

e la funzione  $E_i$ :

$$E_i(x) = \int_1^{\infty} t^{-1} e^{-xt} dt \quad (3.52)$$

Tenendo conto che i due approcci sono completamente diversi tra loro, questa somiglianza è abbastanza incoraggiante e contribuisce in modo significativo alla quantificazione della variazione di viscosità all'interno dello strato di Knudsen.

La validità dell'espressione di Bosanquet è stata testata anche per il flusso di tipo Couette in un condotto. Nei calcoli sono stati utilizzati valori diversi per la velocità della parete superiore, mentre la parete inferiore è stata mantenuta fissa per fare un confronto col caso semplice in cui entrambe le pareti non sono in movimento (flusso di tipo Poiseuille). Si noti che i valori di viscosità calcolati coincidono per diversi valori del numero di Knudsen all'uscita del tubo. Questo risultato è molto importante in quanto supporta ulteriormente la validità dell'espressione semplificata per la dipendenza della viscosità dal numero di Knudsen.

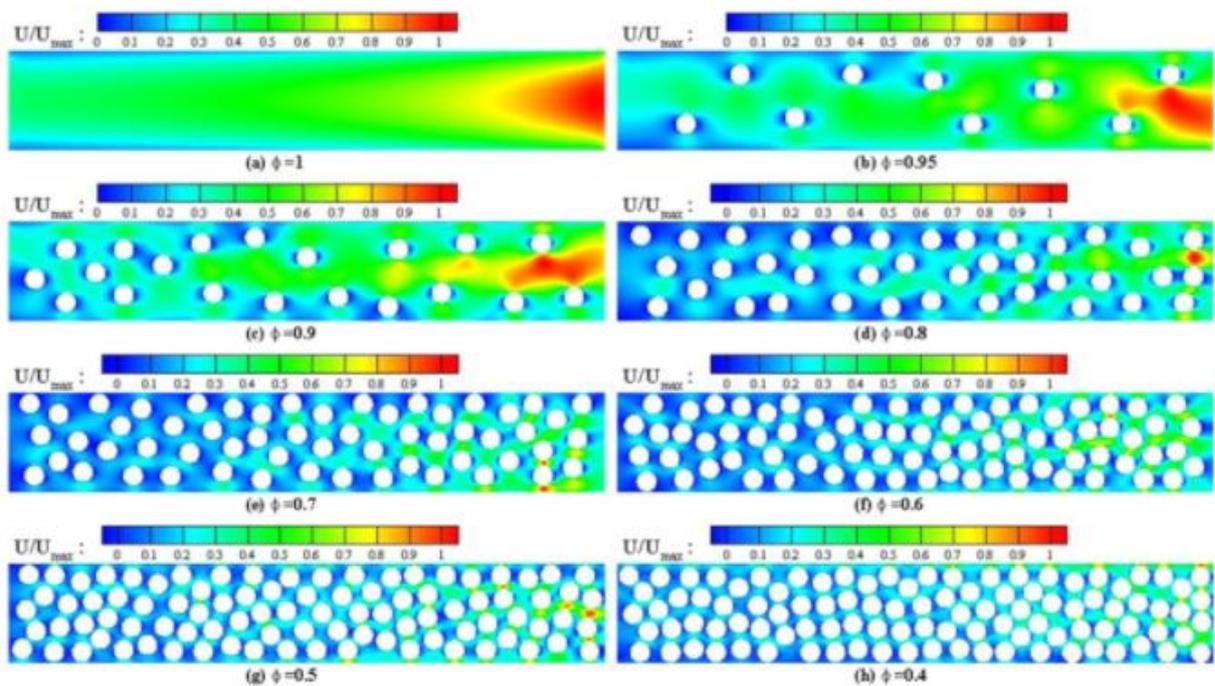
### 3.3.2 Flusso in un mezzo poroso

Un altro lavoro molto interessante, ed ancora più direttamente rilevante all'applicazione pratica della liofilizzazione, è lo studio condotto nel 2019 all'università del Mashhad [17]. Gli autori si sono soffermati su un condotto riempito casualmente con un numero variabile di sfere, in modo da poterne modulare la porosità. In questo modo sono riusciti a calcolare la portata massiccia del fluido al variare della tortuosità, della permeabilità, oltre che aver studiato l'influenza della temperatura.

La porosità, il diametro delle particelle e l'area superficiale specifica sono tutte proprietà relazionate alla struttura dei pori, per tale motivo è stato definito il canale lungo  $30\mu\text{m}$  e alto  $5\mu\text{m}$ , le particelle con diametro pari a  $1000\text{nm}$ , una temperatura di  $300\text{K}$  e un gradiente di

pressione tra ingresso e uscita pari a 3 (similmente al caso di flusso nel micro-canale visto nel capitolo precedente).

La geometria è stata divisa in 400x100 celle con un passo di integrazione temporale pari a  $5.0 \times 10^{-11}$  s, così da rispettare le dimensioni necessariamente minori del cammino libero medio (rispetto ad un micro-canale “libero” di larghezza equivalente) e un lasso temporale più contenuto del tempo che intercorre tra una collisione ed un'altra. In questo modo sono state condotte le prime simulazioni, i cui risultati sono presentati in *Figura 16*.



*Figura 16: Velocità all'interno del micro-channel studiato a porosità variabile [17]*

La porosità è la frazione di vuoto presente, e come è mostrato in *Figura 16*, il condotto è simulato con porosità variabile tra 0,4 ed 1 (in quest'ultimo caso quindi completamente vuoto). È possibile vedere anche la distribuzione di velocità al variare della porosità, e come questa diminuisca all'aumentare della tortuosità del percorso, poiché ogni particella solida funge da ostacolo per il flusso. Il condotto rappresentato in *Figura 16* è in condizioni continue, quindi con numeri di Knudsen molto bassi, dove il profilo di velocità è governato dall'equazione di Hagen-Poiseuille:

$$v = \frac{G}{2\mu} y(y - H) \quad (3.53)$$

dove  $v$  è la velocità del flusso,  $G$  è la costante del gradiente di pressione lungo il canale ed  $H$  è l'altezza del condotto. Il profilo di velocità lungo la sezione trasversale del condotto è parabolico, come ci si può ragionevolmente aspettare dall'equazione, annullandosi per  $y=0$  e  $y=H$ . La simulazione è stata condotta anche a numero di Knudsen pari a 0.1 in ingresso, quindi in regime di transizione, sempre con un rapporto tra pressione di ingresso e di uscita pari a 3, ottenendo un profilo di velocità che cambia lungo il canale.

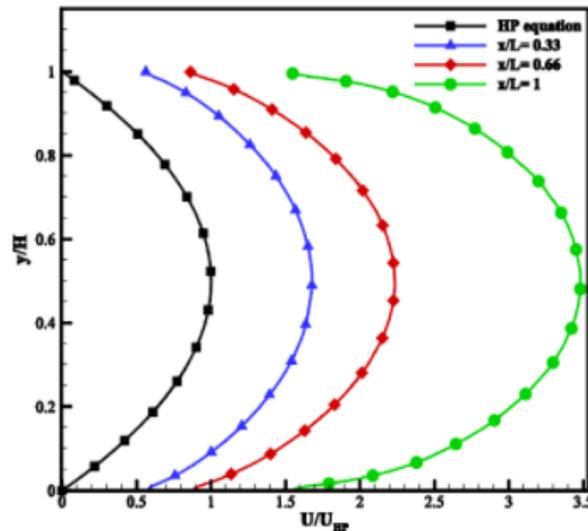


Figura 17: In blu rosso e verde sono raffigurati i profili di velocità per tre sezioni trasversali del canale con numero di Knudsen in ingresso pari a 0.1. In nero il profilo di velocità in condizioni continue [17]

In *Figura 17* tutti i profili sono normalizzati rispetto al valore massimo dell'equazione per il flusso in regime continuo. Si evince che nel canale i profili non rispettano la condizione di non slip alle pareti ma perdono anche la forma parabolica all'aumentare del numero di Knudsen, cioè avanzando nel canale. L'altro parametro di grande interesse è la tortuosità idraulica che come già spiegato può essere calcolata come:

$$\tau_h = \frac{\langle v \rangle}{\langle v_x \rangle} \quad (3.54)$$

con  $\langle v \rangle$  si indica il valor medio del vettore velocità mentre  $\langle v_x \rangle$  è la velocità media lungo la direzione del flusso. Con questa formulazione è stata calcolata la tortuosità a diversi numeri di Knudsen e a porosità differenti.

In *Figura 18* è rappresentato come la tortuosità idraulica diminuisca all'aumentare della porosità in modo piuttosto significativo.

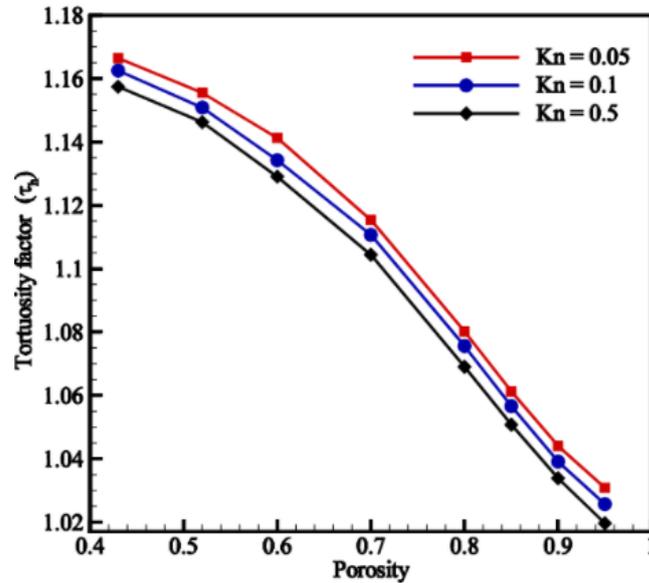


Figura 18: Andamento della tortuosità in mezzi porosi [17]

Questo perché l'aumento di spazi vuoti in un mezzo meno poroso rendono più semplice il passaggio del flusso. Ciò vuol dire che all'aumentare della porosità  $\langle v \rangle > \langle v_x \rangle$ , al contrario per valori di porosità prossima all'unità  $\langle v \rangle \approx \langle v_x \rangle$ , quest'ultimo risultato era prevedibile perché in un condotto senza ostacoli la tortuosità (qualsiasi sia la definizione scelta per descriverla) sarà pari ad uno. Al contempo è possibile vedere come la tortuosità diminuisce all'aumentare del numero di Knudsen, anche se di poco, ciò è dovuto all'assenza di attrito alle pareti, poiché, come visto anche precedentemente, il flusso non avrà velocità nulla per  $y=0$  e  $y=H$ , come avverrebbe invece in condizioni continue. La mancanza di quest'attrito cambia maggiormente  $\langle v_x \rangle$  rendendo più facile il passaggio del fluido, per questo motivo la tortuosità diminuisce.

Un altro aspetto di questo studio è quello del flusso volumetrico al variare del numero di Knudsen. In Figura 19 è raffigurato il volume di flusso che passa tra due pori di due diverse grandezze: essendo il condotto riempito da sfere solide, all'interno si formano pori di diverse forme e grandezze.

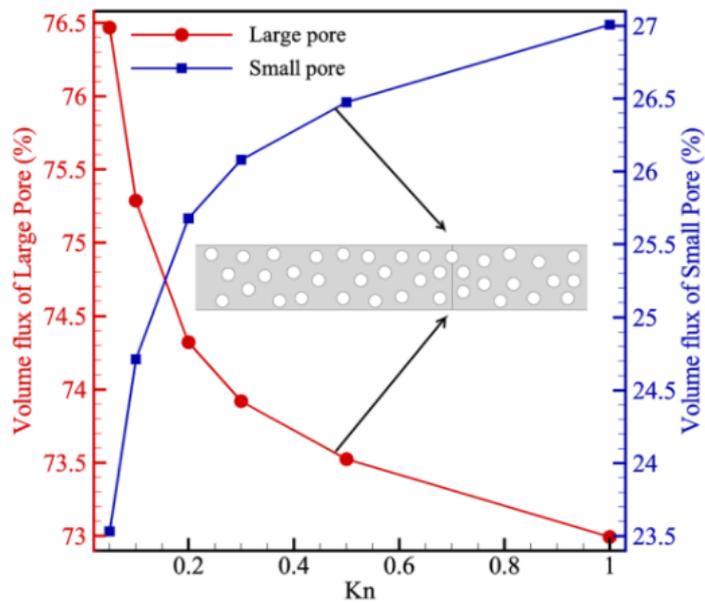


Figura 19: Studio della percentuale di volume di flusso che passa all'interno di due pori di grandezza differente al variare del numero di Knudsen [17]

A bassi numeri di Knudsen, in prossimità del regime continuo, il flusso è maggiore nei pori grandi, ma avvicinandosi alle condizioni di rarefazione il flusso aumenta nei pori piccoli e diminuisce in quelli grandi. Questo comportamento è dovuto al meccanismo di flusso viscoso che predomina nei pori dilatati, e risulta essere anche il tipo di meccanismo che ritroviamo nelle condizioni continue.

Al contrario quando ci si avvicina ad un regime rarefatto il flusso viscoso diminuisce. In più, per i pori di dimensione inferiore, all'aumentare del numero di Knudsen viene meno la condizione di no slip alla parete e ci sarà un flusso maggiore, come visto precedentemente. In conclusione, a seconda dei pori presi in esame, il flusso si comporterà in modo differente all'aumentare del numero di Knudsen, vi sarà un aumento se i pori sono ridotti, mentre diminuirà se i pori sono grandi.

Lo stesso studio è stato condotto anche per il flusso massico, al variare del numero di Knudsen e della porosità. Come già discusso l'aumento della porosità aumenta la velocità locale del fluido, quindi vi sarà un aumento del flusso massico all'aumentare dei vuoti all'interno del condotto, questo è intuitivo poiché il fluido incontra meno ostacoli a parità di forza spingente. È di maggior interesse invece il comportamento di questo parametro al variare del numero di Knudsen:

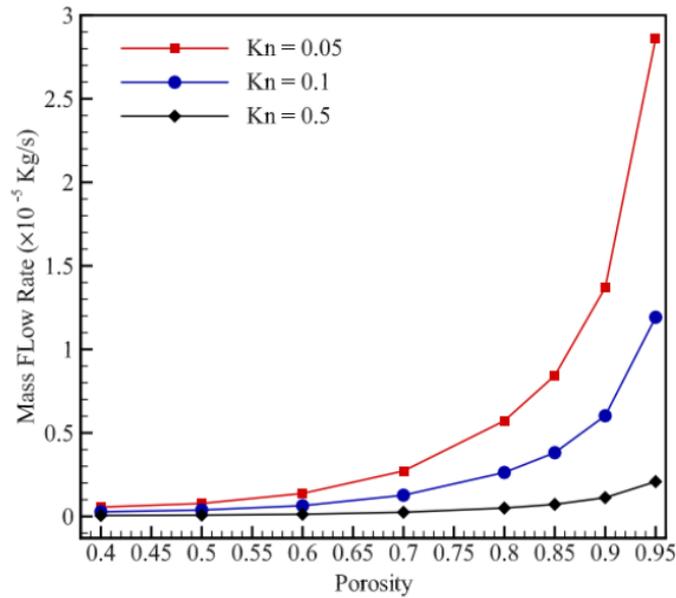


Figura 20: Flusso massico al variare del numero di Knudsen e della porosità [17]

È possibile notare che per numeri di Knudsen pari a 0.05 il flusso massico è nettamente maggiore rispetto a condizioni più vicine alla rarefazione, questo perché a numeri di Knudsen bassi il meccanismo predominante è il flusso viscoso con velocità di scorrimento, poiché si è ancora vicini al continuo e il passaggio nel condotto è dettato dal gradiente di pressione. Al di sopra di  $Kn=0.05$  il meccanismo di trasporto predominante è la diffusione di Knudsen e quindi oltre al gradiente di pressione il passaggio nel condotto è dovuto anche all'interazione delle particelle con i confini solidi per questo motivo ad un dato valore di porosità il flusso massico sarà minore in condizioni rarefatte.

Finora si è mostrato come alcuni parametri variano quando si passa dal continuo al rarefatto, in cui il cammino libero medio è confrontabile alla lunghezza caratteristica del canale dove vi è il passaggio del fluido, ma sono i parametri di flusso a determinare le condizioni desiderate e per tale motivo vengono studiati i loro effetti. I parametri cruciali, come è possibile verificare anche dalle formulazioni del numero di Knudsen, sono la pressione e la temperatura, in particolare è possibile vedere in *Figura 21* al variare di quest'ultima come si comportano la velocità e il flusso massico:

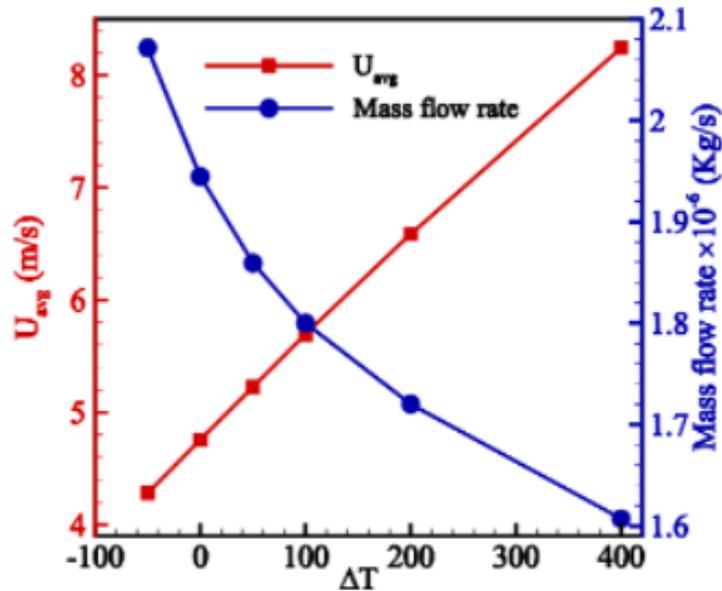


Figura 21: Andamento della velocità media e del flusso massico al variare della temperatura [17]

La temperatura in ingresso è impostata a 300K, mentre quella della parete solida varia da 50K a 400K. La velocità media del flusso aumenta in modo quasi lineare al crescere della temperatura nel condotto, questo perché, come è possibile vedere dalla formulazione del cammino libero medio, all'aumentare della temperatura aumenta la rarefazione, ciò annulla la condizione di non slip alla parete e le particelle percorreranno la stessa distanza in tempi minori. Al contrario il flusso di massa tende a diminuire, risultato prevedibile perché all'aumentare della temperatura diminuirà la densità:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (4.55)$$

dalla legge dei gas perfetti, ciò comporterà una diminuzione del flusso.

Un ultimo studio rilevante in questo ambito è quello pubblicato da autori dell'università di Hong Kong che ha confrontato nel 2014 i modelli collisionali utilizzati nei modelli classici, ha anche simulato il flusso di CO in un condotto per valutare la diffusione in mezzi porosi [18]. Le geometrie studiate sono due condotti riempiti o da sfere o da cubi di dimensioni differenti, detti strati disomogenei (FSP), al fine di ottenere una porosità pari a 0.93, rappresentati in *Figura 22* tramite due sezioni trasversali.

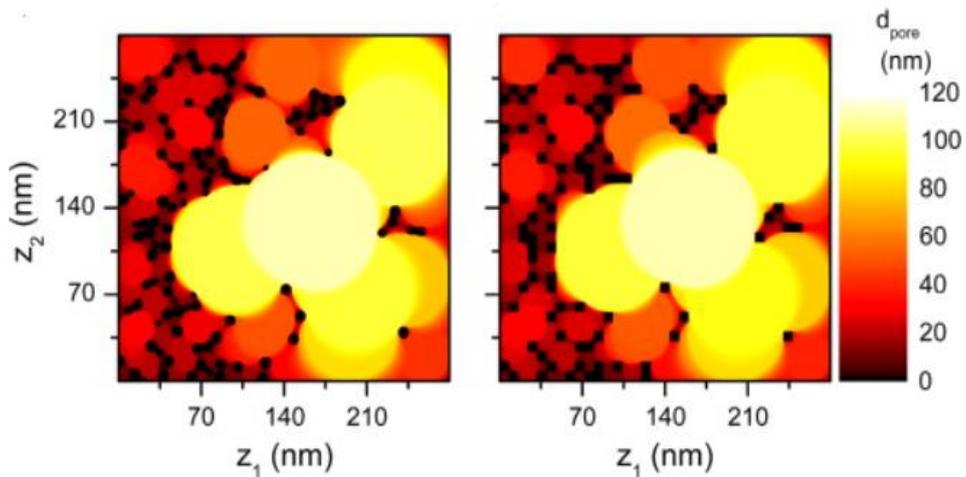


Figura 22: Sezione trasversale dei condotti simulati, a sinistra il condotto è riempito di particelle sferiche (mostrate in nero), a destra di cubi [18]

L'immagine mostra la dimensione del riempimento confrontata a quella delle particelle. A sinistra il riempimento è costituito da sfere (in nero) con diametro di 10nm mentre a destra vi sono cubi da 8nm. È possibile vedere in Figura 23 anche come si presenta un condotto con porosità pari al 0.93.

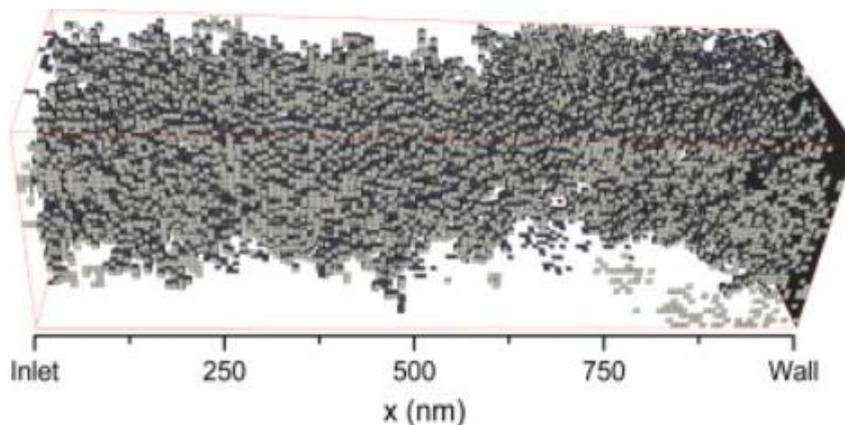
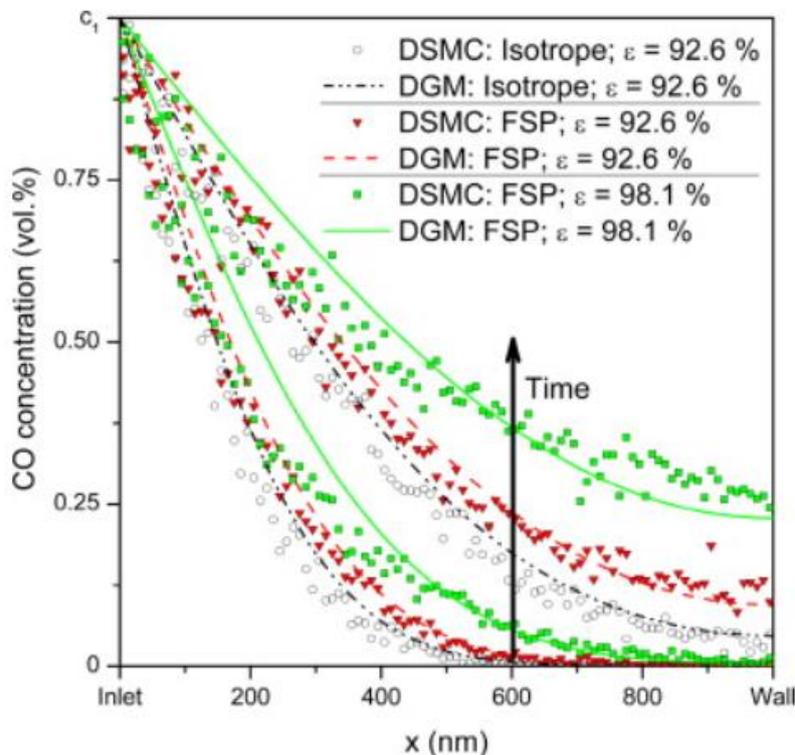


Figura 23: Esempio di struttura porosa al 93% con cubi da 8nm per simulazioni DSMC [18]

Altre quattro geometrie sono state studiate: le prime due in cui i condotti hanno stessa porosità dei precedenti ma con una distribuzione delle particelle casuale (strato isotropo), le seconde due sono strati disomogenei con una porosità maggiore, pari a 0.98.

La diffusione attraverso questi tre strati differenti è stata simulata con il risolutore DSMC e i risultati sono stati confrontati con il DGM in *Figura 24*.



*Figura 24: Confronto dei risultati del metodo di Monte Carlo con i risultati del Dusty Gas Model dopo 5ns e 20ns. In bianco i risultati per lo strato isotropo. In rosso i risultati del canale con porosità pari allo 0.92. In verde i risultati del canale con porosità pari allo 0.98 [18]*

In *Figura 24* si evince che il metodo di Monte Carlo è fedele al Dusty Gas Model, per entrambi la concentrazione di CO diminuisce lungo il canale ed aumenta nel tempo. È stato dimostrato [18] che la rarefazione rallenta la diffusione. Infatti, le interazioni particella-parete diventano più influenti all'aumentare del numero di Knudsen.

È possibile notare come la dimensione e la distribuzione del riempimento influenza la diffusione e pori più grandi risultano in un'area maggiore per il passaggio del gas. Un confronto tra i due strati mostra che con porosità inferiore la diffusione è più lenta. Ciò era prevedibile poiché un volume maggiore di riempimento aumenta il numero di collisioni delle particelle ostacolando la diffusione. Questo si riscontra anche per un condotto vuoto quindi con porosità pari a 1. Infatti, a parità di tempo trascorso dall'inizio della simulazione, la concentrazione di CO è sempre maggiore nel caso del condotto vuoto, come è possibile verificare in *Figura 25*.

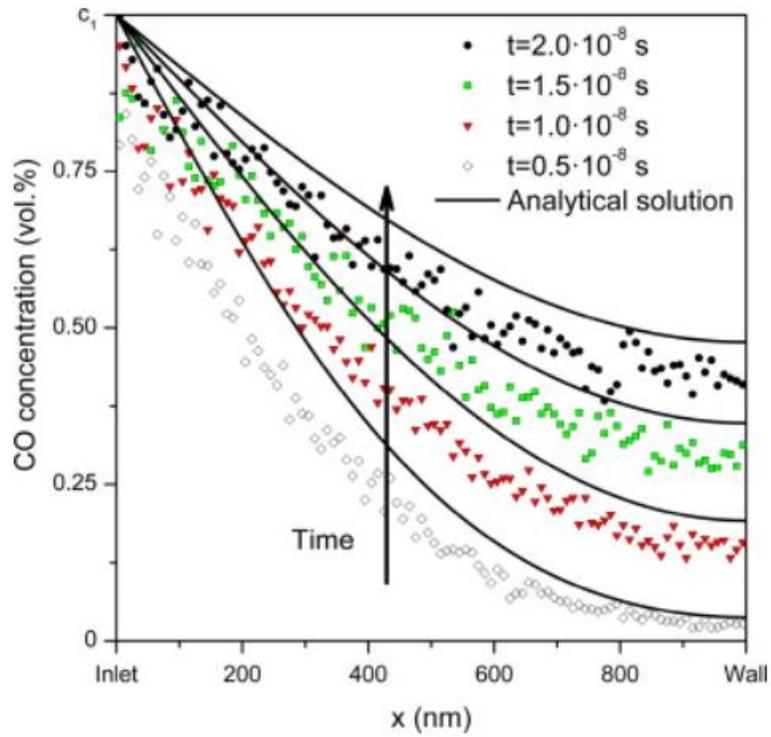


Figura 25: Risultati della diffusione di CO in un canale con porosità pari ad 1 ottenuti dalla modellazione con il metodo di Monte Carlo, confrontati con la soluzione analitica in momenti della simulazione differenti [18]

## Conclusioni

In questo studio si è approfondito il trasporto di materia in mezzi porosi in regime rarefatto. L'obiettivo è stato quello di studiare il comportamento del flusso e delle proprietà macroscopiche a valori di pressione molto bassi all'interno di un substrato poroso.

È importante conoscere il comportamento del flusso di materia all'interno di una struttura porosa, esso infatti ha molti campi d'applicazione. Alcuni esempi possono essere lo studio dei catalizzatori, fondamentali nel campo chimico, lo studio della filtrazione, un processo interessante negli impianti per ottenere la separazione di più sostanze, così come il processo di liofilizzazione, oggetto di interesse più diretto in questo elaborato.

Per condurre questo lavoro ci si può servire della fluidodinamica computazionale, infatti tramite il solver OpenFoam, è possibile simulare geometrie molto piccole e complesse con il metodo di Monte Carlo.

Nel corso degli ultimi vent'anni più ricercatori si sono soffermati sui regimi di flussi rarefatti, studiando il passaggio di un fluido all'interno di un condotto più o meno complesso.

Con il metodo di Monte Carlo è possibile simulare la diffusione di un componente in una struttura porosa in modo dettagliato e fedele al Dusty Gas Model. È stato studiato un condotto con riempimenti diversi, i risultati ottenuti dimostrano come all'aumentare della porosità la diffusione del componente in questione aumenta.

Gli altri parametri studiati sono:

- Il flusso di materia, il quale diminuisce per numeri di Knudsen più elevati. Questo risultato era prevedibile perché in regime rarefatto la pressione nel condotto risulterà inferiore quindi di conseguenza vi sarà un passaggio di materia inferiore. Più rilevante è il flusso massico normalizzato rispetto alla geometria e al gradiente, per il quale è possibile graficare l'andamento al variare del numero di Knudsen.
- La viscosità, la quale diminuisce all'aumentare della rarefazione. Da questo risultato è stato possibile trovare una relazione di tipo Bosanquet tra la viscosità e il numero di Knudsen. L'espressione ottenuta è di notevole interesse per la simulazione di flussi rarefatti.
- La velocità. Il profilo di velocità di un flusso laminare in cui vige l'ipotesi del continuo è ormai ben conosciuto, l'andamento è parabolico con velocità nulla sulle pareti e

massima al centro del condotto. Se la pressione decresce il regime di flusso cambia, si perderà l'andamento parabolico e non varrà più l'ipotesi di non slip. La velocità aumenta anche con la temperatura, infatti all'aumentare di quest'ultima aumenta non solo l'energia interna ma anche il numero di Knudsen (che annulla l'ipotesi di non slip).

- La tortuosità idraulica. Essa dipende fortemente dalla velocità, di conseguenza quando non sono più valide le ipotesi del continuo e di non slip, la tortuosità diminuirà grazie all'assenza di attrito alle pareti.

Da questi risultati si evince che la diffusione di Knudsen, solitamente trascurabile, è fondamentale a numeri elevati di Knudsen influenzando significativamente il flusso di materia.

## Lista dei simboli

$\Delta J$  variazione di entalpia, J/kg  
 $\Delta H_s$  entalpia di sublimazione, J/kg  
 $a$  velocità locale, m/s  
 $a_0$   $a_\infty$  costanti numeriche  
 $A_2(v_p)$  integrale di collisione  
 $v_p$  esponente di forza della legge di potenza  
 $B$  parametro dipendente dalla geometria  
 $b$  distanza tra due molecole, m  
 $c$  velocità molecolare, m/s  
 $c_m$  centro di massa, m  
 $c_p$  calore specifico, J/ kg K  
 $c_s$  concentrazione superficiale, Kg<sub>acqua</sub>/kg<sub>prodotto</sub>  
 $d$  diametro delle molecole, m  
 $d_i$  spessore prodotto, m  
 $d_{12}$  diametro medio delle molecole 1 e 2, m  
 $d_p$  dimensione media pori, m  
 $d_{VHS}$  distanza calcolata secondo il metodo del variable hard sphere, m  
 $d_{VVS}$  distanza calcolata secondo il metodo del variable soft sphere, m  
 $D^{eff}$  diffusività effettiva, m<sup>2</sup>/s  
 $D^{B,eff}$  diffusività effettiva binaria, m<sup>2</sup>/s  
 $D^{K,eff}$  diffusività effettiva di Knudsen, m<sup>2</sup>/s  
 $D_p$  diffusività in un mezzo poroso, m<sup>2</sup>/s  
 $e$  energia di collisione, J  
 $E_{a,d}$  energia di attivazione della relazione di desorbimento, J/mol  
 $E_{ct}$  energia cinetica traslazionale, J  
 $F$  fattore di formazione  
 $F_N$  numero di molecole reali che una particella rappresenta  
 $G$  costante del gradiente di pressione, Pa/m  
 $H$  altezza, m  
 $J_q$  calore necessario per l'evaporazione, J/kg  
 $K$  conduttività idraulica, m/s  
 $K_b$  costante di Boltzmann, m<sup>2</sup>kg/K s<sup>2</sup>  
 $k_d$  costante cinetica, s<sup>-1</sup>  
 $k_{d0}$  fattore pre-esponenziale della costante cinetica, s<sup>-1</sup>  
 $kn$  numero di Knudsen  
 $K_{su}$  coefficiente di scambio termico tra la zona ghiacciata e il fluido refrigerante, J/m<sup>3</sup> s K  
 $K_v$  coefficiente di scambio termico globale, J/m<sup>3</sup> s K  
 $L$  lunghezza caratteristica del sistema in esame, m  
 $L_d$  lunghezza percorso computo dalla sostanza che diffonde  
 $L_e$  lunghezza flusso elettrico, m  
 $\Phi$  porosità  
 $L_g$  lunghezza del percorso calcolato in linea retta circondando gli ostacoli, m  
 $L_h$  lunghezza percorsa dal flusso, m  
 $L_s$  lunghezza del percorso rettilineo, m  
 $L_{frozen}$  lunghezza strato ghiacciato, m

$m$  massa, kg  
 $m_m$  massa molecolare, u  
 $M_i$  peso molecolare dell' $i$ -esima sostanza, g/mol  
 $n$  densità numerica,  $m^{-3}$   
 $N$  flusso totale,  $kg/m^2$   
 $N_v$  numero di vettori  
 $N^{diff}$  flusso di materia diffusivo,  $kg/m^2$   
 $P$  pressione, Pa  
 $p_i$  pressione parziale all'interfaccia, Pa  
 $p_c$  pressione parziale nel contenitore, Pa  
 $P_c$  pressione nel contenitore, Pa  
 $Q_{fr}$  calore necessario per il congelamento, J/kg  
 $R$  costante gas perfetti, J/K mol  
 $r$  distanza tra due punti, m  
 $r_d$  velocità di desorbimento,  $kg_{acqua}/kg_{prodotto} s$   
 $R_p$  resistenza al flusso di vapore, m/s  
 $s$  rapporto di velocità molecolare,  $m^2/s (m Pa/mol)^{1/2}$   
 $T$  temperatura, K  
 $T_B$  temperatura del fondo del contenitore, K  
 $T_{fluid}$  temperatura fluido, K  
 $T_i$  temperatura all'interfaccia, K  
 $T_{max}$  temperatura massima ammissibile, K  
 $T_{fr}$  temperatura finale del processo di congelamento, K  
 $T_{shelf}$  temperatura contenitore, K  
 $T^0$  temperatura iniziale, K  
 $t$  tempo, s  
 $t_{fr}$  tempo necessario al processo di congelamento, s  
 $t_{PD}$  tempo necessario al processo di essiccaamento, s  
 $V$  volume,  $m^3$   
 $V_c$  volume cella,  $m^3$   
 $v$  velocità flusso, m/s  
 $v_e$  velocità in uscita, m/s  
 $v_{in}$  velocità in ingresso, m/s  
 $v_p$  velocità della singola particella, m/s  
 $v_r$  velocità relativa, m/s  
 $v_x$  velocità lungo la direzione dell'asse  $x$ , m/s  
 $w$  profondità, m  
 $w_e$  esponente di energia  
 $w_i$  fattore di peso  
 $x, y$  frazioni molari

#### Lettere Greche

$\alpha$  esponente di energia  
 $\beta$  fattore dipendente da  $T$ ,  $(m^3 Pa/mol)^{1/2}$   
 $\zeta$  gradi di libertà rotazionali  
 $\theta$  angolo tra il vettore velocità ed il versore normale all'inlet, rad  
 $\chi$  angolo di deflessione, rad  
 $\lambda$  cammino libero medio, m

$\lambda_i$  lunghezza percorsa dalla linea fluido i-esima, m  
 $\lambda_{liq}$  calore conduttivo della fase liquida, J/kg  
 $\lambda_{frozen}$  calore conduttivo dello strato congelato, J/kg  
 $\mu$  viscosità, kg/m s  
 $\mu_0$  viscosità in continuo, kg/m s  
 $\mu_\infty$  viscosità ad elevati numeri di knudsen, kg/m s  
 $\nu$  viscosità cinematica, m<sup>2</sup>/s  
 $v_a$  flusso apparente, m/s  
 $\rho$  densità, kg/m<sup>3</sup>  
 $\sigma_{vss}$  sezione d'urto per il variable soft sphere model, m<sup>2</sup>  
 $\sigma_T$  sezione trasversale, m<sup>2</sup>  
 $\tau$  tortuosità  
 $\tau_d$  tortuosità diffusiva  
 $\tau_e$  tortuosità elettrica  
 $\tau_g$  tortuosità geometrica  
 $\tau_h$  tortuosità idraulica  
 $\varphi$  permeabilità, kg/m s Pa

## Bibliografia

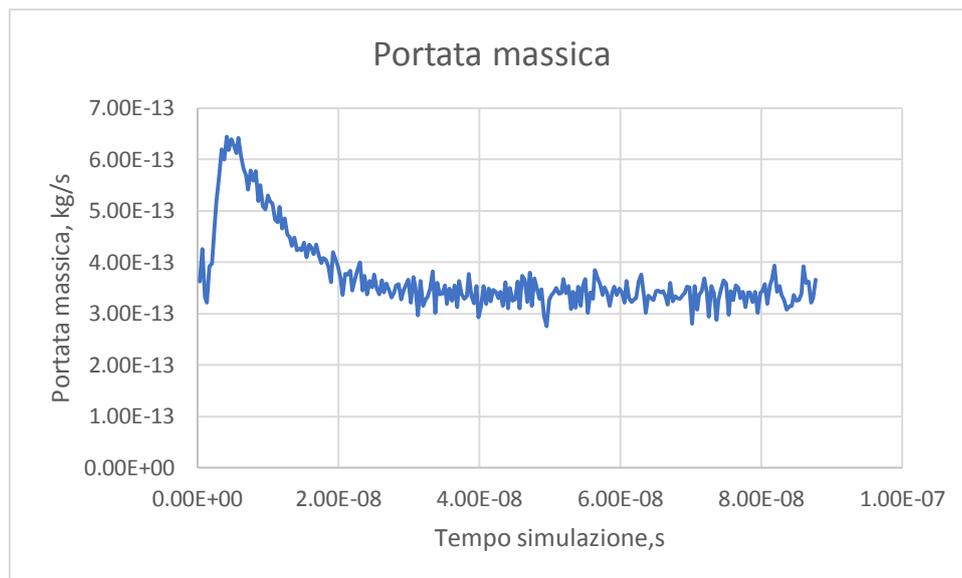
- [1] O'Connell, B.M., McGloughlin, T.M. and Walsh, M.T., 2010. Factors that affect mass transport from drug eluting stents into the artery wall. *Biomedical engineering online*, 9(1), pp.1-16.
- [2] Ghanbarian, B., Hunt, A.G., Ewing, R.P. and Sahimi, M., 2013. Tortuosity in porous media: a critical review. *Soil science society of America journal*, 77(5), pp.1461-1477.
- [3] Duda, A., Koza, Z. and Matyka, M., 2011. Hydraulic tortuosity in arbitrary porous media flow. *Physical Review E*, 84(3), p.036319.
- [4] Matyka, M., Khalili, A. and Koza, Z., 2008. Tortuosity-porosity relation in porous media flow. *Physical Review E*, 78(2), p.026306.
- [5] Koponen, A., Kataja, M. and Timonen, J.V., 1996. Tortuous flow in porous media. *Physical Review E*, 54(1), p.406.
- [6] Bertei, A. and Nicolella, C., 2015. Common inconsistencies in modeling gas transport in porous electrodes: The dusty-gas model and the Fick law. *Journal of Power Sources*, 279, pp.133-137.
- [7] Dejam, M., Hassanzadeh, H., and Chen, Z., 2017. Pre-Darcy flow in porous media. *Water Resources Research*, 53(10), 8187-8210.
- [8] Zhang, Y.D., Xu, A.G., Zhang, G.C. and Chen, Z.H., 2018. Discrete Boltzmann method with Maxwell-type boundary condition for slip flow. *Communications in Theoretical Physics*, 69(1), p.77.
- [9] Cercignani, C. and Lorenzani, S., 2010. Variational derivation of second-order slip coefficients on the basis of the Boltzmann equation for hard-sphere molecules. *Physics of Fluids*, 22(6), p.062004.
- [10] White, C., Borg, M.K., Scanlon, T.J., Longshaw, S.M., John, B., Emerson, D.R. and Reese, J.M., 2018. dsmcFoam+: An OpenFOAM based direct simulation Monte Carlo solver. *Computer Physics Communications*, 224, pp.22-43.
- [11] Fissore, D. and Velardi, S., 2012. 'Freeze Drying: Basic Concepts and General Calculation Procedures'. In Mascheroni, Operations in food refrigeration, Da-Wen Sun, Series Editor, New York, pp 47-70.
- [12] Fissore, D., 2013. Freeze Drying of Pharmaceuticals. In Encyclopedia of Pharmaceutical Science and Technology, Fourth Edition. Taylor and Francis: New York, Published online: 23 Aug 2013; 1723-1737.
- [13] Fissore, D., Pisano, R. and Barresi, A.A., 2015. Using mathematical modeling and prior knowledge for QbD in freeze-drying processes. In *Quality by design for biopharmaceutical drug product development* (pp. 565-593). Springer, New York, NY.
- [14] Rasetto, V., Marchisio, D.L., Fissore, D. and Barresi, A.A., 2010. On the use of a dual-scale model to improve understanding of a pharmaceutical freeze-drying process. *Journal of pharmaceutical sciences*, 99(10), pp.4337-4350.
- [15] Fissore, D. and Barresi, A.A., 2011. Scale-up and process transfer of freeze-drying recipes. *Drying Technology*, 29(14), pp.1673-1684.
- [16] Liu, H., Kang, Q., Leonardi, C.R., Schmieschek, S., Narváez, A., Jones, B.D., Williams, J.R., Valocchi, A.J. and Harting, J., 2016. Multiphase lattice Boltzmann simulations for porous media applications. *Computational Geosciences*, 20(4), pp.777-805.
- [17] Shariati, V., Ahmadian, M.H. and Roohi, E., 2019. Direct Simulation Monte Carlo investigation of fluid characteristics and gas transport in porous microchannels. *Scientific reports*, 9(1), pp.1-15.

- [18] Dreyer, J.A., Riefler, N., Pesch, G.R., Karamehmedović, M., Fritsching, U., Teoh, W.Y. and Mädler, L., 2014. Simulation of gas diffusion in highly porous nanostructures by direct simulation Monte Carlo. *Chemical Engineering Science*, 105, pp.69-76.
- [19] Wang, M. and Li, Z., 2004. Simulations for gas flows in microgeometries using the direct simulation Monte Carlo method. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 25(6), pp.975-985.
- [20] Liou, W.W. and Fang, Y., 2001. Heat transfer in microchannel devices using DSMC. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 10(2), pp.274-279.
- [21] Michalis, V.K., Kalarakis, A.N., Skouras, E.D. and Burganos, V.N., 2010. Rarefaction effects on gas viscosity in the Knudsen transition regime. *Microfluidics and nanofluidics*, 9(4), pp.847-853.
- [22] Chapman, S. and Cowling, T.G., 1970. *The Mathematical Theory of Nonuniform Gases* (Cambridge University Press, Cambridge).
- [23] Hadjiconstantinou, N.G., 2000. Analysis of discretization in the direct simulation Monte Carlo. *Physics of Fluids*, 12(10), pp.2634-2638.
- [24] Alexander, F.J., Garcia, A.L. and Alder, B.J., 1998. Cell size dependence of transport coefficients in stochastic particle algorithms. *Physics of Fluids*, 10(6), pp.1540-1542.
- [25] Beskok, A. and Karniadakis, G.E., 1999. Report: a model for flows in channels, pipes, and ducts at micro and nano scales. *Microscale thermophysical engineering*, 3(1), pp.43-77.



## Appendice

In questo lavoro di tesi sono state condotte alcune simulazioni preliminari utilizzando il solver dsmcFoamPlus che ha permesso sia di impostare la pressione di ingresso e di uscita, sia di calcolare facilmente il flusso d'acqua all'interno del micro-canale simulato. Per ottenere il numero di Knudsen desiderato abbiamo variato la lunghezza caratteristica della geometria di interesse, impostando un rapporto tra pressione in ingresso e pressione in uscita pari a 3. Le simulazioni sono state svolte a diversi numeri di Knudsen, calcolando il parametro  $\delta_m$  di cui è già stato discusso in precedenza. Successivamente è stata calcolata la portata massica media trascurando i valori iniziali visibilmente instabili, infatti il programma restituisce il valore di tale parametro per ogni intervallo temporale come è possibile vedere in *Figura26*.



*Figura 26: Variazione della portata massica nel micro-canale durante la simulazione.*

In tabella sono riassunti i risultati ottenuti:

**Tabella 1.** Risultati micro-channel

$Kn_m$	Flowrate, kg/s	Q	$\delta_m$
1,239341	1,75E-14	3,02E+00	0,715079
0,826228	2,81E-14	2,15E+00	1,072618
0,495737	7,93E-14	2,19E+00	1,787697

$Kn_m$	Flowrate, kg/s	Q	$\delta_m$
0,247868	3,38E-13	2,34E+00	3,575393
0,145805	8,75E-13	2,09E+00	6,078168

È stata calcolata la portata massica normalizzata rispetto alle dimensioni della geometria e alla pressione nel sistema, definita in tabella come Q, per valutarne l'andamento al variare del parametro  $\delta_m$ .

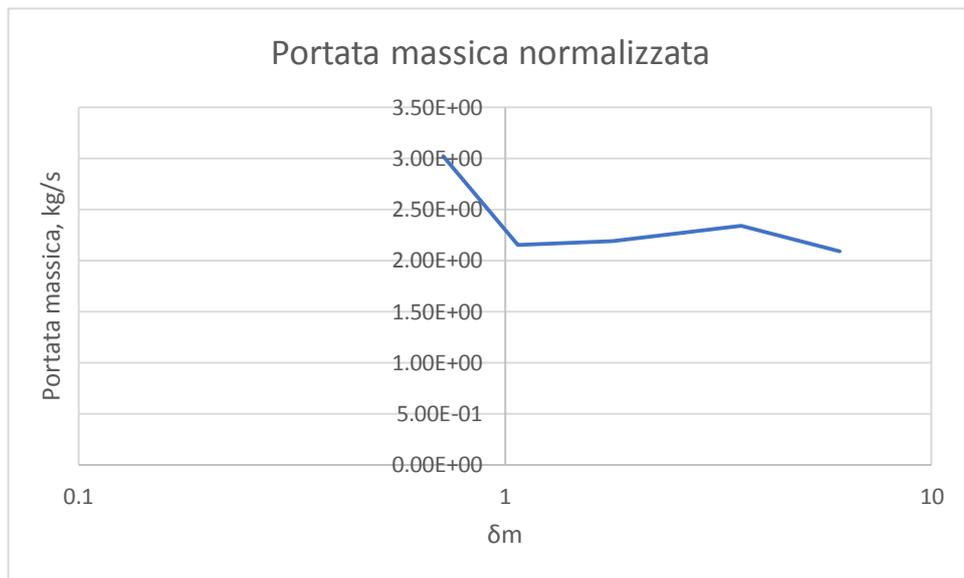


Figura 28: Andamento della portata massica normalizzata rispetto al numero di Knudsen

Altre simulazioni sono state condotte in un micro-canale dove sono presenti ostacoli di forma circolare aventi raggio pari a  $2.5\mu\text{m}$ :

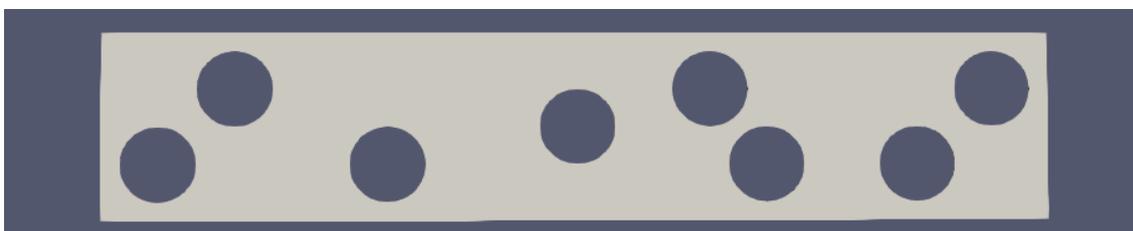


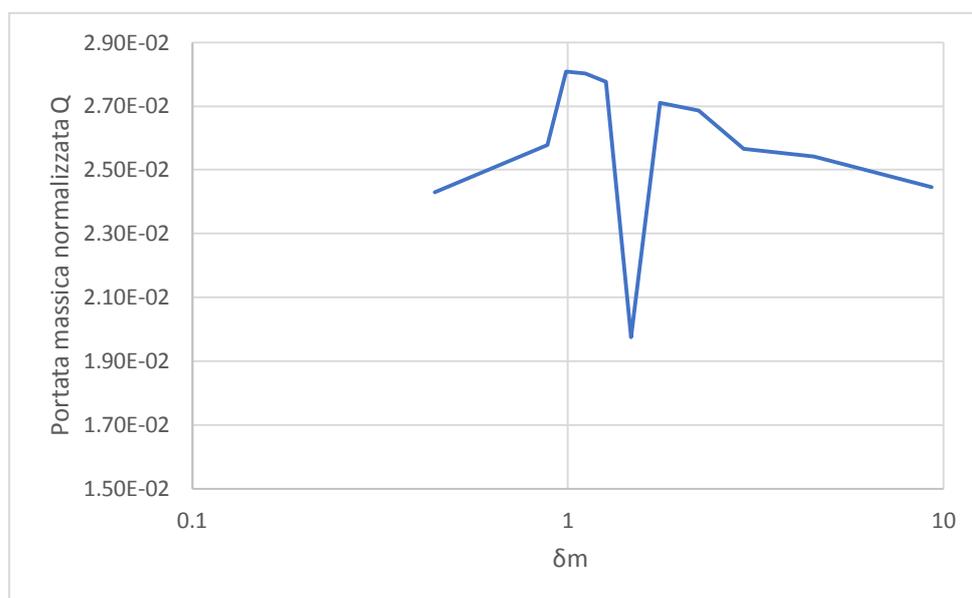
Figura 29: Micro-canale con ostacoli

In questo caso i risultati ottenuti sono:

**Tabella 2.** Risultati micro-channel con ostacoli

Kn <sub>m</sub>	FlowRate, kg/s	$\delta_m$	Q
0,10	4,52E-14	9,31555	2,45E-02
0,20	2,28E-14	4,515188	2,54E-02
0,30	1,50E-14	2,946729	2,57E-02
0,40	1,19E-14	2,233794	2,69E-02
0,50	9,47E-15	1,758432	2,71E-02
0,60	5,78E-15	1,473258	1,97E-02
0,70	6,97E-15	1,264201	2,78E-02
0,80	6,19E-15	1,11218	2,80E-02
0,90	5,51E-15	0,988461	2,81E-02
1,00	3,20E-15	0,88404	2,58E-02
2,00	2,13E-15	0,44202	2,43E-02

Si può diagrammare l'andamento della portata massica normalizzata rispetto al numero di Knudsen.



*Figura 31: Andamento della portata normalizzata rispetto al numero di Knudsen nel caso del micro-canale con ostacoli.*

A numeri di Knudsen più elevati l'andamento è promettente, raggiungendo un minimo nell'intorno di  $\delta_m$  pari ad uno, invece per numeri di Knudsen più bassi, quindi avvicinandosi al regime continuo, ci si aspetterebbe un aumento del parametro Q quasi esponenziale ma ciò in questo studio non avviene.