

**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

**Simulazione di precipitazione di  
nanoparticelle polimeriche con processo  
anti-solvente**



**Relatore**

prof. Daniele Marchisio

**Candidato**

Lorenzo Dellarosa

Dicembre 2017



# Sommario

1. INTRODUZIONE .....	1
1.1 Materia soffice.....	1
1.2 Nano-precipitazione flash.....	1
1.3 Poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL).....	2
1.4 Background .....	2
1.5 Struttura del lavoro.....	3
2. TEORIA AUTO-ORGANIZZAZIONE (SELF-ASSEMBLY).....	5
2.1 Forze intermolecolari .....	5
2.2 Modello “freely jointed chain”.....	5
2.3 Catene reali.....	6
2.4 Raggio di giro .....	6
2.5 Legge di Flory .....	8
2.6 Legge di Stokes .....	9
2.7 Moto Browniano .....	9
2.8 Kernel di aggregazione.....	11
2.8.1 Kernel d’aggregazione Browniano.....	11
2.8.2 Kernel d’aggregazione turbolento.....	12
3. MODELLAZIONE .....	13
3.1 Fluidodinamica.....	13
3.1.1 Numero di Stokes .....	13
3.1.2 Equazioni di trasporto .....	14
3.1.3 Turbolenza.....	15
3.1.4 Modello k- $\epsilon$ .....	16
3.2 Dinamica di popolazione.....	17
3.2.1 Bilanci di popolazione.....	17
3.2.2 Metodo dei momenti .....	18
4. DETTAGLI COMPUTAZIONALI .....	22
4.1 Reattori .....	22
4.2 Parametri della legge di Flory .....	25
4.3 Legge di solubilità.....	25
4.4 Condizioni operative .....	26
4.5 Dettagli computazionali .....	26

5.	RISULTATI .....	27
5.1	Selezione mesh.....	27
5.2	Parallelizzazione del processo.....	28
5.3	Confined Impinging Jets Mixer - CIJM .....	31
5.4	Multi Inlet Vortex Mixer - MIVM .....	40
5.5	Vortex Mixer - VM .....	69
5.6	Predizione del modello per la dimensione media delle nanoparticelle .....	80
5.7	Curve di distribuzione .....	84
6.	CONCLUSIONI.....	87
	Lista dei simboli .....	89
	Abbreviazioni .....	90
	Bibliografia.....	91

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 Materia soffice

Materia soffice (soft matter) è il termine utilizzato per indicare una sostanza che si trova in uno stato intermedio, a metà tra quello solido e quello liquido. Oggigiorno un'enormità di materiali di uso comune sono composti da materia soffice, come ad esempio colle, vernici, saponi e molti altri. Anche nell'industria alimentare sono spesso utilizzati questi materiali che grazie alla loro struttura danno particolari consistenze ai cibi. [Jones, 2002]

Nonostante l'ampia gamma di ambiti in cui la materia soffice è presente, si possono distinguere tre aspetti in comune:

- Il primo riguarda la scala di grandezza che è intermedia tra quella atomica e la macroscale, con dimensioni che si aggirano intorno alle decine e centinaia di nanometri.
- Il secondo è l'importanza delle fluttuazioni turbolente e del moto Browniano. Sebbene la materia soffice non sia di dimensioni atomiche, è comunque soggetta agli effetti del moto browniano che la deforma continuamente.
- Il terzo è la propensione ad auto-organizzarsi (self-assembly). Sotto gli effetti del moto Browniano la materia soffice forma aggregati fino a giungere all'equilibrio, ossia lo stato con la più bassa energia. Ciò porta quindi alla formazione di aggregati molecolari (cluster).

Negli ultimi anni la materia soffice è stata utilizzata in nuovi campi tecnologici. In particolare i settori cosmetici e farmaceutici necessitano di vettori formati da matrici polimeriche che possano incapsulare sostanze. La tecnica dell'incapsulamento garantisce vantaggi quali ad esempio protezione del principio attivo in ambienti sfavorevoli, il rilascio controllato nel tempo di un principio attivo e la precisione nell'arrivare al giusto obiettivo. [Ferri et al., 2017]

## 1.2 Nano-precipitazione flash

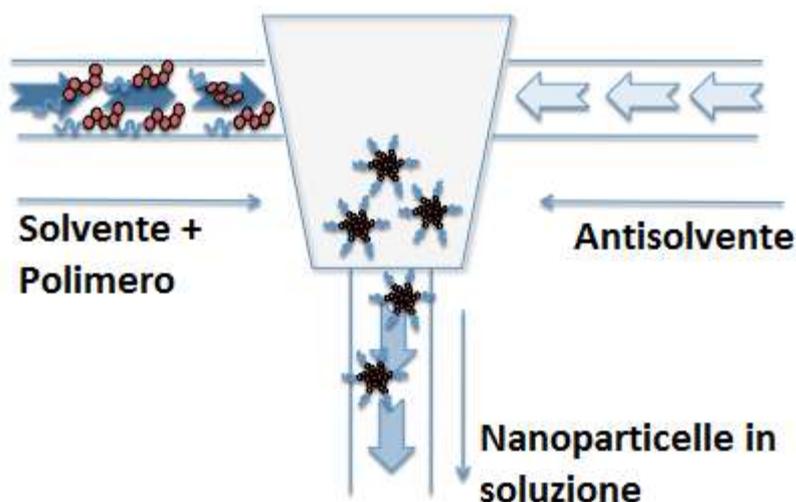
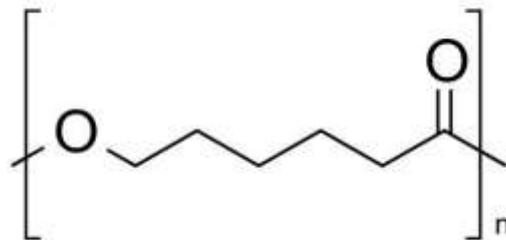


Figura 1.1: Processo di nano-precipitazione flash

Il processo di nano-precipitazione flash (Flash nano-precipitation, FNP) consiste nella precipitazione e successiva aggregazione di un monomero polimerico in soluzione a causa del repentino cambio di condizioni ambientali. Un modo per far avvenire tale variazione è tramite lo spostamento di solvente (Solvent displacement). Tale tecnica prevede l'utilizzo di due liquidi, miscibili tra loro, ma con affinità diverse con il polimero. Tali liquidi vengono chiamati solvente (good solvent) e anti-solvente (bad solvent) in base alla loro capacità di solubilizzare il polimero, che appunto è completamente solubile nel primo, mentre è incompatibile con il secondo, dando così luogo al fenomeno di nano-precipitazione. Nel caso in esame l'anti-solvente è sempre l'acqua, mentre per quanto riguarda il solvente sono state svolte prove sia con acetone che con acetonitrile.

### 1.3 Poly- $\epsilon$ -caprolactone (PCL)



**Figura 1.2:** Unità ripetitiva del Policaprolattone

Il Policaprolattone (Poly- $\epsilon$ -caprolactone,  $\epsilon$ -PCL, o abbreviato PCL) è un estere alifatico saturo che per il suo elevato numero di applicazioni è oggi largamente studiato. Una delle sue migliori qualità è il fatto di essere biocompatibile e per questo motivo viene spesso utilizzato nella produzione di farmaci come veicolante all'interno del corpo umano. La non tossicità, le ottime capacità di arrivare al giusto bersaglio e la possibilità di gestire il rilascio della giusta dose nel tempo fanno sì che questo polimero sia oggetto di numerosi studi.

### 1.4 Background

Il presente lavoro si inserisce in un progetto più ampio di studio delle nanoparticelle polimeriche. Sul piano sperimentale sono state effettuate prove a varie condizioni operative, descritti nell'articolo "*Production of menthol-loaded nanoparticles by solvent displacement*" [Ferri et al., 2017]

Per quanto riguarda la parte modellistica, il lavoro svolto ha l'obiettivo di proseguire l'approccio modellistico multiscala. Per quanto riguarda la microscala, vengono quindi utilizzati i dati di dinamica molecolare della miscela acqua-acetone illustrati nell'articolo "*Solvent Structuring and its Effect on the Polymer Structure and Processability: the Case of Water-Acetone Poly- $\epsilon$ -Caprolactone Mixtures*" [Di Pasquale et al., 2014]. Partendo poi dai risultati modellistici già ottenuti nel lavoro "*Simulation of macromolecule self-assembly in solution: a multiscale approach*" [Lavino et al., 2016] sono state investigate altre condizioni operative al fine di confrontare come queste vadano ad influire sui risultati.

## 1.5 Struttura del lavoro

Lo scopo di questo lavoro è costruire un modello computazionale in grado di predire la dimensione degli aggregati molecolari di PCL al variare delle condizioni operative. I parametri studiati sono quattro:

- Tipologia di miscelatore: Confined Impinging Jet Mixer (CIJM), Vortex Mixer (VM) e Multi Inlet Vortex Mixer (MIVM) nelle sue tre configurazioni.
- Concentrazione iniziale di PCL nel solvente: 3, 6 e 9 mg/mL.
- Tipologia di solvente: acetone e acetonitrile.
- Portata d'ingresso delle soluzioni di solvente e anti-solvente: da 10 mL/min a 120 mL/min.

Inoltre le simulazioni sono state condotte con un kernel di aggregazione Browniano mentre in un successivo momento si sono considerati anche gli effetti delle fluttuazioni turbolente utilizzando un kernel Browniano più turbolento.

L'approccio utilizzato è quello multiscala: si studia il processo sia a livello di macroscale (scala del continuo) tramite la Fluidodinamica computazionale (Computational Fluid Dynamics, CFD) con il software Fluent, sia a livello di mesoscale (scala della popolazione di nanoparticelle o cluster molecolari), con le equazioni dei bilanci di popolazione (Population balance Equation, PBE), integrati con la legge di Flory per determinare la dimensione con il raggio di giro.

Per risolvere i PBE e le fluttuazioni turbolente del sistema si utilizzano il metodo di quadratura dei momenti (QMOM, Quadrature Method of Moment) e il metodo di quadratura dei momenti diretto, integrato con il modello di scambio e interazione con la media (DQMOM-IEM, Direct Quadrature Method Of Moment – Interaction and Exchange with the Mean).

Inoltre dai momenti ottenuti con le precedenti equazioni è possibile ricostruire la distribuzione granulometrica delle nanoparticelle (Cluster mass distribution, CMD).

L'elaborato è quindi così suddiviso:

- Capitolo 1: introduzione, in cui viene inquadrato il problema e l'ambito di lavoro.
- Capitolo 2: Teoria dell'auto-organizzazione, in cui viene illustrato il background teorico del lavoro svolto.
- Capitolo 3: Modellazione, dove vengono descritte le tecniche e i metodi utilizzati per modellizzare il problema.
- Capitolo 4: Dettagli computazionali, capitolo che contiene le informazioni relative alle condizioni operative e ai dettagli computazionali delle simulazioni effettuate.
- Capitolo 5: Risultati, dove vengono raccolti e analizzati i risultati delle simulazioni, sia mostrando i profili delle grandezze studiate, sia calcolando le varie proprietà, tra cui quella di maggior interesse, ossia il raggio di giro.
- Capitolo 6: Conclusioni, dove si sintetizza e commenta l'intero lavoro.



## 2. TEORIA AUTO-ORGANIZZAZIONE (SELF-ASSEMBLY)

### 2.1 Forze intermolecolari

La materia soffice è tenuta insieme dalle forze intermolecolari. A differenza dei legami covalenti e ionici, che sono legami intramolecolari con una forza maggiore, quelli che tengono unita la materia soffice sono legami di natura più debole, dovuti alle interazioni di Van der Waals. Tali forze si dividono in 3 categorie:

- Forze di Keesom, meccanismo di orientazione, interazione dipolo-dipolo
- Forze di Debye, meccanismo ad induzione, interazione dipolo-dipolo indotto.
- Forze di London, forze di dispersione, interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto.

Nel caso di molecole di grandi dimensioni, come nel caso del PCL, si è visto sperimentalmente che il contributo di maggior rilevanza è quello dato dalle forze di London. Le nuvole elettroniche, sia di catene polimeriche distinte che eventualmente di atomi della stessa molecola, possono interagire tra loro generando le forze di legame.

### 2.2 Modello “freely jointed chain”

Al fine di determinare la grandezza degli aggregati molecolari sono stati proposti vari modelli che descrivono le interazioni tra gli atomi delle catene polimeriche e la loro distribuzione nello spazio. Uno dei modelli utilizzati è il modello “freely jointed chain” [Jones, 2002], che prende in esame una catena formata da  $N$  legami, ciascuno di lunghezza  $a$ . Ogni legame può avere un qualsiasi orientamento, permettendo quindi al polimero di avere un cammino casuale. Il vettore end-to-end,  $\mathbf{r}$ , viene definito come la somma vettoriale di ogni legame (2.1):

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \quad (2.1)$$

Si può calcolare quindi la distanza media end-to-end tramite l'equazione (2.2):

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \rangle = \left\langle \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^N \mathbf{a}_j \right) \right\rangle. \quad (2.2)$$

Espandendo la somma e raccogliendo gli  $N$  casi con  $i=j$  si ricava la (2.3):

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = Na^2 + \left\langle \sum_{i \neq j}^N \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \right\rangle. \quad (2.3)$$

Inoltre, dato che i vettori  $\mathbf{a}_i$  e  $\mathbf{a}_j$  non sono correlati, l'ultimo termine si annulla, ottenendo come risultato la relazione (2.4):

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = Na^2, \quad (2.4)$$

dove si nota quindi che la dimensione complessiva è proporzionale al quadrato del numero di legami.

### 2.3 Catene reali

Il modello “freely jointed chain” presenta tuttavia delle limitazioni. I legami di una molecola non sono liberi di ruotare in ogni direzione, ma sono obbligati a rispettare determinati angoli di legame. Ciò impone un certo grado di dipendenza tra un legame e quelli adiacenti. Nonostante questo, si riesce, tramite un espediente, a mantenere la forma dell’equazione (2.4).

Considerando ad esempio il caso in cui un legame può ruotare solo di un determinato angolo  $\theta$ , si ottiene una correlazione tra due legami vicini, data dalla formula (2.5):

$$\langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_{i-1} \rangle = a^2 \cos \theta \quad (2.5)$$

o in generale (2.6):

$$\langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_{i-m} \rangle = a^2 \cos^m \theta. \quad (2.6)$$

In ogni caso, qualsiasi sia la correlazione, il valore di  $\cos^m \theta$  è sempre minore dell’unità. Si introduce un vettore  $\langle \mathbf{c}^2 \rangle$ , con  $g$  legami. Questo vettore ha dimensioni tali da non risentire delle correlazioni locali. Il vettore end-to-end diventa quindi (2.7):

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{N}{g} \langle \mathbf{c}^2 \rangle = N b^2, \quad (2.7)$$

dove  $b$  è l’effettiva lunghezza del monomero. L’effetto della correlazione può essere espresso dal coefficiente caratteristico  $C_\infty$  (2.8):

$$C_\infty = \frac{b^2}{a^2} \quad (2.8)$$

### 2.4 Raggio di giro

Un altro modo per analizzare la dimensione delle particelle della soluzione è quello di utilizzare il cosiddetto raggio di giro [Rubinstein, 2003]. Con l’assunzione di avere tutti monomeri di uguale massa, si definisce il quadrato dell’angolo giro come:

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2. \quad (2.9)$$

$N$  è il numero totale di monomeri che costituiscono l’aggregato,  $\vec{R}_i$  è la coordinata del monomero  $i$ -esimo, mentre  $\vec{R}_{cm}$  è quella del centro di massa, a sua volta definito come:

$$\vec{R}_{cm} \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j, \quad (2.10)$$

con  $\vec{R}_j$  posizione del monomero  $j$ -esimo.

Sostituendo l'espressione (2.10) nella (2.9), tramite semplici passaggi matematici si può ricavare (2.11):

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i^2 - \vec{R}_i \vec{R}_j). \quad (2.11)$$

Inoltre, dato che la somma non dipende dalla scelta degli indici  $i$  e  $j$ , l'equazione (2.11) può essere riscritta come:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2. \quad (2.12)$$

Nel caso in esame sono presenti fluttuazioni di diversa natura e si utilizza quindi un raggio di giro medio, il cui quadrato è definito come:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle. \quad (2.13)$$

Si può ora calcolare il raggio di giro di una catena ideale, sostituendo alle sommatorie i rispettivi integrali, con gli indici  $i$  e  $j$  rimpiazzati dalle coordinate  $u$  e  $v$ :

$$\sum_{i=1}^N \rightarrow \int_0^N du \quad \sum_{j=1}^N \rightarrow \int_0^N dv \quad (2.14)$$

L'espressione per il raggio di giro diventa quindi:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \int_0^N \int_u^N \langle (\vec{R}(u) - \vec{R}(v))^2 \rangle dv du, \quad (2.15)$$

A questo punto si assume la distanza quadratica media  $\langle (\vec{R}(u) - \vec{R}(v))^2 \rangle$  tra i punti  $u$  e  $v$  uguale alla distanza tra essi, con l'ipotesi di catena ideale più corta, ossia che le altre parti della catena non influiscono sul tratto considerato:

$$\langle (\vec{R}(u) - \vec{R}(v))^2 \rangle = (v - u)b^2 \quad (2.16)$$

Si applicano all'integrale due cambi di variabile  $v' = v - u$  e  $u' = N - u$ , ottenendo:

$$\begin{aligned} \langle R_g^2 \rangle &= \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \int_u^N (v - u) dv du = \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \int_0^{N-u} (v - u) dv du \\ &= \frac{b^2}{N^2} \int_0^N \frac{(N - u)^2}{2} du = \frac{b^2}{2N^2} \int_0^N (u')^2 du' = \frac{b^2}{2N^2} \frac{N^3}{3} = \frac{Nb^2}{6}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

risultato analogo a quello ottenuto in precedenza con l'equazione (2.7).

Il raggio di giro viene spesso approssimato nel seguente modo:

$$\langle \vec{R}_g \rangle \approx \sqrt{\langle R_g^2 \rangle} \quad (2.18)$$

## 2.5 Legge di Flory

Dalle equazioni finora ricavate si nota come il raggio di giro sia proporzionale ad  $N^\nu$ , con  $\nu=0,5$ . Tuttavia l'esponente non viene sempre posto uguale a 0,5. Per ottenere il reale valore di  $\nu$ , si procede attraverso una derivazione affrontata da Flory [Jones, 2002]. Supponendo che una  $N$  molecole abbiano volume uguale a  $r^3$ , si può ricavare la loro concentrazione  $c$  tramite la formula (2.19):

$$c \sim \frac{N}{r^3} \quad (2.19)$$

Possiamo valutare il volume escluso  $v$ , ossia il volume che non può essere fisicamente occupato dagli altri atomi. Si genera così una forza repulsiva data dall'equazione (2.20):

$$F_{rep} = k_B T v \frac{N^2}{2r^3}, \quad (2.20)$$

Con  $k_B$  costante di Boltzmann e  $T$  temperatura.

Oltre al contributo repulsivo, vi è però un altro contributo di natura elastica (2.21):

$$F_{el} = k_B T \frac{r^2}{Na^3}. \quad (2.21)$$

Si ottiene dunque la forza totale (2.22) sommando le due equazioni, (2.20) e (2.21):

$$F = k_B T v \frac{N^2}{2r^3} + k_B T \frac{r^2}{Na^3}. \quad (2.22)$$

A questo punto, minimizzando l'equazione ottenuto rispetto a  $r$  si ottiene (2.23):

$$r \sim a N^{3/5}, \quad (2.23)$$

con l'approssimazione di  $v$  volume escluso uguale al cubo della dimensione molecolare  $a$ .

Questa trattazione ha evidenziato come l'esponente  $\nu$  non sia 1/2, ma 3/5, valore molto più simile a quello reale. Si giunge quindi alla formulazione della legge di Flory (2.24):

$$\langle R_g^2 \rangle = k (M_w)^{2\nu}, \quad (2.24)$$

dove  $M_w$  è il peso molecolare,  $\nu$  varia tra il valore minimo di 1/2 in presenza di cattivi solventi e il valore massimo di 3/5 nel caso di buoni solventi.  $k$  è il coefficiente di Flory che è legato alla rigidità delle molecole e dei legami.

Nel presente lavoro si analizza il raggio di giro di un cluster molecolare di  $n$  catene, quindi è stata fatta seguente modifica alla legge di Flory, che diventa:

$$\langle R_g^2 \rangle = k (n M_w)^{2\nu}. \quad (2.25)$$

Il calcolo del raggio di giro viene svolto con l'approssimazione secondo cui la catena polimerica è uguale al prodotto delle  $n$  catene di peso  $M_w$ .

## 2.6 Legge di Stokes

Una sfera solida in un fluido è soggetta principalmente a due forze: la forza di gravità che la accelera verso il basso e la forza di resistenza fluidodinamica (drag force) che la rallenta. Il meccanismo che genera la drag force dipende dal numero di Reynolds (2.26):

$$Re = \frac{\rho v a}{\mu}, \quad (2.26)$$

numero adimensionale con  $\rho$  densità del fluido,  $v$  velocità,  $a$  raggio della sfera e  $\mu$  viscosità. Tale numero ci dà un'idea del contributo dovuto all'inerzia rispetto a quello viscoso. In questo modo particelle piccole, a basse velocità e immerse in un fluido ad alta viscosità saranno dominate dal contributo viscoso. Ciò ci permette di ottenere l'equazione della drag force dalla legge di Stokes (2.27):

$$F_S = 6\pi\mu a v. \quad (2.27)$$

## 2.7 Moto Browniano



**Figura 2.1:** esempi di moto Browniano

Il moto Browniano prende il nome dal suo scopritore, Robert Brown, un botanico che notò per la prima volta tale fenomeno osservando il polline al microscopio. Ogni particella è soggetta ad un movimento casuale e continuo nel tempo, come se fosse costantemente colpita dalle molecole di liquido. Sebbene la risultante delle forze calcolata in ampi intervalli di tempo sia uguale a zero, le particelle, istante per istante, subiscono un numero differente di collisioni da ogni loro lato, ottenendo come risultato delle fluttuazioni di posizione che prendono il nome di moto Browniano.

Data la casualità di questo moto, per poterlo caratterizzare è necessario introdurre il concetto di spostamento quadratico medio,  $\langle (R(t))^2 \rangle$ , in funzione del tempo,  $t$ . Nonostante lo spostamento totale sia zero, quello quadratico medio assume valori positivi dati dalla relazione (2.28):

$$\langle (\mathbf{R}(t))^2 \rangle = \alpha t, \quad (2.28)$$

dove  $\alpha$  è una costante di diffusione (legata a  $D$ , ma diversa).

Al fine di ricavare  $\alpha$  si procede attraverso il lavoro di Einstein e Smoluchowski [Jones, 2002], partendo dall'equazione del moto (2.29):

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} + \xi \frac{d\mathbf{R}}{dt} = F_{rand}. \quad (2.29)$$

$m$  è la massa delle particelle,  $F_{rand}$  è la forza che le particelle di fluido esercitano sulle sfere di polimero, mentre  $\xi$  è il coefficiente di resistenza aerodinamica (drag coefficient). Tale valore si può calcolare tramite la precedente legge di Stokes (2.27), ottenendo così l'espressione (2.28):

$$\xi = 6\pi\mu a. \quad (2.30)$$

Considerando a questo punto che gli urti sono casuali nelle tre dimensioni, si ha che lo spostamento quadratico medio relativo ai tre asse è uguale:

$$\langle x \rangle^2 = \langle y \rangle^2 = \langle z \rangle^2 \quad (2.31)$$

e quindi:

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle. \quad (2.32)$$

Moltiplicando l'equazione (2.29) per  $x$  e risistemando i termini si ottiene l'equazione (2.33):

$$\frac{\xi}{2} \frac{d(x^2)}{dt} = xF_{rand} - mx \frac{d^2 x}{dt^2}. \quad (2.33)$$

Usando l'identità (2.34):

$$x \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left( x \frac{dx}{dt} \right) - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (2.34)$$

Possiamo ottenere l'equazione (2.35)

$$\frac{\xi}{2} \frac{d\langle (x^2) \rangle}{dt} = \langle xF_{rand} \rangle - m \frac{d}{dt} \langle x \frac{dx}{dt} \rangle - m \langle \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \rangle. \quad (2.35)$$

I primi due termini a destra dell'uguale nell'equazione (2.19) sono uguali a zero. Infatti la forza generata da urti casuali non è legata alla posizione, così come la posizione e la velocità di un oggetto non sono correlate. Sfruttando così il teorema dell'equipartizione dell'energia possiamo riscrivere l'equazione (2.35), ottenendo (2.36):

$$\frac{d\langle (x^2) \rangle}{dt} = 2 \frac{k_B T}{\xi}, \quad (2.36)$$

con  $k_B$  costante di Boltzmann e  $T$  temperatura del sistema. Da ciò si ottiene quindi lo spostamento quadratico medio:

$$\langle (R)^2 \rangle = \frac{6k_B T}{\xi} t \quad (2.37)$$

Il moto di una particella è diffusivo e il suo coefficiente di diffusione è (2.38):

$$D = \frac{k_B T}{\xi} \quad (2.38)$$

Inoltre, nel caso di sfere che diffondono in un liquido, unendo le equazioni (2.38) e (2.30) si ottiene l'equazione di Stokes-Einstein (2.39)

$$D_{SE} = \frac{k_B T}{6\pi\mu a} \quad (2.39)$$

dove  $a$  rappresenta il raggio di giro nel caso di aggregati molecolari.

## 2.8 Kernel di aggregazione

Al fine di esaminare i meccanismi con cui due corpi si avvicinano tra loro e si scontrano, si introduce il concetto di kernel di aggregazione. Esso rappresenta la velocità con cui due cluster molecolari si uniscono per formarne uno di dimensioni maggiore. Le modalità con cui questi urti avvengono sono varie ed ognuna è rappresentata dal suo kernel di aggregazione. Nel caso in esame sono stati utilizzati:

- Kernel d'aggregazione Browniano.
- Kernel d'aggregazione turbolento.

Tale grandezza viene utilizzata nel termine sorgente del bilancio di popolazione illustrato nel capitolo 3.

### 2.8.1 Kernel d'aggregazione Browniano

Nel caso in cui le particelle siano di dimensioni molto piccole, il meccanismo a cui sono soggette è quello del moto Browniano (paragrafo 2.4), che quindi influenza il kernel di aggregazione tramite la temperatura  $T$  e la viscosità del mezzo  $\mu$ :

$$\beta = \frac{2k_B T (d_p + d'_p)^2}{3\mu d_p d'_p}, \quad (2.40)$$

con  $k_B$  costante di Boltzmann.  $d_p$  e  $d'_p$  sono invece i diametri delle due particelle collidenti.

Nel presente lavoro, dato che la dimensione non è associata al diametro delle particelle, bensì dal raggio di giro, il kernel Browniano di aggregazione viene riscritto come nell'equazione (2.41):

$$\beta_{n,n'} = \frac{2k_B T (\langle R_g \rangle(n) + \langle R_g \rangle(n'))^2}{3\mu \langle R_g \rangle(n) \langle R_g \rangle(n')} = \frac{2k_B T \left( \sqrt{k(nM_w)^{2\nu}} + \sqrt{k(n'M_w)^{2\nu}} \right)^2}{3\mu \sqrt{k(n'M_w)^{2\nu}} \sqrt{k(nM_w)^{2\nu}}}. \quad (2.41)$$

### 2.8.2 Kernel d'aggregazione turbolento

Un altro meccanismo che porta i cluster ad aggregare è quello turbolento. Come si evince dal nome, questo meccanismo si innesca in presenza di regime fluidodinamico turbolento. Il kernel d'aggregazione è dato dalla relazione (2.42):

$$\beta = 1.2944 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} (d_p + d'_p)^3. \quad (2.42)$$

Le grandezze che ne determinano il valore sono  $\varepsilon$ , la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta e  $\nu$ , la viscosità cinematica. Così come nel caso Browniano, anche per il kernel turbolento viene impiegato il raggio di giro per esprimere la grandezza del cluster e l'equazione diventa quindi:

$$\begin{aligned} \beta_{n,n'} &= 1.2944 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} (\langle R_g \rangle(n) + \langle R_g \rangle(n'))^3 \\ &= 1.2944 \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\sqrt{k(nM_w)^{2\nu}} + \sqrt{k(n'M_w)^{2\nu}}\right)^3 \end{aligned} \quad (2.43)$$

### 3. MODELLAZIONE

L'approccio utilizzato per affrontare il problema della modellizzazione è quello multiscala. I fenomeni vengono quindi studiati da due punti di vista:

- Macroscale o scala del continuo, in cui viene esaminata la fluidodinamica all'interno del reattore.
- Mesoscale, o scala dei cluster molecolari, in cui si valuta come le catene polimeriche precipitano e aggregano, formando cluster di varie dimensioni.

Per quanto riguarda la microscala, che studia la dinamica molecolare sul sistema solvente/anti-solvente, sono stati utilizzati i dati relativi ad analisi già completate, descritte nel paragrafo (4.2).

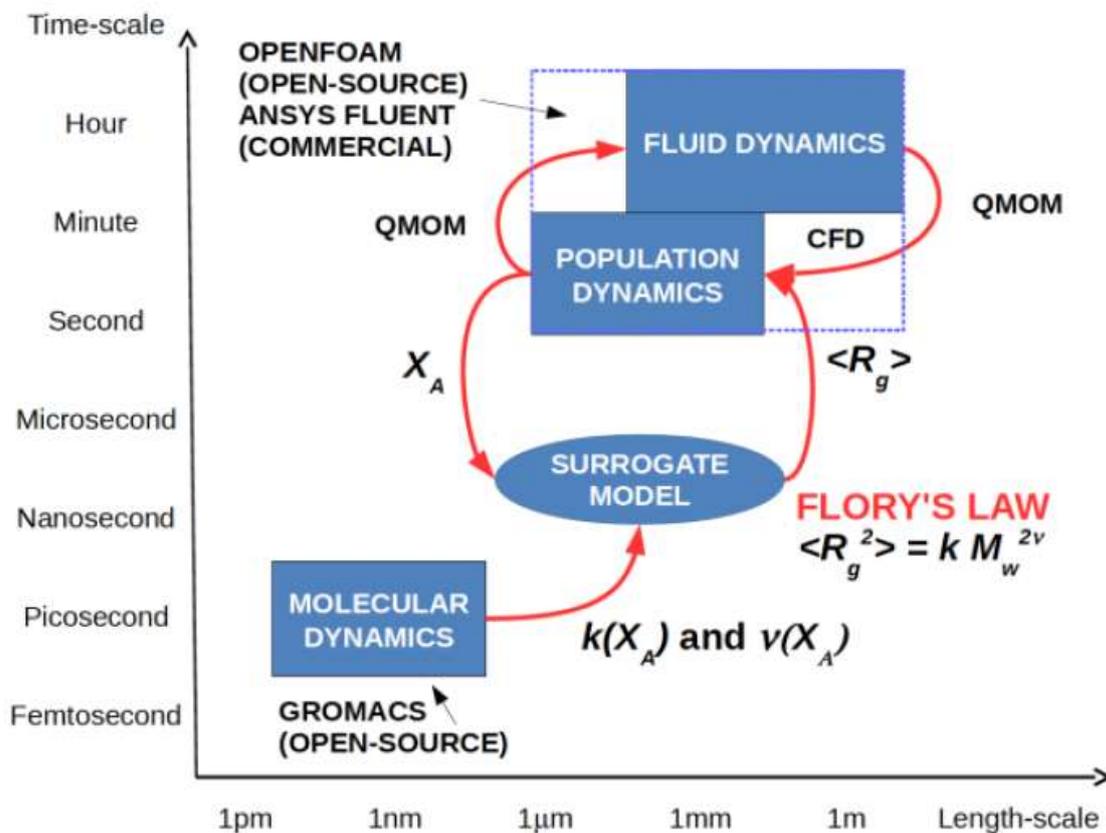


Figura 3.1: rappresentazione dell'approccio multiscale al problema, tratta da [Lavino et al., 2017]

#### 3.1 Fluidodinamica

##### 3.1.1 Numero di Stokes

Il primo problema che si pone è come modellizzare il miscelatore, il quale presenta al suo interno non solo la fase liquida, ma anche gli aggregati molecolari polimerici. È necessario valutare se la presenza dei cluster influisce sulla fluidodinamica del sistema. A tal fine si studia

il numero di Stokes, valore adimensionale che mette in relazione due tempi caratteristici: al numeratore quello relativo alla particella,  $t_p$ , e al denominatore quello relativo al fluido,  $t_f$ :

$$St = \frac{t_p}{t_f}. \quad (3.1)$$

$t_p$  si può ricavare partendo dalla legge di Stokes (2.27) ed assume la seguente forma:

$$t_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\rho_f \nu_f}, \quad (3.2)$$

con  $\rho_p$  e  $d_p$  densità e diametro della particella,  $\rho_f$  e  $\nu_f$  densità e viscosità cinematica del fluido.

$t_f$  è invece dato semplicemente dalla relazione:

$$t_f = \frac{L}{U}, \quad (3.3)$$

con  $U$  velocità del fluido e  $L$  una sua dimensione caratteristica.

Il numero di Stokes può essere infine riscritto come (3.4):

$$St = \frac{t_p}{t_f} = \frac{\rho_p d_p^2 U}{18\rho_f \nu_f L}. \quad (3.4)$$

Per valori del numero di Stokes molto minori di 1 è lecito poter approssimare l'intero sistema come se fosse composto da un'unica fase liquida, con le particelle che si allineano al flusso del liquido senza influenzarlo. Come si nota dall'equazione (3.4), il numero di Stokes dipende dal quadrato del diametro delle particelle. Nel caso in esame la dimensione degli aggregati è sempre inferiore al micrometro e ciò rende valida l'ipotesi di approssimazione del fluido come unica fase continua.

### 3.1.2 Equazioni di trasporto

In generale le tipiche equazioni utilizzate nella fluidodinamica computazionale sono le equazioni del trasporto [Andersson, 2012], il cui termine generale può essere scritto come (3.5):

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + U_i \frac{\partial \phi}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_i} + S(\phi), \quad (3.5)$$

dove  $\phi$  è una generica grandezza,  $U_i$  è la velocità del fluido e  $D$  è la diffusività. Il primo termine dell'equazione rappresenta la velocità d'accumulo, il secondo il trasporto convettivo, il terzo il trasporto diffusivo e l'ultimo il termine sorgente. L'indice  $i$  assume i valori delle 3 coordinate spaziali  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

Partendo da questa si possono quindi ottenere l'equazione di continuità (3.6):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho U_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.6)$$

con  $\rho$  densità del fluido, e l'equazione del trasporto della quantità di moto (3.7):

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + g_i + \nu \frac{\partial^2 U_i}{\partial x_j \partial x_j}, \quad (3.7)$$

dove, a differenza dell'equazione di continuità, compaiono i termini sorgente relativi alla pressione e alla gravità (terzo e quarto termine) e il termine diffusivo con  $\nu$  viscosità cinematica.

Le equazioni appena descritte sono applicabili solo nel caso in cui sia valida l'ipotesi del continuo. A tal fine si valuta il numero di Knudsen, valore adimensionale che paragona il cammino libero medio molecolare,  $\lambda$ , e la lunghezza caratteristica,  $L$ :

$$Kn = \frac{\lambda}{L}, \quad (3.8)$$

Nel caso in cui il valore sia dell'ordine di grandezza dell'unità, il sistema è in regime molecolare, con le particelle di fluido che possono percorrere molta strada prima di urtare un'altra, generando un ampio range di valori nella curva di distribuzione delle velocità. Se invece il numero di Knudsen assume valori inferiori a 0.01 il sistema è in regime continuo e permette di essere trattato con le equazioni del trasporto.

### 3.1.3 Turbolenza

Il flusso di un fluido può avvenire principalmente con due modalità. La prima è quella laminare, ossia ogni punto del fluido ha caratteristiche simili a quelli vicini e continue nel tempo. La seconda è quella turbolenta, caratterizzata da fluttuazioni delle proprietà locali del fluido, come ad esempio velocità e pressione. In quest'ultimo caso le equazioni del trasporto risultano più complesse rispetto al caso laminare. Al fine di discriminare quale regime fluidodinamico sia sviluppato, si utilizza il numero di Reynolds, già introdotto con l'equazione (2.36), e il cui valore è:

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu}, \quad (3.9)$$

con  $\rho$  densità del fluido,  $v$ , velocità,  $\mu$ , viscosità dinamica e  $L$  lunghezza caratteristica. Si ha che per valori del numero di Reynolds inferiori a 2000 il regime è laminare, mentre per valori superiori a 5000 il regime è turbolento. Nel range compreso tra i due valori si è in presenza di un regime di transizione, con caratteristiche intermedie alle due tipologie.

Considerate le fluttuazioni delle proprietà del sistema presenti nel regime turbolento, tali grandezze vengono scisse in due parti: un valore medio e un valore che tiene conto delle sue fluttuazioni. La velocità,  $U_i$ , diventa quindi:

$$U_i = \langle U_i \rangle + u_i, \quad (3.10)$$

dove  $\langle U_i \rangle$  è la velocità media e  $u_i$  la velocità fluttuante. La velocità media viene quindi definita come:

$$\langle U_i \rangle = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T U_i dt, \quad (3.11)$$

$T$  è l'intervallo di tempo in cui viene mediata la velocità.

Dato che all'interno del miscelatore sono presenti liquidi a diversa densità, si sceglie di non mediare le grandezze secondo Reynolds ma di utilizzare la media di Favre, che tiene appunto in considerazione la densità della miscela:

$$\langle U_i \rangle = \frac{\int_{-T}^T \rho U_i dt}{\int_{-T}^T \rho dt}, \quad (3.12)$$

Analogamente a quanto avviene per la velocità, anche per la pressione si possono individuare due grandezze, una media e un fluttuante:

$$P = \langle P \rangle + p_i. \quad (3.13)$$

Si possono quindi ora ottenere le equazioni di Navier-Stokes mediate secondo Reynolds (RANS, Reynolds averaged Navier-Stokes). L'equazione di trasporto della quantità di moto (3.7) assume la seguente forma:

$$\frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial t} + \langle U_j \rangle \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \langle P \rangle}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \langle U_i \rangle}{\partial x_j^2} - \frac{\partial \langle u_i u_j \rangle}{\partial x_j}. \quad (3.14)$$

Confrontando l'equazione (3.14) con l'equazione (3.7) si nota un termine aggiuntivo:  $\frac{\partial \langle u_i u_j \rangle}{\partial x_j}$ .

Tale grandezza prende il nome di tensore degli sforzi di Reynolds e si manifesta in presenza di regime turbolento. Si presenta quindi un problema di chiusura che viene quindi affrontato con il modello  $k$ - $\varepsilon$ .

### 3.1.4 Modello $k$ - $\varepsilon$

Al fine di risolvere le equazioni che governano il moto del fluido, è stato usato il modello  $k$ - $\varepsilon$ , che rappresenta una delle possibili scelte usate per risolvere le equazioni RANS. Esso fa parte della categoria dei modelli a 2 equazioni e permette di affrontare i problemi di chiusura generati dalla turbolenza del sistema. Si introducono quindi le equazioni (3.15) e (3.16):

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \langle U_j \rangle \frac{\partial k}{\partial x_j} = \nu_T \left[ \left( \frac{\partial \langle U_j \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle U_j \rangle}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j} \right] - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_T}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \langle U_j \rangle \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \nu_T \frac{\varepsilon}{k} \left[ \left( \frac{\partial \langle U_j \rangle}{\partial x_j} + \frac{\partial \langle U_j \rangle}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j} \right] - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \nu + \frac{\nu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right], \quad (3.16)$$

con  $\nu_T$  viscosità cinematica turbolenta data alla formula (3.17):

$$\nu_T = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.17)$$

e con  $C_{\varepsilon 1} = 1.44$ ,  $C_{\varepsilon 2} = 1.92$  e  $C_\mu = 0.09$ .  $\sigma_k$  e  $\sigma_\varepsilon$  sono invece i coefficienti del modello di Prandtl-Schmidt, i cui valori sono rispettivamente 1.00 e 1.30.

## 3.2 Dinamica di popolazione

### 3.2.1 Bilanci di popolazione

Al fine di studiare le interazioni fra cluster molecolari, si utilizza l'approccio dei bilanci di popolazione (population balance equation, PBE), che descrivono l'evoluzione delle particelle soggette ai fenomeni di nucleazione, crescita molecolare e aggregazione. La grandezza utilizzata nei bilanci è una funzione di densità in numero (o Cluster Mass Distribution, CMD), che dipende dal tempo, dalla posizione e dal numero di molecole che vanno a costituire un cluster:  $f(t, \mathbf{x}, n)$ . Si ottiene così l'equazione di trasporto della CMD mediata secondo Favre:

$$\frac{\partial f(n)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\bar{\rho} \langle \mathbf{U} \rangle f(n)) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \Gamma_t \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (f(n)) \right) + \frac{1}{2} \int_0^n \beta(n-n', n') f(n-n') f(n') dn' - \int_0^\infty \beta(n', n) f(n') f(n) dn', \quad (3.18)$$

$\Gamma_t$  è la diffusività turbolenta, ottenuta attraverso il numero di Schmidt turbolento assunto uguale a 0,7,  $\beta$  è il kernel d'aggregazione (capitolo precedente),  $\bar{\rho}$  è la densità media secondo Favre e  $\langle \mathbf{U} \rangle$  è la velocità media del fluido. A sinistra ci sono i termini di accumulo e convezione, mentre a destra quello di diffusione e quello sorgente, formato dalla somma di due integrali: il primo definito di nascita, il quale esprime la velocità con la quale vengono formati nuovi aggregati di dimensione  $n$ , il secondo di morte, il quale esprime la velocità con cui un cluster di dimensione  $n$  scompare per andare a formarne uno di dimensioni maggiori.

L'equazione (3.18) fa emergere un problema di chiusura causato dall'integrazione del kernel d'aggregazione. Per affrontare questo problema si ricorre quindi all'utilizzo del metodo di quadratura dei momenti (QMOM), che oltre a risolvere il problema di chiusura, fa anche diminuire il costo computazionale.

Si definisce il momento generico di ordine  $k$  come:

$$m^k = \int_0^\infty f(n) n^k dn \quad (3.19)$$

Con  $k=0,1,2,3$ .

Dato che la  $f(n)$  rappresenta il numero di aggregati con  $n$  molecole per unità di volume, si può attribuire ai momenti calcolati i seguenti significati:

- $m_0$ : numero di cluster molecolari per unità di volume;
- $m_1$ : numero di molecole nei cluster per unità di volume;
- $m_1/m_0$ : numero medio di molecole costituenti un cluster;
- $(m_1/m_0)^2 - m_2$ : varianza della CMD.

L'equazione del trasporto viene quindi riscritta allo stato stazionario e sostituendo l'incognita  $f(n)$  con i momenti dei vari ordini:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\bar{\rho} \langle \mathbf{U} \rangle \langle m^{(k)} \rangle (\mathbf{x})) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \Gamma_t \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\langle m^{(k)} \rangle (\mathbf{x})) \right) = \\
= \bar{\rho} \left\langle \frac{1}{2} \int \int_0^{+\infty} \beta(n, n') (n^3 + n'^3)^{\frac{k}{3}} f(n) f(n') dn dn' \right. \\
\left. - \int_0^{+\infty} n^k f(n) \int_0^{+\infty} \beta(n, n') f(n') dn dn' \right\rangle,
\end{aligned} \tag{3.20}$$

A questo punto i due nuovi integrali possono essere risolti grazie al QMOM.

### 3.2.2 Metodo dei momenti

Al fine di risolvere i problemi di chiusura generati dalla turbolenza e del bilancio di popolazione, si utilizza il metodo dei momenti. Esso è costituito da una formula di quadratura gaussiana (3.21), dove l'integrale viene sostituito dalla sommatoria di più termini composti dai pesi  $p$  e dai nodi  $g$  della formula di interpolazione. Inoltre la formula di quadratura scelta è quella gaussiana, che garantisce il massimo grado di precisione.

$$\int_{\Omega} f(n) g(n) dn \approx \sum_{\alpha=1}^n w_{\alpha} g(w_{\alpha}) \tag{3.21}$$

I pesi e i nodi sono calcolati tramite il Product Difference Algorithm (PD algorithm) [Fox and Marchisio, 2013], che, calcolando le radici di polinomi ortogonali, restituisce la miglior combinazione di nodi e pesi possibile.

Per quanto riguarda il problema di chiusura generato dalle fluttuazioni turbolente mediate secondo Favre, si utilizza il metodo dei momenti diretti di quadratura, integrato con il metodo di scambio e interazione con la media (DQMOM-IEM, Direct Quadrature Method Of Moment – Interaction and Exchange with the Mean). Questo metodo approssima la PDF con una somma finita di  $N_e$  funzioni delta di Dirac (3.22):

$$f_{\xi}(\mathbf{x}, \xi) = \sum_{p=1}^{N_e} p_i(\mathbf{x}) \delta[\xi - \xi_i(\mathbf{x})], \tag{3.22}$$

dove  $p(x)$  rappresenta il peso della funzione  $\delta$  e  $\xi_i$  la frazione di miscelazione in massa locale. Nel caso in esame il numero di ambienti,  $N_e$ , scelto è 2, valore che garantisce un buon compromesso tra accuratezza e costo computazionale.

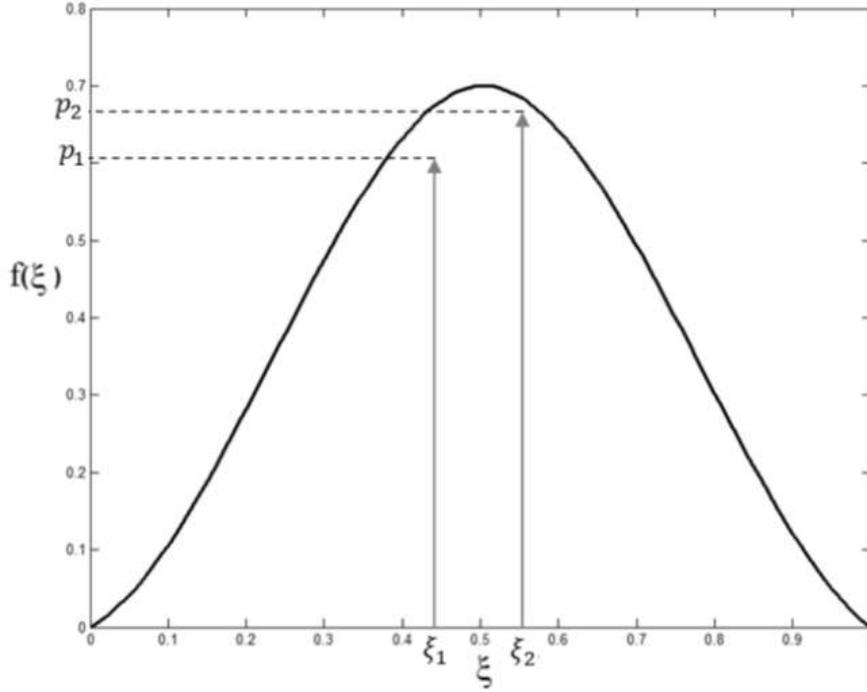


Figura 3.2: esempio di DQMOM con  $N_e=2$ .

Si ottiene quindi un sistema di 3 equazioni relative al peso del primo ambiente e alle ascisse pesate  $p_1 \xi_1$  e  $p_2 \xi_2$ , relative alle frazioni di miscelazione in massa pesate negli rispettivamente negli ambienti 1 e 2. Non è necessario risolvere l'equazione per  $p_2$  dato che essendo una probabilità la somma con  $p_1$  deve essere uguale a 1 ( $p_2=1-p_1$ ).

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\bar{\rho} \langle \mathbf{U} \rangle p_1) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \Gamma_t \frac{\partial p_1}{\partial \mathbf{x}} \right) = 0 \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\bar{\rho} \langle \mathbf{U} \rangle p_1 \xi_1) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \Gamma_t \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (p_1 \xi_1) \right) = \\ = \gamma_M p_1 p_2 [\xi_2 - \xi_1] \bar{\rho} + \frac{\Gamma_t}{\xi_1 - \xi_2} \left( p_1 \frac{\partial \xi_1}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \xi_1}{\partial \mathbf{x}} + p_2 \frac{\partial \xi_2}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \xi_2}{\partial \mathbf{x}} \right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\bar{\rho} \langle \mathbf{U} \rangle p_1 \xi_1) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \Gamma_t \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (p_1 \xi_1) \right) = \\ = \gamma_M p_1 p_2 [\xi_1 - \xi_2] \bar{\rho} + \frac{\Gamma_t}{\xi_2 - \xi_1} \left( p_1 \frac{\partial \xi_1}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \xi_1}{\partial \mathbf{x}} + p_2 \frac{\partial \xi_2}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial \xi_2}{\partial \mathbf{x}} \right) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Nelle equazioni (3.24) e (3.25) si ottiene come primo termine a destra un contributo di miscelazione molecolare, derivante dall'interazione con la media, dove è presente  $\gamma_M$ , velocità di micromiscelazione, calcolata come:

$$\gamma_M = \frac{C_\varphi \varepsilon}{2 k} \quad (3.26)$$

Dove  $C_\varphi$  è un parametro calcolato in funzione del numero di Reynolds,  $\varepsilon$  è la velocità di dissipazione della turbolenza e  $k$  è l'energia cinetica turbolenta.

Il secondo termine a destra invece è un termine di correzione che predice correttamente l'evoluzione dei momenti della PDF.

Applicando il DQMOM si può a questo punto calcolare la frazione di miscelamento media tramite l'equazione (3.27):

$$\langle \xi \rangle(\mathbf{x}) = \int_0^1 \xi f_\xi(\mathbf{x}, \xi) d\xi = p_1(\mathbf{x}) \xi_1(\mathbf{x}) + p_2(\mathbf{x}) \xi_2(\mathbf{x}) \quad (3.27)$$

e la sua varianza tramite l'equazione (3.8), che ci permette di valutare quanto la miscela sia effettivamente bene miscelata a livello molecolare:

$$\langle \xi'^2 \rangle(\mathbf{x}) = \int_0^1 (\xi - \langle \xi \rangle)^2 f_\xi(\mathbf{x}, \xi) d\xi = p_1(\mathbf{x}) p_2(\mathbf{x}) (\xi_1(\mathbf{x}) - \xi_2(\mathbf{x}))^2. \quad (3.28)$$

Analogamente a quanto fatto ricavato per la frazione di miscelazione, si applica il DQMOM-IEM anche ai momenti dei vari ordini. L'equazione del trasporto relativa al momento pesato diventa quindi:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (\bar{\rho} \langle \mathbf{U} \rangle p_1 m_1^{(k)}(\mathbf{x})) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \left( \Gamma_t \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} (p_1 m_1^{(k)}(\mathbf{x})) \right) = \\ & = \gamma_M p_1 p_2 [m_2^{(k)} - m_1^{(k)}] \bar{\rho} + \frac{\Gamma_t}{m_1^{(k)} - m_2^{(k)}} \left( p_1 \frac{\partial m_1^{(k)}}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial m_1^{(k)}}{\partial \mathbf{x}} + p_2 \frac{\partial m_2^{(k)}}{\partial \mathbf{x}} \frac{\partial m_2^{(k)}}{\partial \mathbf{x}} \right) + \\ & + \bar{\rho} \left( \frac{p_1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\gamma=1}^N w_{n,1} w_{n',1} \beta_{n,n',1} [((n)_1^3 + (n')_1^3)^{k/3} - (n)_1^k - (n')_1^k] \right), \end{aligned} \quad (3.29)$$

con  $k = 0, \dots, 2N-1$ ; nel caso in esame con  $N=2$  si ha  $k = 0, 1, 2, 3$ .  $w_{n,1}$  e  $w_{n',1}$  sono i pesi della formula di quadratura di ordine  $N$  calcolati dai primi  $2N-1$  momenti della CMD in ogni nodi.  $\beta$  è il kernel d'aggregazione ed è dato dalla relazione:

$$\beta_{n,n',1} = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(\langle R_g \rangle(n)_1 + \langle R_g \rangle(n')_1)^2}{\langle R_g \rangle(n)_1 \langle R_g \rangle(n')_1} + 1.2944 \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{\frac{1}{2}} (\langle R_g \rangle(n)_1 + \langle R_g \rangle(n')_1)^3 \quad (3.30)$$

Dall'equazione appena ricavata per l'ambiente 1 si può facilmente ottenere quella relativa all'ambiente 2 semplicemente invertendo i pedici.

Il momento medio viene quindi calcolato come media pesata nei 2 ambienti:

$$\langle m^{(k)} \rangle(\mathbf{x}) = p_1(\mathbf{x}) m_1^{(k)}(\mathbf{x}) + p_2(\mathbf{x}) m_2^{(k)}(\mathbf{x}). \quad (3.31)$$

Grazie alle precedenti equazioni è possibile ricavare quindi i momenti dei vari ordini e di conseguenza calcolare la distribuzione della CMD. La distribuzione log-normale è quindi data dall'equazione (3.32):

$$f(n) = \frac{N_t}{n\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(\ln(n) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.32)$$

con  $N_t$  è il momento di ordine 0, nonché la densità in numero delle particelle.  $\mu$  e  $\sigma$  sono rispettivamente la media e la varianza di tale distribuzione e vengono calcolati tramite l'algoritmo di Wright [Fox and Marchisio, 2013]:

$$\mu = \frac{j}{ij - i^2} \ln\left(\frac{m_i}{m_0}\right) + \frac{i}{ij - j^2} \ln\left(\frac{m_j}{m_0}\right) \quad (3.33)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{1 - \frac{i}{j}} \left[ \frac{2}{j^2} \ln\left(\frac{m_j}{m_0}\right) - \frac{2}{ij} \ln\left(\frac{m_i}{m_0}\right) \right] \quad (3.34)$$

Nel caso in esame  $i=1$  e  $j=2$ .

## 4. DETTAGLI COMPUTAZIONALI

### 4.1 Reattori

#### Confined Impinging Jet Mixer – CIJM

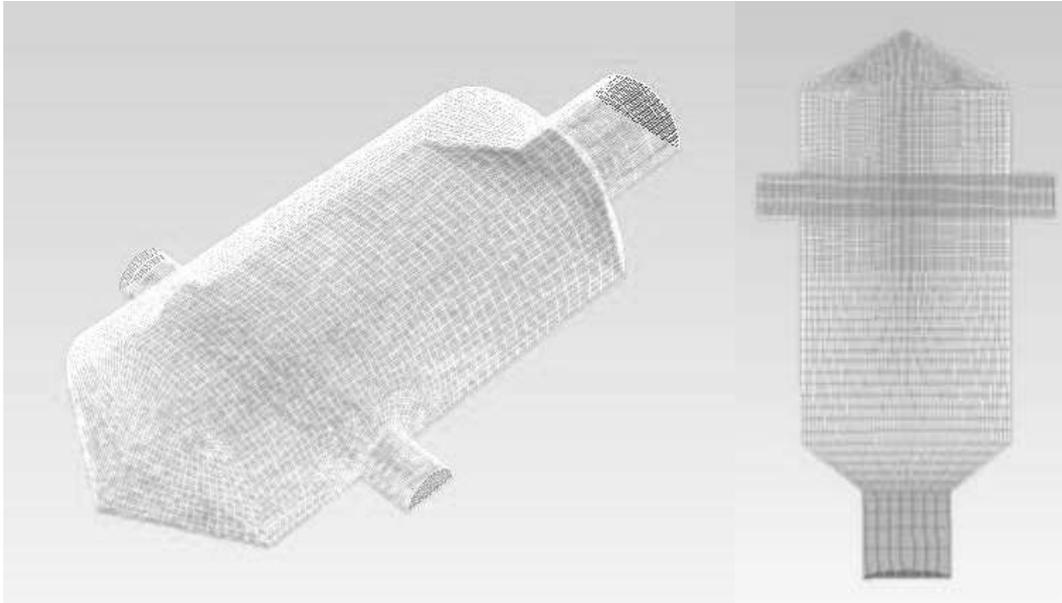


Figura 4.1: CIJM – mesh

Tabella 4.1: Misure del CIJM

<b>Diametro condotto di ingresso</b>	1 mm
<b>Diametro condotto di uscita</b>	2 mm
<b>Diametro camera</b>	4.76 mm
<b>Altezza camera</b>	9.52 mm
<b>Elementi</b>	120000

Il miscelatore e la sua griglia, illustrati in figura (4.1), sono stati realizzati con il software GAMBIT 2.4. Dato che la struttura presenta un piano di simmetria, è stata disegnata solo metà della geometria, che conta 120000 celle. Il punto di forza del miscelatore consiste nel fatto di avere due getti disposti in maniera frontale che impattano a grande velocità. In questo modo generano una micromiscelazione molto elevata. Si può inoltre individuare un piano in cui i due fluidi in entrata si incontrano, chiamato piano d'interferenza.

## Vortex Mixer - VM

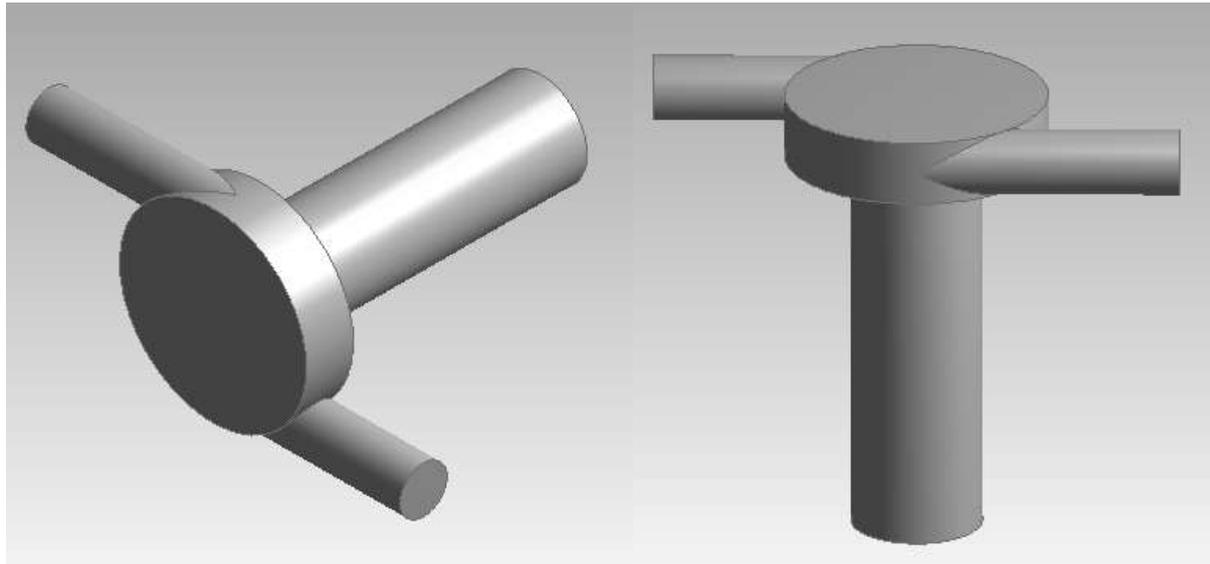


Figura 4.2: VM – Geometria

Tabella 4.2: Misure del VM

<b>Diametro condotto di ingresso</b>	1 mm
<b>Lunghezza condotto in ingresso</b>	4 mm
<b>Diametro condotto di uscita</b>	2 mm
<b>Lunghezza condotto in uscita</b>	6 mm
<b>Altezza camera</b>	1 mm
<b>Diametro camera</b>	4 mm

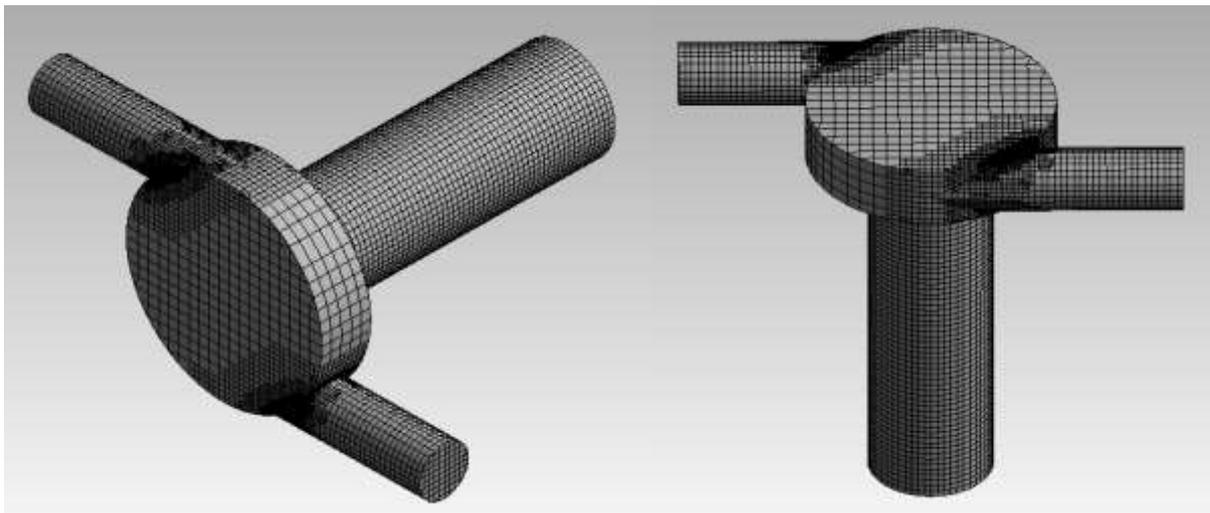


Figura 4.3: VM – Mesh

Tabella 4.3: Parametri della griglia del VM

<b>Nodes</b>	125561
<b>Elements</b>	107747
<b>Use Advanced Size Function</b>	Proximity and Curvature

<b>Relevance Center</b>	Medium
<b>Smoothing</b>	Low
<b>Relevance</b>	-40
<b>Method</b>	CutCell
<b>Proximity Size Function Sources</b>	Faces and Edges

### Multi Inlet Vortex Mixer - MIVM

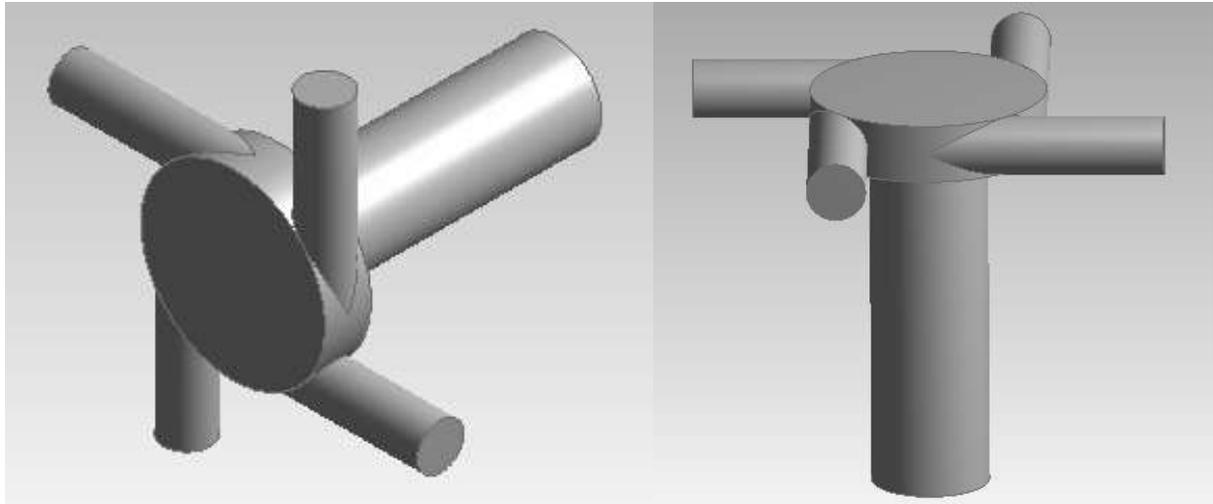


Figura 4.4: MIVM – Geometria

Tabella 4.4: Misure della geometria del MIVM

<b>Diametro condotto di ingresso</b>	1 mm
<b>Lunghezza condotto in ingresso</b>	4 mm
<b>Diametro condotto di uscita</b>	2 mm
<b>Lunghezza condotto in uscita</b>	6 mm
<b>Altezza camera</b>	1 mm
<b>Diametro camera</b>	4 mm

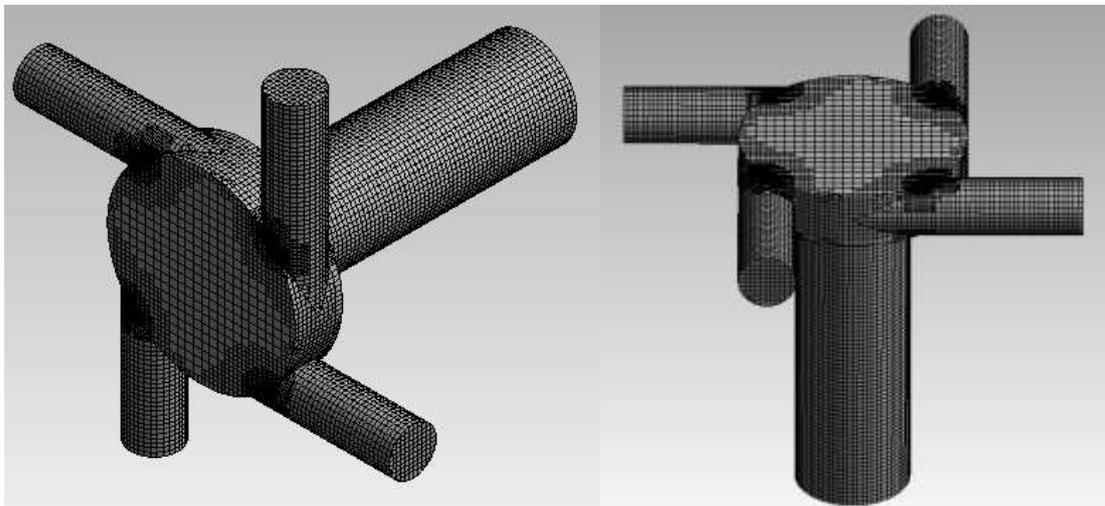


Figura 4.5: MIVM – Mesh

**Tabella 4.5:** Parametri della griglia del MIVM

<b>Nodes</b>	133314
<b>Elements</b>	113693
<b>Use Advanced Size Function</b>	Proximity and Curvature
<b>Relevance Center</b>	Medium
<b>Smoothing</b>	Low
<b>Relevance</b>	-80
<b>Method</b>	CutCell
<b>Proximity Size Function Sources</b>	Faces and Edges

I reattori Vortex Mixer e Multi Inlet Vortex Mixer sono stati progettati con il software Ansys Workbench 15.0. Tramite le funzioni Geometry e Meshing sono state prima disegnate le geometrie e successivamente è stata ricavata una griglia. Nella realizzazione della mesh è stato scelto di infittire il numero di celle nei punti critici della geometria, ossia in prossimità delle pareti dei condotti in ingresso e in uscita e nella loro intersezione con la camera principale.

Al fin di scegliere la giusta mesh sono state testate diverse tipologie mantenendo le stesse condizioni operative (paragrafo 5.1), in modo da ottenere un buon compromesso tra un'elevata precisione della simulazione e un ridotto costo computazionale.

## 4.2 Parametri della legge di Flory

Come anticipato nel paragrafo 2.5, si utilizza la legge di Flory per calcolare il raggio di giro degli aggregati molecolari. Bisogna quindi assegnare il valore al coefficiente  $k$  e all'esponente  $\nu$  caratteristici. Nel presente lavoro sono stati utilizzati i risultati tratti da uno studio di dinamica molecolare sulla miscela di acetone e acqua [Di Pasquale et al., 2014]:

$$k = 0.0064 \exp(-3.15x_A) \quad (4.1)$$

$$\nu = 0.30 + 0.45x_A - 0.15x_A^2 \quad (4.2)$$

$x_A$  è la frazione molare del solvente.

Nel caso in esame sia per l'acetone che per l'acetonitrile sono stati usati gli stessi parametri di Flory. Ciò è stato fatto allo scopo di vedere come variano i risultati delle simulazioni svolte con un solvente con diverse caratteristiche, indipendentemente dalla scelta di  $k$  e  $\nu$ .

## 4.3 Legge di solubilità

Per far avvenire la precipitazione del polimero è necessario che la sua concentrazione sia maggiore di quella di equilibrio, o, detto in altre parole, sia presente una sovrasaturazione, il cui valore viene calcolato come il rapporto tra le due grandezze (4.3):

$$S = \frac{c_{PCL}}{c_{PCL,eq}} \quad (4.3)$$

Il valore della concentrazione di equilibrio,  $c_{PCL,eq}$ , è fornito dell'equazione (4.4):

$$c_{PCL,eq} = 1200 \exp[-14.533(x_w)], \quad (4.4)$$

con  $x_w$  frazione di acqua (anti-solvente). L'espressione è stata ottenuta da una precedente analisi di dati sperimentali [Di Pasquale et al., 2014] [Lince et al., 2008].

#### 4.4 Condizioni operative

Tabella 4.6: Condizioni operative delle simulazioni

Temperatura (K)	Numero di Schmidt	Costante viscosità turbolenta							
303	0.9	0.09							
Peso molecolare (kg/kmol)		Volume molare (m <sup>3</sup> /mol)			Densità (kg/ m <sup>3</sup> )				
PCL		14000			0.012216405				1146
Solventi	Volume molare (m <sup>3</sup> /mol)	Densità (kg/ m <sup>3</sup> )			Viscosità (Pa s)				
Acetone	0.00007438	780.85			0.00031				
Acetonitrile	0.00005321	771.47			0.000326				
Anti-solvente	Volume molare (m <sup>3</sup> /mol)	Densità (kg/ m <sup>3</sup> )			Viscosità (Pa s)				
Acqua	0.000018115	993.68			0.00085				
Concentrazione iniziale di polimero disciolto (mg/mL)		3		6		9			
Portata (mL/min)		10	20	40	60	80	100	120	

Per ogni condizione operativa (tipologia di miscelatore, solvente concentrazione) sono state effettuate prove ad ognuno dei 7 valori di portata in ingresso. Le portate in ingresso sono le stesse in tutti gli ingressi, mantenendo così unitario il rapporto tra le portate.

#### 4.5 Dettagli computazionali

Le simulazioni sono state fatte con il software Ansys Fluent, tramite l'utilizzo di User Define Function (UDF). In questo modo si implementano il QMOM e il DQMOM-IEM e vengono calcolate le equazioni di trasporto ai pesi e alle ascisse pesate nei due ambienti, e ai momenti di ordine 0, 1, 2 e 3 nei due ambienti, oltre alle equazioni relative al modello  $k-\varepsilon$  standard.

Tabella 4.7: Dettagli computazionali delle simulazioni

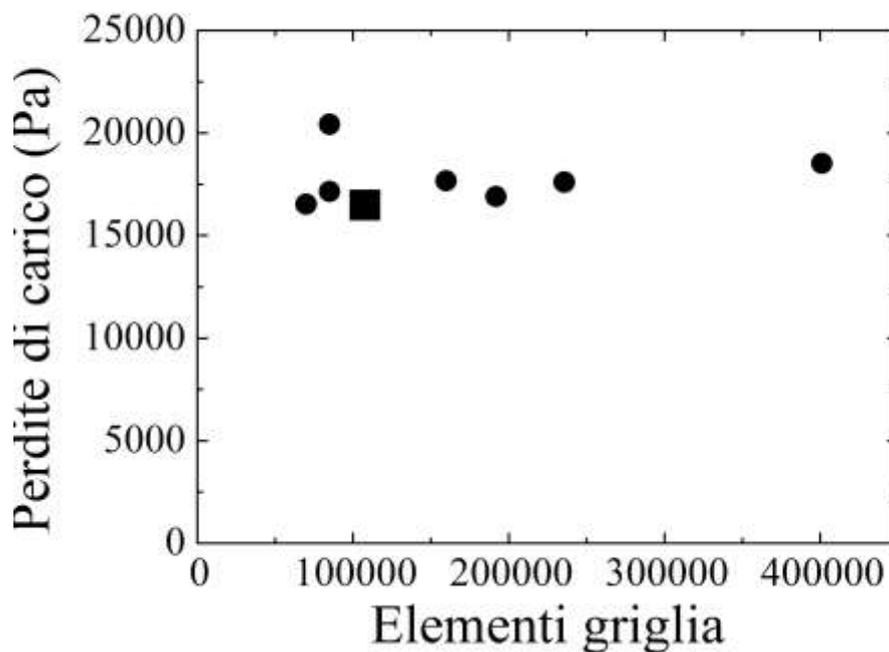
User define scalar	$p_1, p_1\zeta_1, p_2\zeta_2, m_1^{(0)}, m_1^{(1)}, m_1^{(2)}, m_1^{(3)}, m_2^{(0)}, m_2^{(1)}, m_2^{(2)}, m_2^{(3)}$
Tecnica di calcolo	First order Upwind
Algoritmo di calcolo	SIMPLE
Modello per la turbolenza	$k-\varepsilon$ standard, enhanced wall treatment
Metodo numerico	Gauss Siedel
Residui di convergenza	$10^{-6}$

## 5. RISULTATI

### 5.1 Selezione mesh

Al fine di scegliere la miglior griglia da utilizzare per discretizzare il miscelatore, sono state fatte numerose prove mantenendo fissa la portata in ingresso (120 mL/min) e valutando in che modo variano le perdite di carico in funzione del numero di celle. Si ottiene un andamento generale di incremento delle perdite di carico all'aumentare del numero di celle usato per discretizzare la griglia. Il trend continua fino ad arrivare ad un punto in cui infittire la mesh non produce un apprezzabile aumento delle perdite di carico calcolate dalla simulazione. Si può quindi considerare tale valore come risultato ottimale. Infatti utilizzare griglie con un maggior numero di elementi avrebbe l'unico effetto di appesantire il costo computazionale delle prove.

#### Vortex Mixer - VM



**Figura 5.1:** Perdite di carico in funzione degli elementi della griglia nel miscelatore Vortex Mixer. Con il simbolo quadrato è indicata la mesh scelta per svolgere le simulazioni.

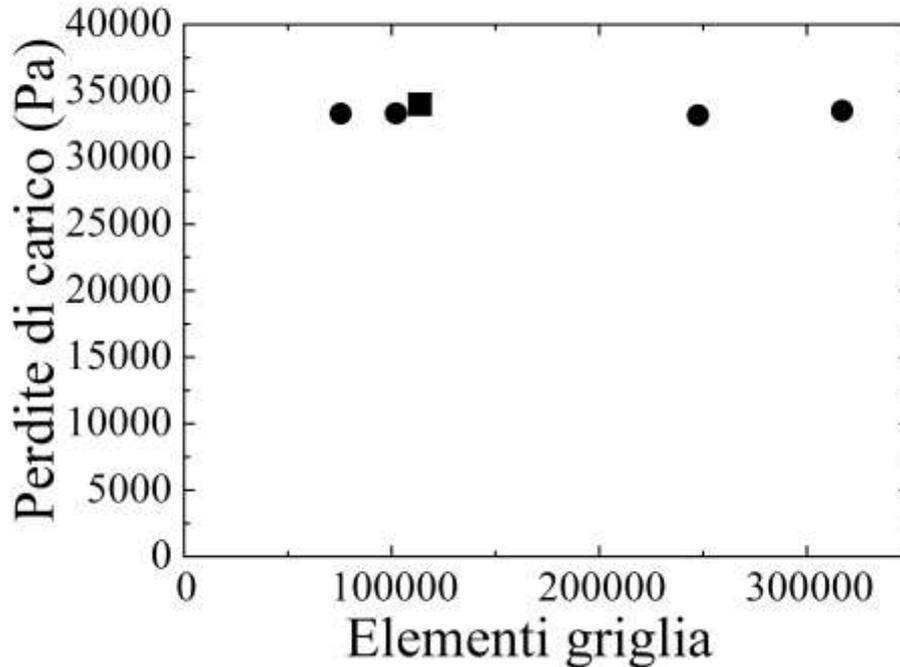
**Tabella 5.1:** Valori della figura 5.1

Elementi griglia	69905	84969	95887	107747	159736	191968	235775	401241
Perdite di carico (Pa)	16517	17145	20427	16474	17661	16902	17608	18519

Per quanto riguarda la formulazione della griglia nel Vortex mixer, sono state generate 8 griglie con un diverso numero di elementi costituenti. Come mostrato in figura 5.1, i valori delle perdite di carico, calcolate dal software, presentano valori molto simili tra loro. La scelta è quindi

ricaduta sulla griglia da 107747 elementi, che offre il giusto mix tra velocità di calcolo e precisione dei risultati.

### Multi Inlet Vortex Mixer - MIVM



**Figura 5.2:** Perdite di carico in funzione degli elementi della griglia nel miscelatore Multi Inlet Vortex Mixer. Con il simbolo quadrato è indicata la mesh scelta per svolgere le simulazioni.

**Tabella 5.2:** Valori della figura 5.2

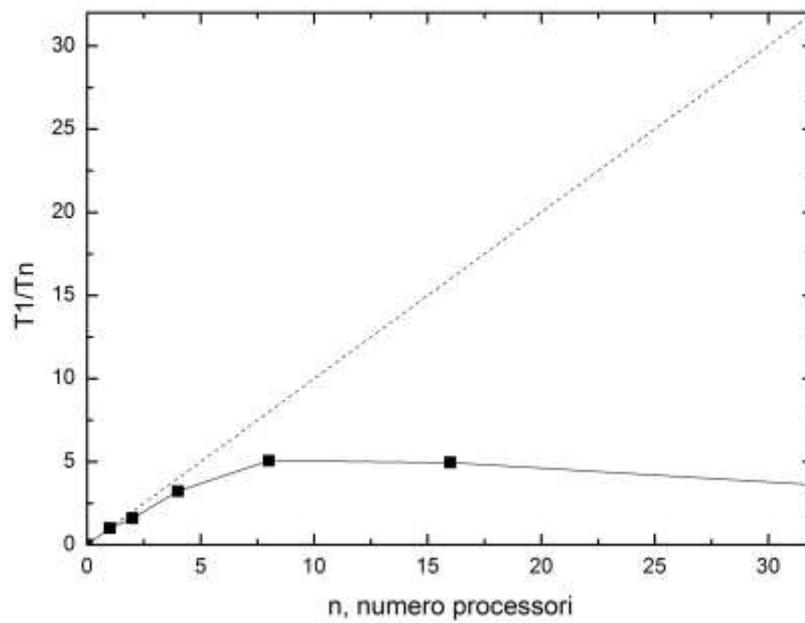
<b>Elementi cella</b>	247493	316922	113693	102157	75527
<b>Perdite di carico (Pa)</b>	33175	33512	33994	33312	33290

Analogamente a quanto espresso per il Vortex Mixer, per il Multi Inlet Vortex Mixer sono state simulate 5 diverse mesh, ottenendo risultati che non si discostano rilevantemente l'uno dall'altro. È stata quindi scelta la griglia composta da 113693 elementi.

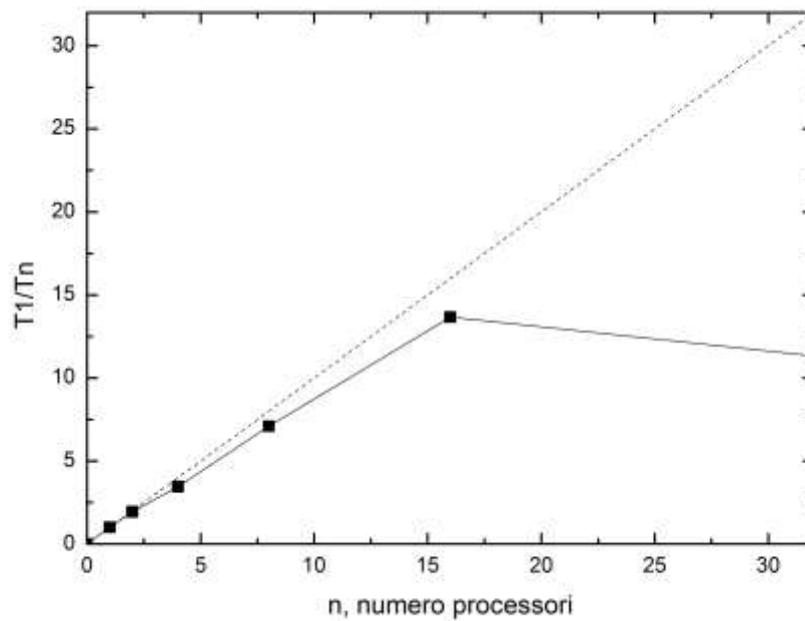
## 5.2 Parallelizzazione del processo

Al fine di minimizzare il tempo impiegato per ottenere una soluzione, è stato svolto uno studio sulle simulazioni al variare del numero di processori utilizzati. Misurando quindi il “wall time per iteration”, ossia il tempo necessario al calcolo di un'iterata, si sono ottenuti dei grafici con il numero di processori in ascissa e il wall time della simulazione, con un solo processore diviso per quello ottenuto con n processori, in ordinata.

Osservando i risultati ottenuti con il Confined Impinging Jets Mixer (fig.5.3) si è visto che il minor tempo di calcolo si ottiene quando una simulazione è lanciata su 8 processori e si è quindi scelto di usare questo numero di processori durante il lavoro.



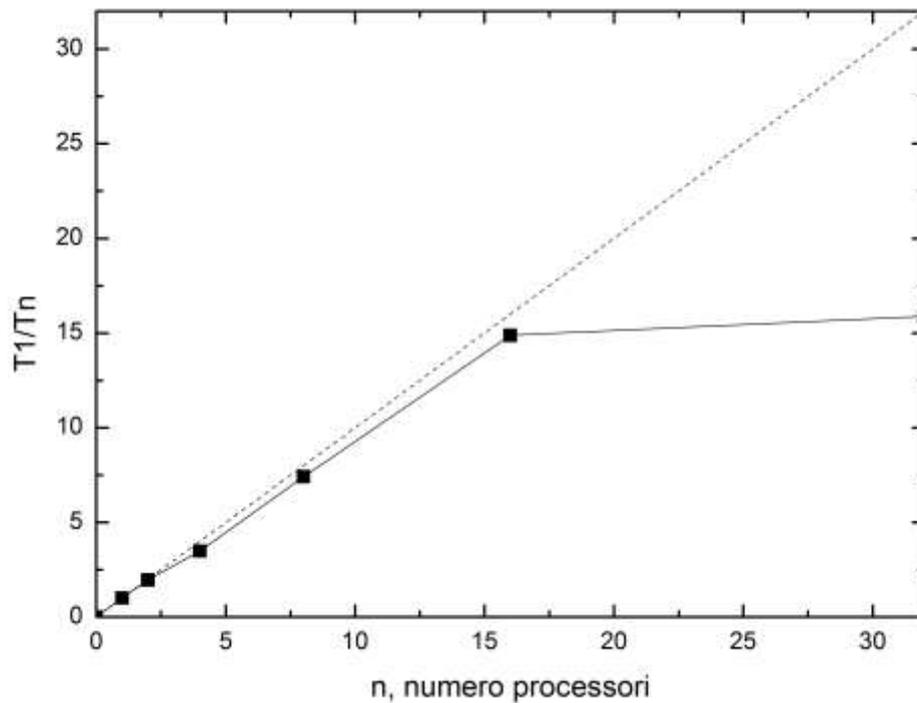
**Figura 5.3:** Ottimizzazione del numero processori nel CIJM. In ascissa è rappresentato il numero di processori utilizzati ( $n$ ), in ordinata il wall time della simulazione con un solo processore diviso per quello ottenuto con  $n$  processori.



**Figura 5.4:** Ottimizzazione del numero processori nel MIVM. In ascissa è rappresentato il numero di processori utilizzati ( $n$ ), in ordinata il wall time della simulazione con un solo processore diviso per quello ottenuto con  $n$  processori.

Dai risultati ottenuti per il Multi Inlet Vortex Mixer (fig 5.4) risulta che il minor tempo di calcolo si ottiene quando una simulazione è lanciata su 16 processori. Nonostante ciò si è scelto di lavorare con una parallelizzazione a 8 processori a causa della limitata potenza di calcolo a disposizione.

Un discorso analogo si applica al Vortex Mixer (fig. 5.5): seppur si ottengono miglior risultati con 32 e 16 processori, si è scelto di usarne solo 8 per una limitata disponibilità di calcolo.



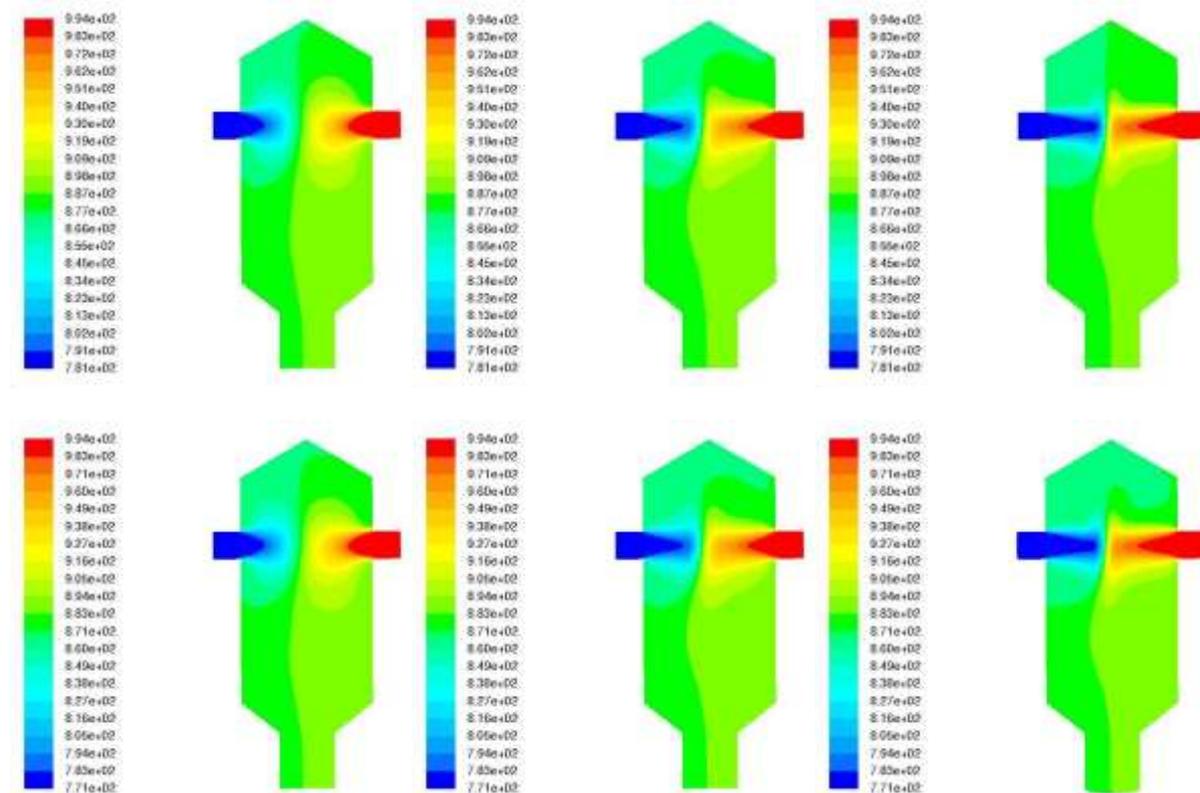
**Figura 5.5:** Ottimizzazione del numero processori nel VM. In ascissa è rappresentato il numero di processori utilizzati (n), in ordinata il wall time della simulazione con un solo processore diviso per quello ottenuto con n processori.

### 5.3 Confined Impinging Jets Mixer - CIJM

In questo paragrafo sono esposti i profili delle proprietà del Confined Impinging Jets Mixer: densità, velocità, energia cinetica turbolenta ( $k$ ), velocità di dissipazione dell'energia ( $\epsilon$ ), Numero di Reynolds turbolento, grado di miscelazione e varianza del grado di miscelazione. Inoltre vengono mostrati anche i profili dei momenti della CMD di ordine 0, 1, 2 e 3 e il raggio di giro. La vista delle immagini mostrate è quella della sezione al livello del piano di simmetria del miscelatore, con l'ingresso del solvente a sinistra e dell'anti-solvente a destra.

È stato scelto di riportare i profili di sole 3 delle 7 portate simulate (20, 60 e 120 mL/min), confrontando ciò che si osserva al variare del solvente utilizzato (acetone e acetonitrile).

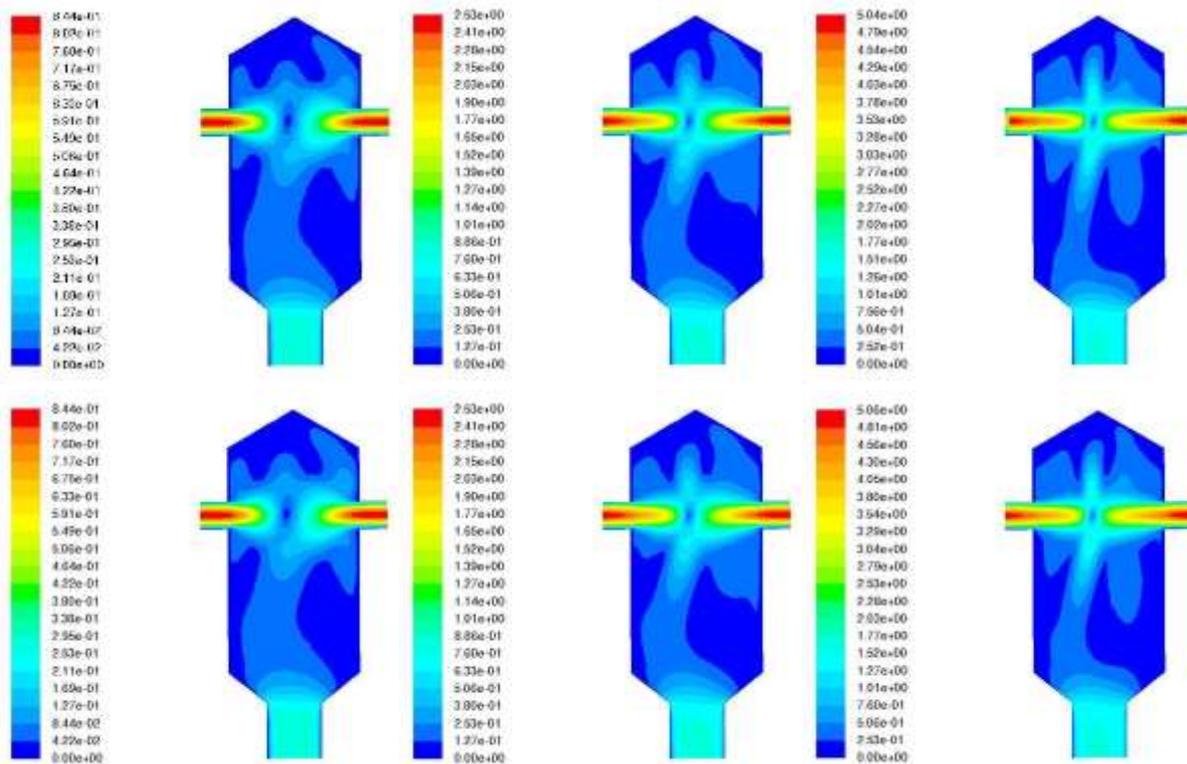
#### Densità



**Figura 5.6:** Profili di densità nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 20, 60, 120 mL/min

Dalla figura (5.6) si notano le densità dei liquidi in ingresso, solvente a sinistra e anti-solvente a destra. I profili a diverso solvente e a diversa portata non evidenziano grandi differenze. L'unica peculiarità degna di nota è il valore della densità del solvente, ossia  $781 \text{ kg/m}^3$  per quanto riguarda l'acetone e  $772 \text{ kg/m}^3$  per l'acetonitrile. Tali valori, miscelati con la corrente d'acqua a densità  $994 \text{ kg/m}^3$ , fanno sì che all'interno del miscelatore e in uscita le densità assumano rispettivamente i valori di  $887 \text{ kg/m}^3$  e di  $883 \text{ kg/m}^3$ .

## Velocità



**Figura 5.7:** Profili di velocità nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 20, 60, 120 mL/min

La figura (5.7) sottolinea le differenze di velocità che si generano al variare della portata in ingresso. Oltre al prevedibile risultato di ottenere una velocità più elevata ad alte portate, si nota che il flusso dopo l'impatto non rimane perfettamente allineato all'asse del reattore, ma si sposta verso sinistra. Questo comportamento è dovuto al fatto che la corrente d'acqua, avendo una densità maggiore, ha anche un'inerzia maggiore e quindi fa sì che il getto in uscita si avvicini all'ingresso del solvente.

### Energia cinetica turbolenta ( $k$ )

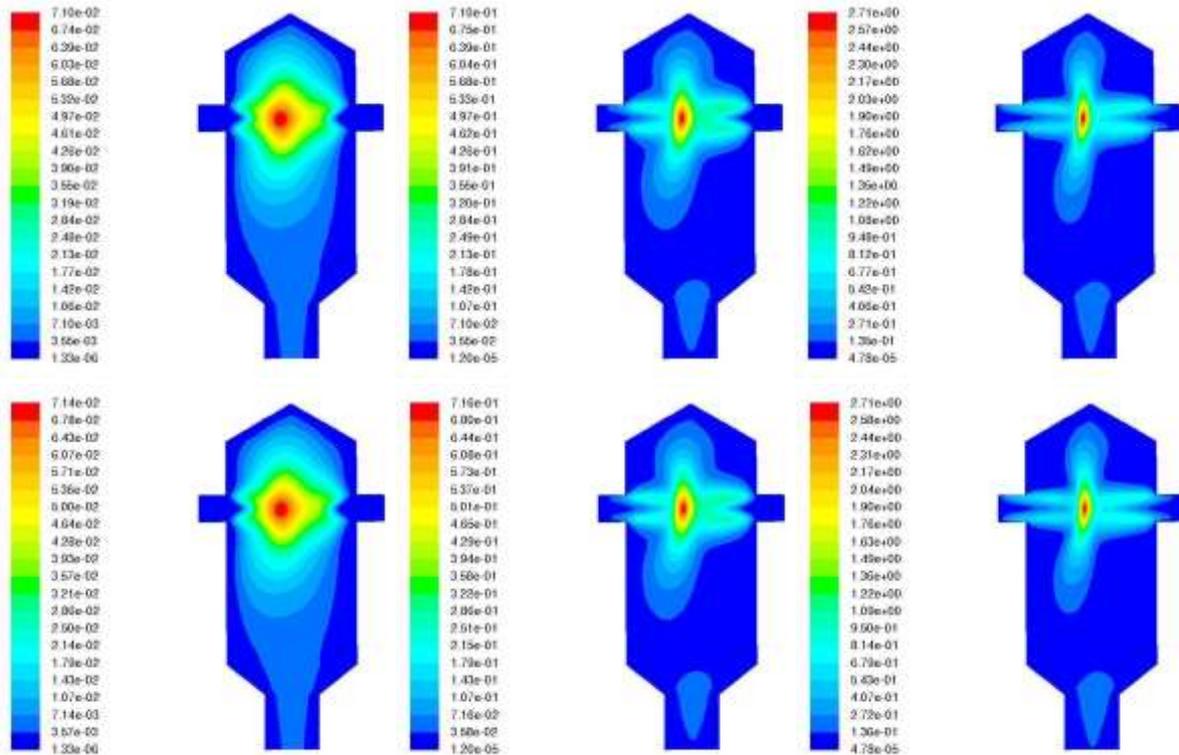


Figura 5.8: Profili dell'energia cinetica turbolenta nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 20, 60, 120 mL/min

### Velocità di dissipazione dell'energia ( $\epsilon$ )

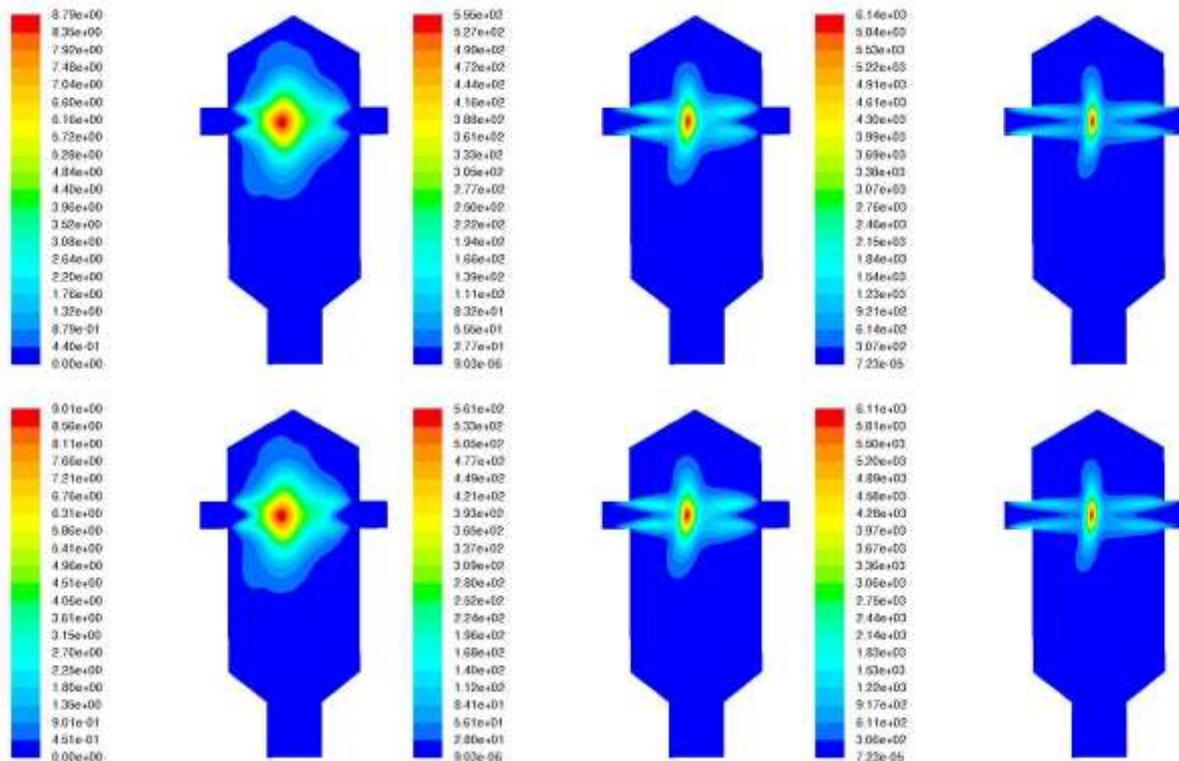
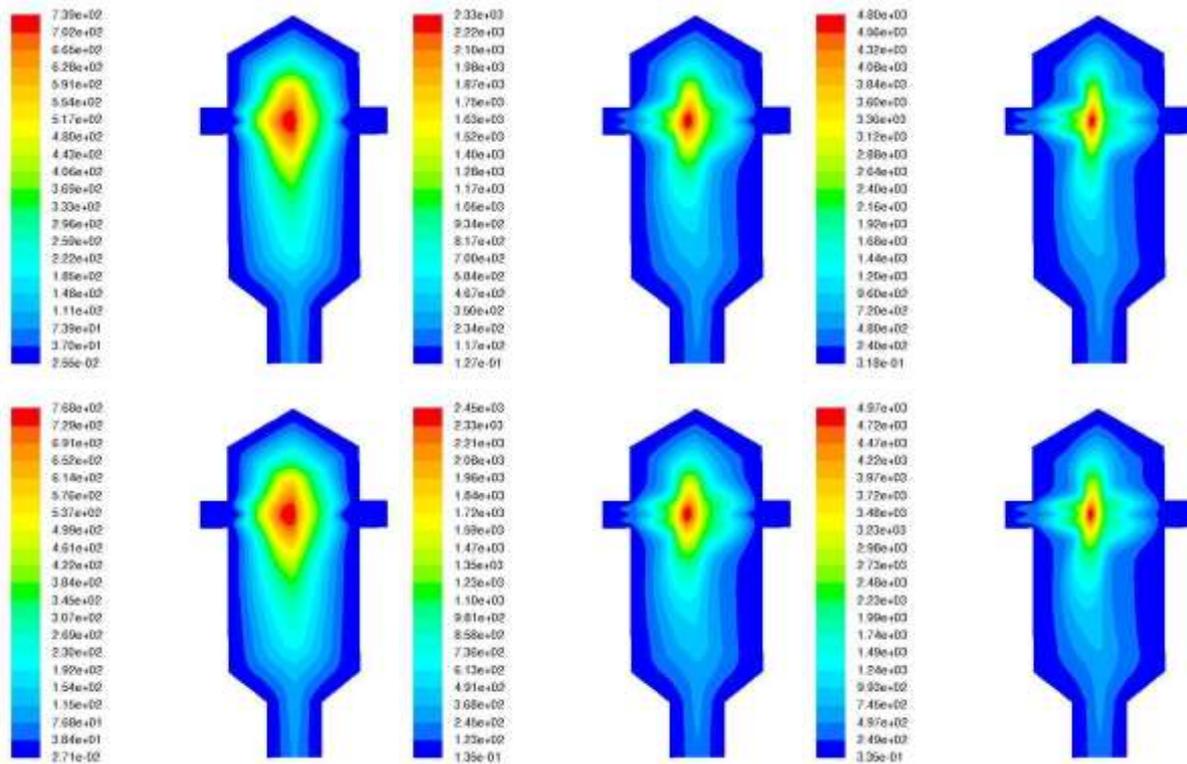


Figura 5.9: Profili della velocità di dissipazione dell'energia nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 20, 60, 120 mL/min

## Numero di Reynolds turbolento ( $Re$ )



**Figura 5.10:** Profili del numero di Reynolds turbolento ( $Re$ ) nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 mL/min

Le figure (5.8), (5.9) e (5.10) mostrano le proprietà turbolente del sistema. Se da un lato il solvente utilizzato non fa variare tali proprietà, dall'altro la portata in ingresso influenza notevolmente il sistema. Si nota come ad alte portate le variazioni siano limitate alla zona in prossimità dell'impatto dei due getti, ottenendo quindi una maggior omogeneità nel resto del miscelatore.

Un valore di particolare interesse è la velocità di dissipazione dell'energia turbolenta,  $\varepsilon$ . Questa grandezza influenza il kernel d'aggregazione turbolento (eq. 2.43) e di conseguenza il raggio di giro degli aggregati molecolari. Osservando la figura (5.9) si nota che il valore di  $\varepsilon$  varia di circa 700 volte tra la portata di 20 mL/min e la portata di 120 mL/min. Tale divario genera quindi un maggior incremento del raggio di giro come verrà discusso nel paragrafo (5.6).

## Grado di miscelazione

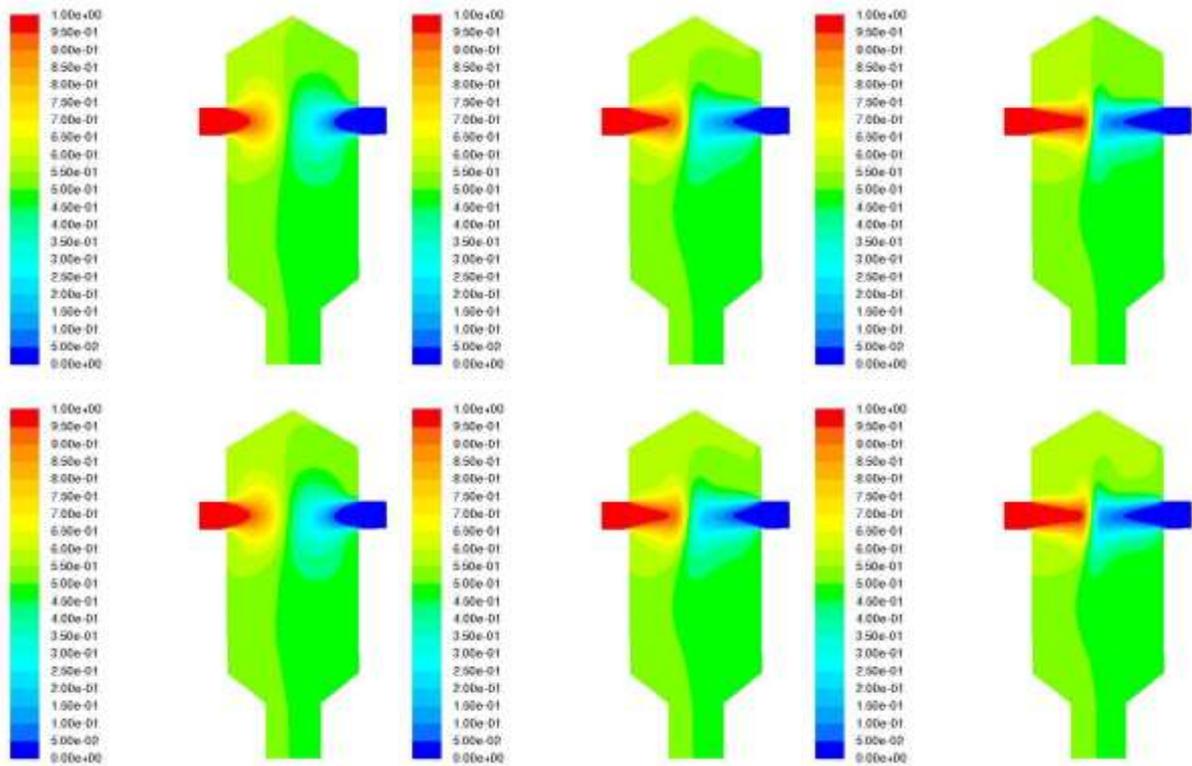


Figura 5.11: Profili del grado di miscelazione nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 20, 60, 120 mL/min.

## Varianza del grado di miscelazione

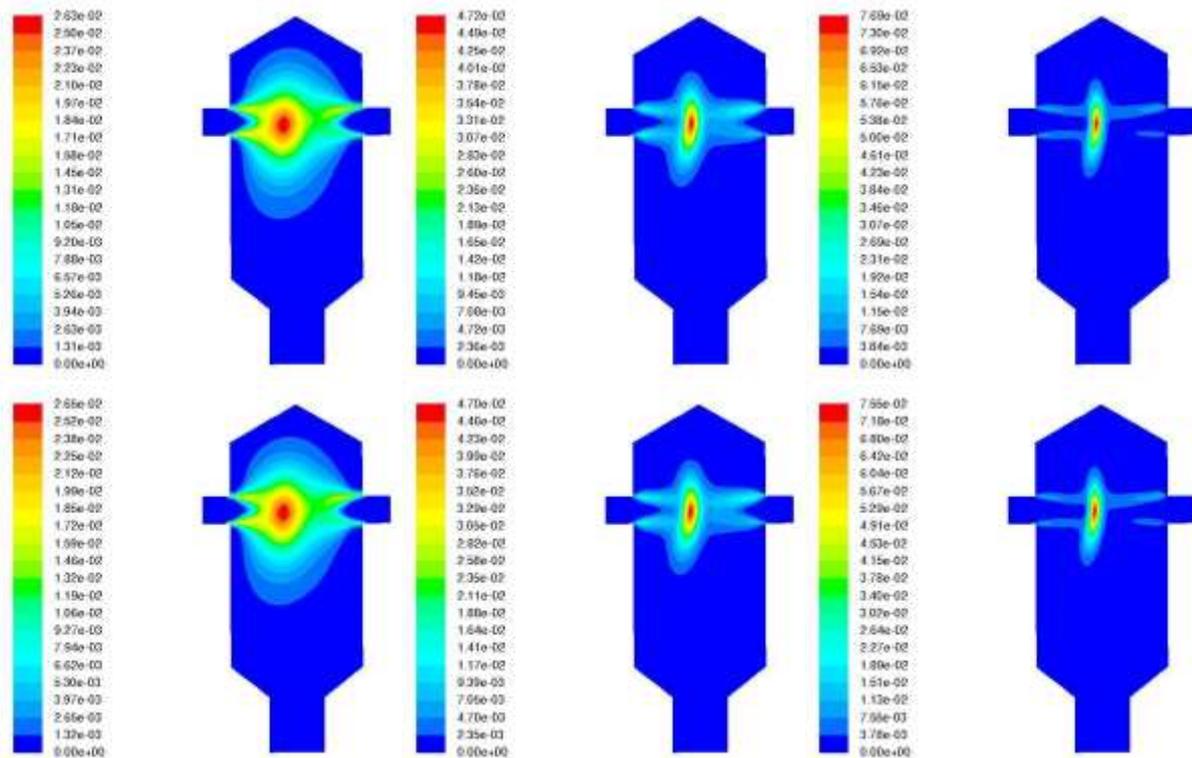


Figura 5.12: Profili della varianza nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 20, 60, 120 mL/min.

La figura (5.11) mostra il grado di miscelazione volumetrico in funzione del solvente utilizzato e della portata. Dato che il rapporto tra le portate di solvente e anti-solvente in ingresso è unitario, la frazione di miscelazione in uscita risulta uguale a 0.5. Si può notare l'effetto della densità sul grado di miscelazione: nella zona vicino all'impatto dei due getti, specialmente a basse portate, il profilo mostra come la corrente d'acqua scenda rispetto all'asse d'alimentazione mentre quella di solvente salga verso la cima del reattore.

È inoltre possibile calcolare la frazione di miscelazione in massa,  $\xi$ , utilizzando le densità di acetone (781 kg/m<sup>3</sup>) e acqua (994 kg/m<sup>3</sup>):

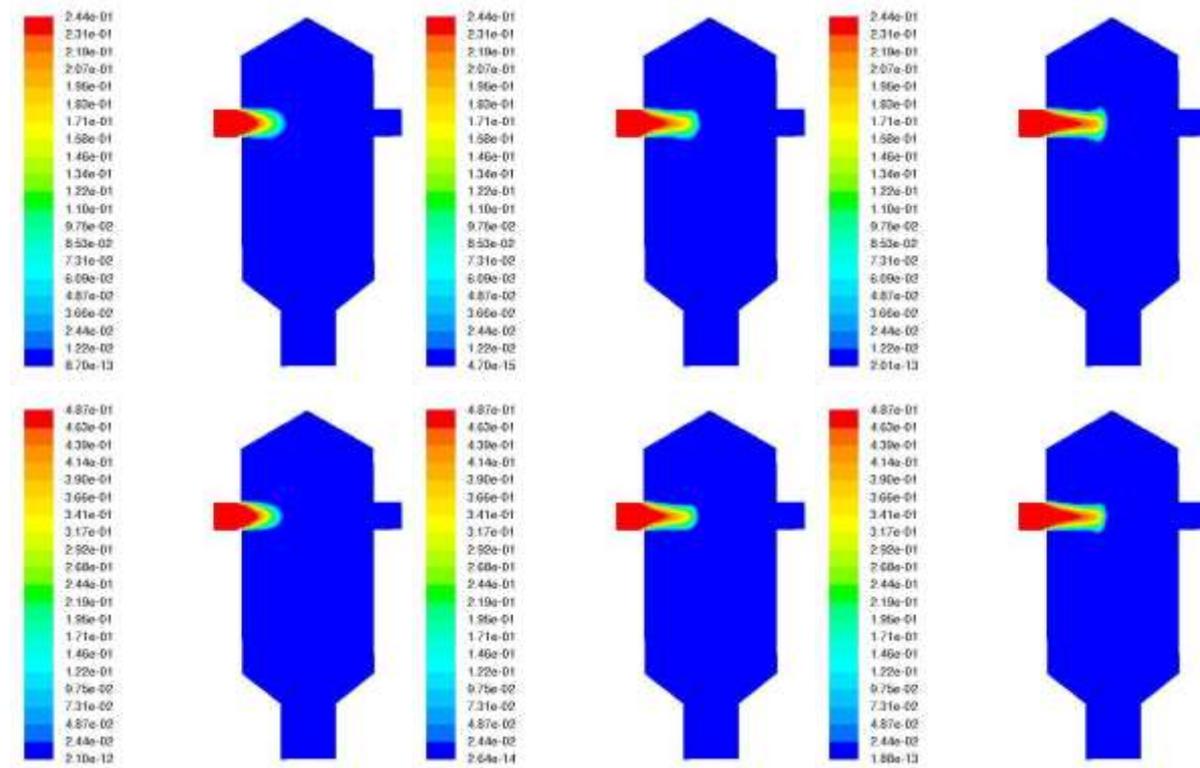
$$\xi = \frac{781}{781 + 994} = 0.44, \quad (5.1)$$

E quella dell'acetonitrile (772 kg/m<sup>3</sup>):

$$\xi = \frac{772}{772 + 994} = 0.437, \quad (5.2)$$

La figura (5.12) mostra la varianza del grado di miscelazione in massa,  $\langle \xi'^2 \rangle$ , in funzione del solvente utilizzato e della portata. Si nota come all'aumentare della portata in ingresso la varianza sia sempre più confinata in prossimità del piano d'interferenza e quindi il sistema sia maggiormente micromiscelato. In questo modo in molti più punti del miscelatore possono verificarsi le condizioni necessarie a far avvenire la nanoprecipitazione, ottenendo un numero maggiore di cluster, ma di dimensioni minori, come mostrato più avanti nel paragrafo (5.6).

### Momenti della CMD



**Figura 5.13:** Profili del momento di ordine 0 nel CIJM della miscela di acqua-acetone a concentrazione di PCL in ingresso di 3 (in alto) e di 6 (in basso) alle portate (da sinistra a destra) di 20, 60, 120 mL/min.

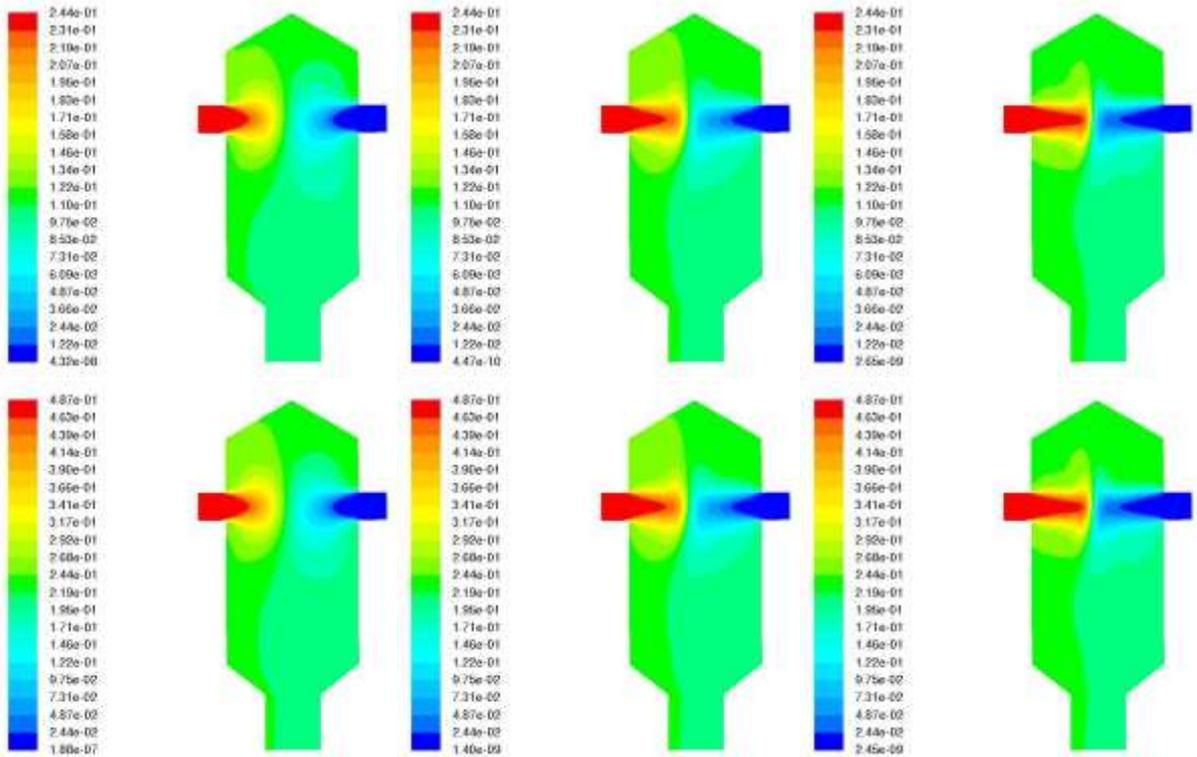


Figura 5.14: Profili del momento di ordine 1 nel CIJM della miscela di acqua-acetone a concentrazione di PCL in ingresso di 3 (in alto) e di 6 (in basso) alle portate (da sinistra a destra) di 20, 60, 120 mL/min.

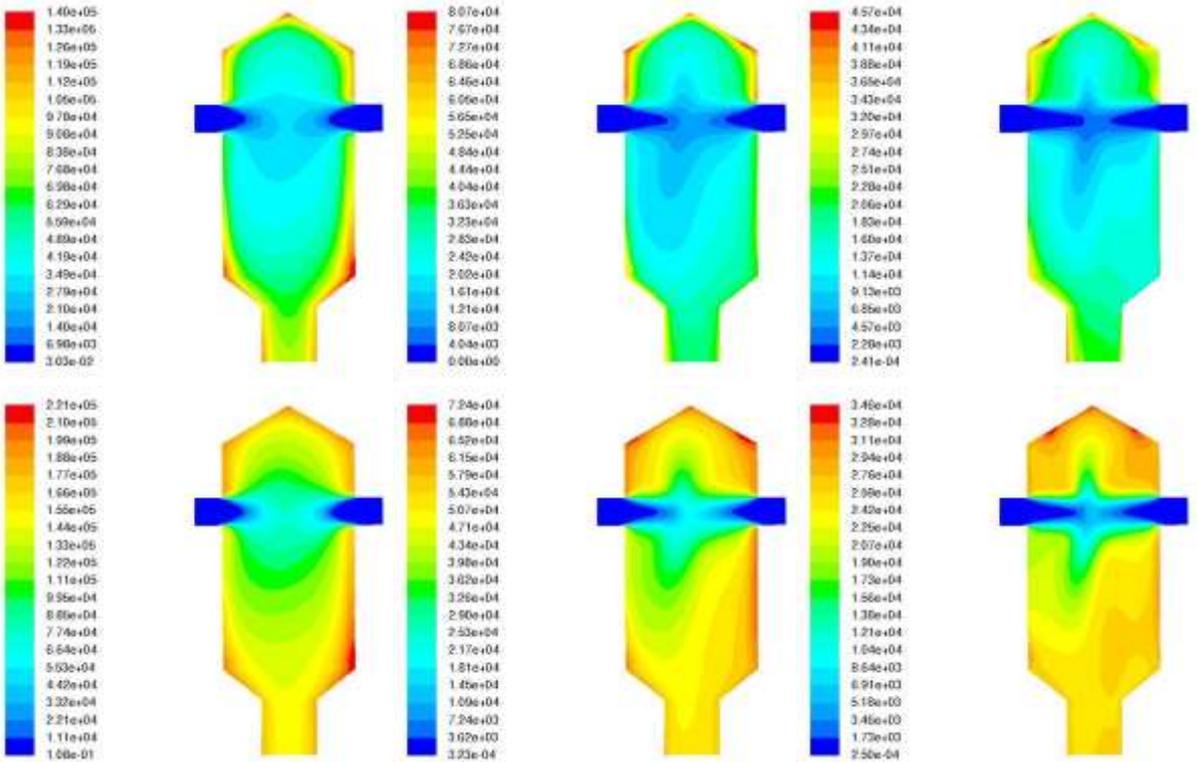
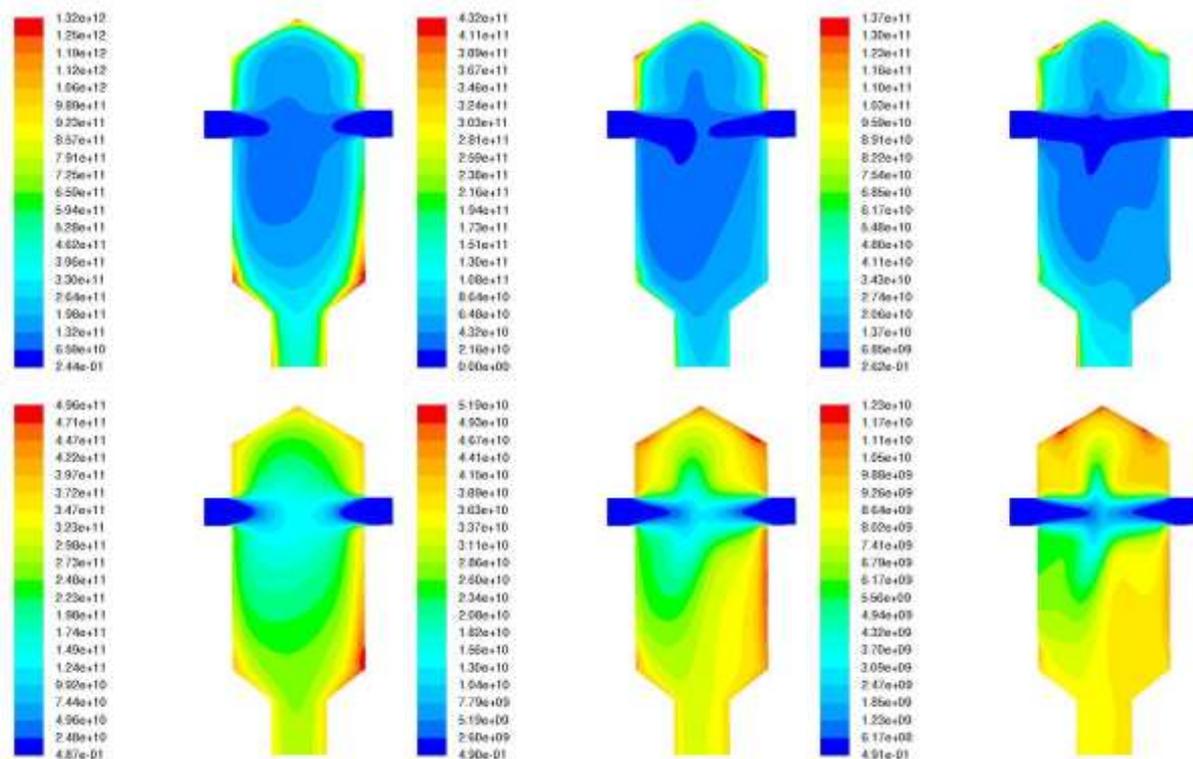


Figura 5.15: Profili del momento di ordine 2 nel CIJM della miscela di acqua-acetone a concentrazione di PCL in ingresso di 3 (in alto) e di 6 (in basso) alle portate (da sinistra a destra) di 20, 60, 120 mL/min



**Figura 5.16:** Profili del momento di ordine 4 nel CIJM della miscela di acqua-acetone a concentrazione di PCL in ingresso di 3 (in alto) e di 6 (in basso) alle portate (da sinistra a destra) di 20, 60, 120 mL/min

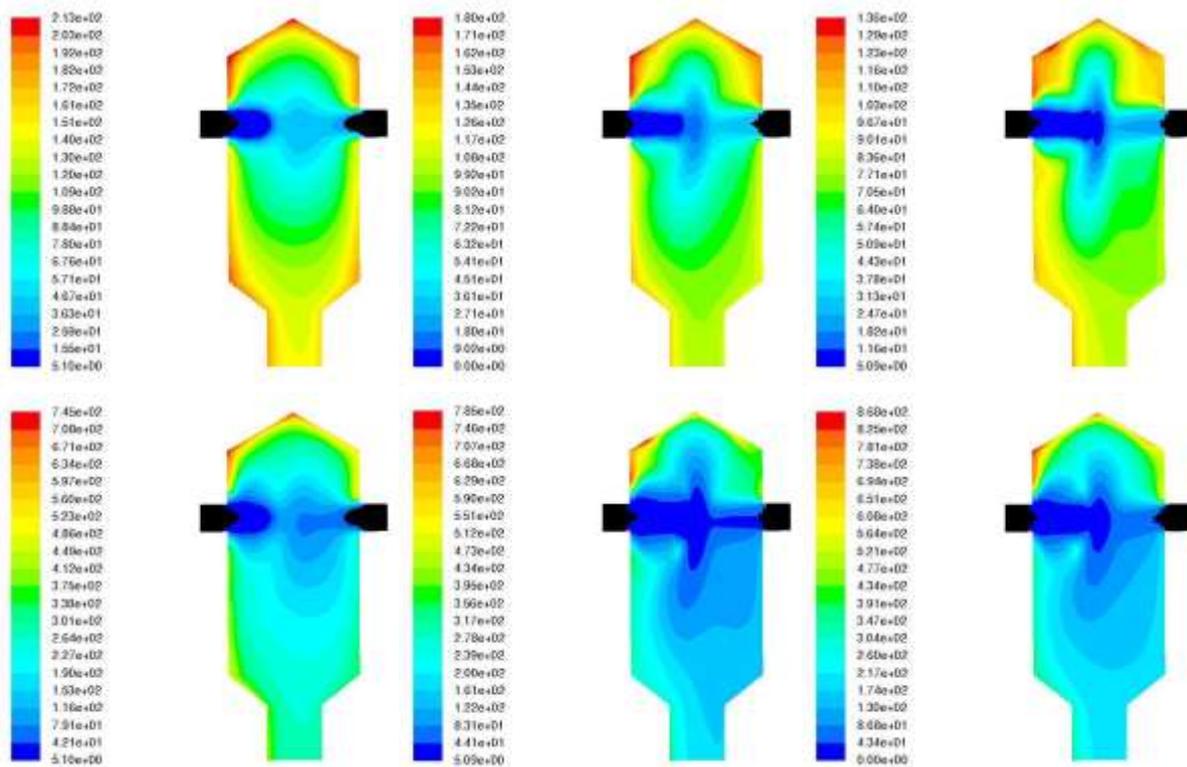
Le figure da (5.13) a (5.16) mostrano i profili dei momenti della CMD per il sistema acetone-acqua a due concentrazioni in ingresso differenti, ossia 3 e 6 mg/mL. Per quanto riguarda il momento di ordine 0, i profili sono tutti simili tra loro, con alti valori solo in prossimità dell'ingresso del solvente, ossia dove il polimero non è ancora miscelato con l'anti-solvente.

Anche i profili del momento di ordine 1 non presentano grandi differenze tra loro. Essendo questo valore legato alla concentrazione del polimero all'interno del miscelatore, una volta miscelate le due correnti entranti si giunge per ogni portata allo stesso valore. Si possono invece apprezzare differenze al variare della concentrazione in ingresso con i valori del momento di ordine 1 doppi nel caso in cui la concentrazione di PCL in ingresso è di 6 mg/mL rispetto a quella a 3 mg/mL.

A differenza del momento di ordine 1, i momenti di ordine 2 e 3 risentono della portata in ingresso, come mostrato nelle figure (5.15) e (5.16). Si nota inoltre come in prossimità delle pareti tali grandezze assumano valori superiori rispetto alla zona di impatto.

Si nota inoltre un'asimmetria tra solvente e anti-solvente, analogamente a quanto succede con i profili di velocità.

## Raggio di giro



**Figura 5.17:** Profili del raggio di giro nel CIJM della miscela di acqua-acetone (in alto) e di acqua-acetonitrile (in basso) alle portate di 20, 60, 120 mL/min

La figura (5.17) mostra i profili del raggio di giro per quanto riguarda il sistema acetone-acqua al variare della portata e della concentrazione di polimero in ingresso. Si nota come all'aumentare della concentrazione e al diminuire della portata il raggio di giro aumenti, in accordo con i dati esposti nel paragrafo (5.6). Si può inoltre vedere come nelle zone in prossimità della parete, ossia quelle in cui il liquido ristagna, il raggio di giro assuma valori maggiori. La spiegazione di tale fenomeno è che gli aggregati presenti in queste zone hanno più tempo a disposizione per poter aggregare e quindi aumentare le loro dimensioni.

## 5.4 Multi Inlet Vortex Mixer - MIVM

In questo paragrafo viene posta l'attenzione sul Multi Inlet Vortex Mixer, comparando le tre tipologie di alimentazione. La prima prevede due correnti di solvente alimentate in ingressi successivi, con l'anti-solvente che entra dai due rimanenti. Vista la successione di correnti in entrata tale disposizione viene indicata con la sigla SSWW. Se invece i due ingressi del solvente avvengono tramite i condotti opposti, risultando quindi alternati all'anti-solvente, viene utilizzata la sigla SWSW. Infine l'ultima tipologia di alimentazione prevede un solo ingresso di solvente a fronte di tre ingressi di anti-solvente. In questo caso l'abbreviazione utilizzata sarà SWWW.

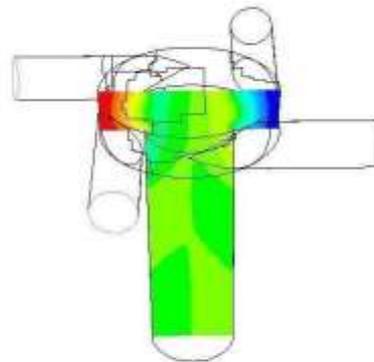
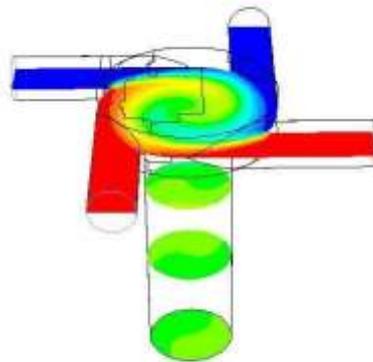
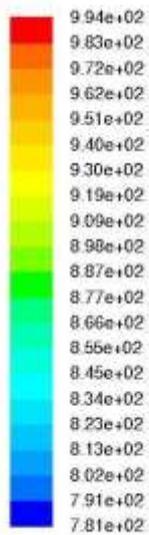
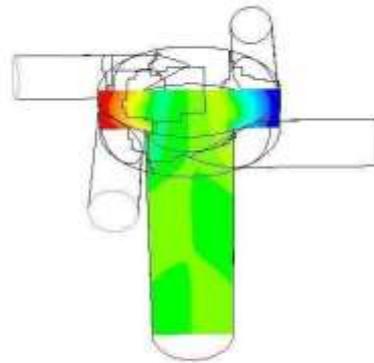
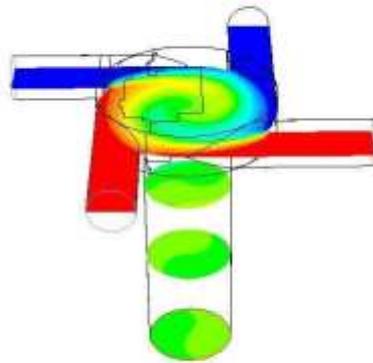
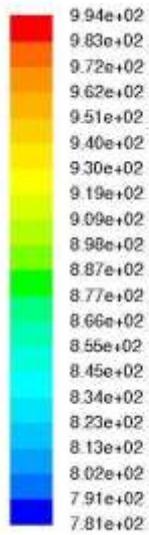
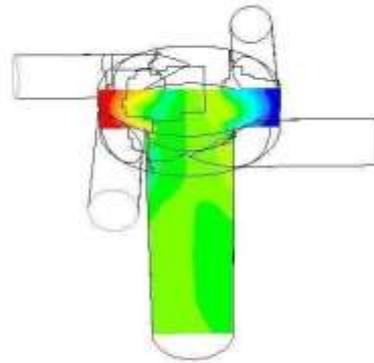
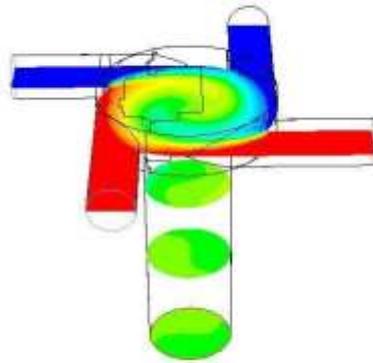
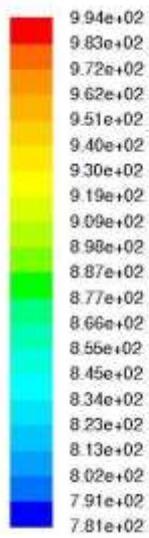
Come fatto nel paragrafo precedente per il Confined Impinging Jets Mixer, anche per il Multi Inlet Vortex Mixer vengono analizzate prima le proprietà del campo di moto e successivamente i profili dei momenti della CMD di ordine 0, 1, 2 e 3 e il raggio di giro.

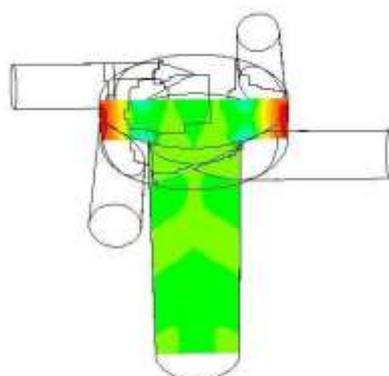
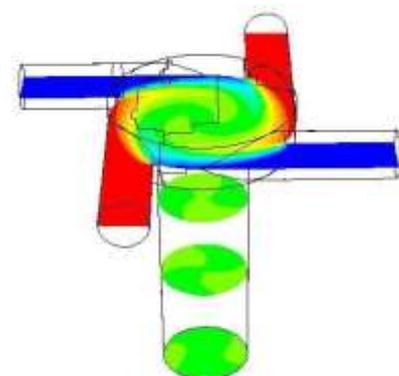
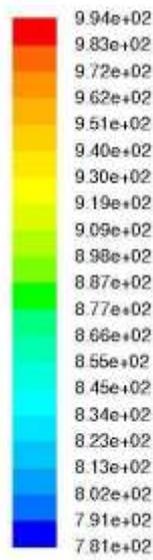
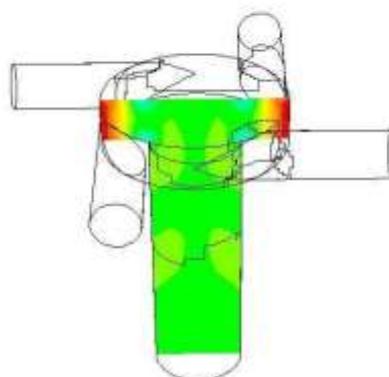
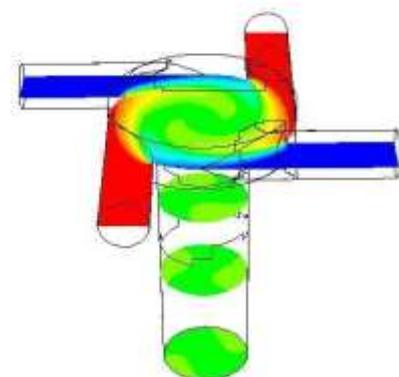
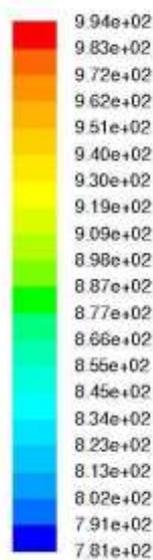
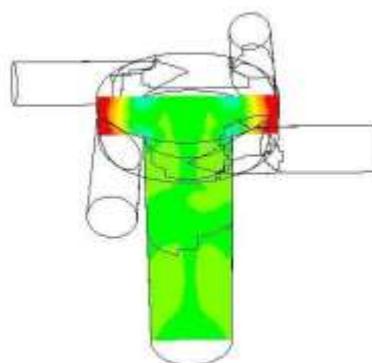
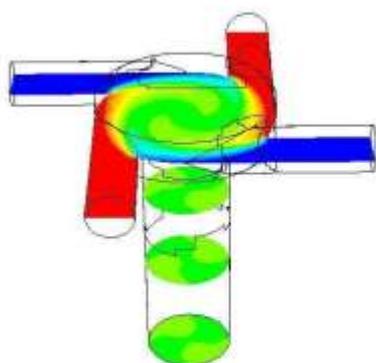
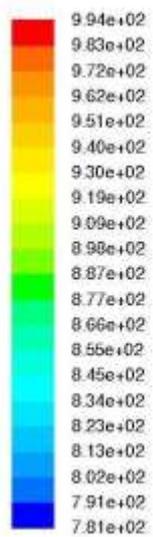
La vista delle immagini mostrate è composta da due parti. La parte a sinistra mostra quattro piani orizzontali quindi perpendicolari all'asse z, ossia quello del cilindro che costituisce la camera a vortice e del condotto di uscita. Questa scelta permette di apprezzare come variano le proprietà allontanandosi dall'asse. Tali sezioni sono poste a metà della camera di miscelazione, allo sbocco del condotto di uscita e a due valori intermedi tra esse. La parte a destra invece taglia verticalmente tutto il miscelatore permettendo di valutare il comportamento dei profili al variare della quota.

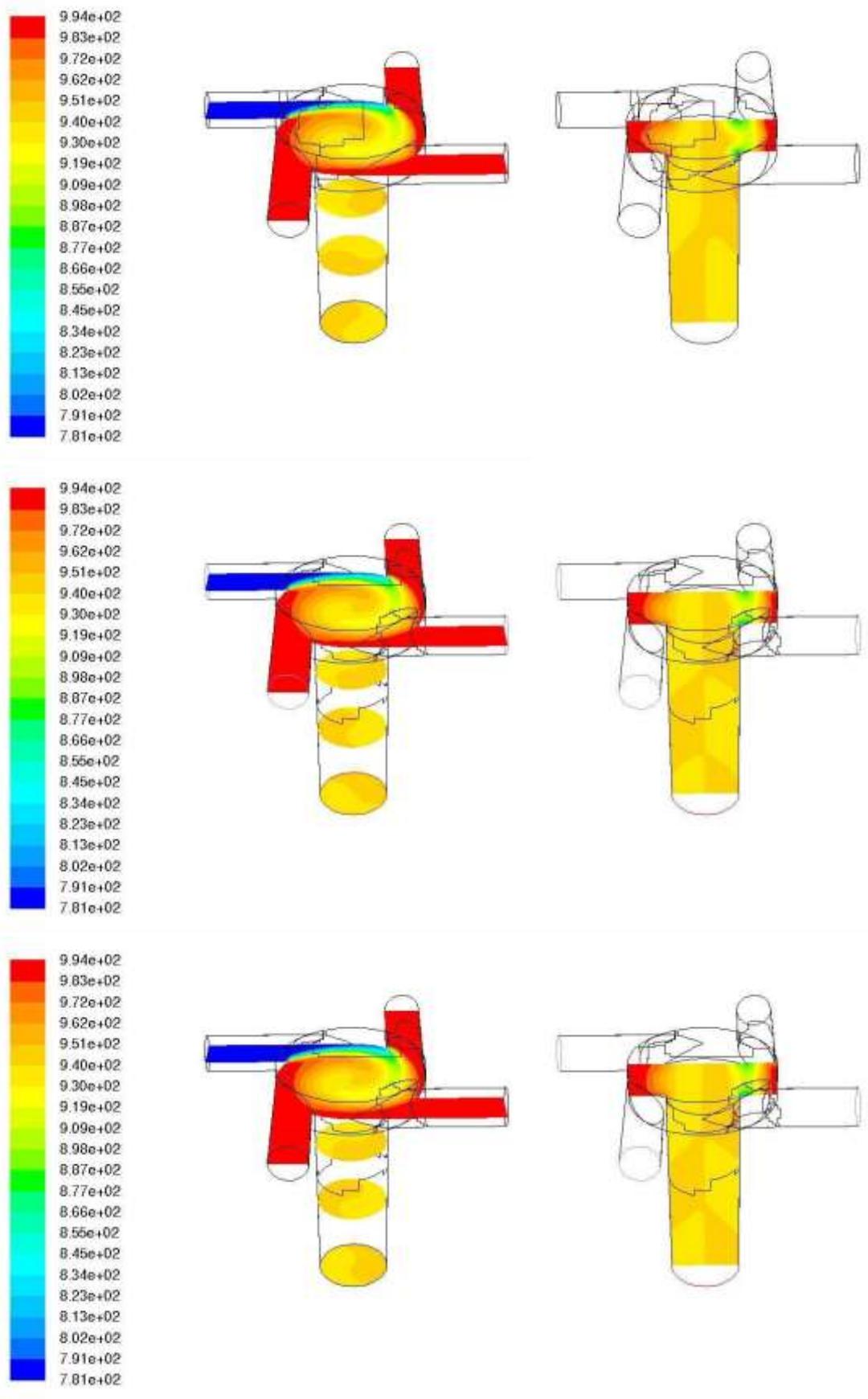
Anche in questo caso è stato scelto di riportare i profili di sole 3 delle 7 portate simulate (20, 60 e 120 mL/min), confrontando però le diverse tipologie di alimentazione (SSWW, SWSW e SWWW).

Per quanto riguarda la scelta del solvente, in queste simulazioni è stato utilizzato solo acetone.

# Densità







**Figura 5.18:** Profili di densità nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

La figura (5.18) mostra i profili di densità al variare della tipologia di alimentazione e di portata in ingresso. Il primo risultato che si nota è la stretta similitudine che c'è tra le configurazioni SWSW e SSWW. In entrambi i casi infatti la densità della miscela ottenuta è la stessa,  $887 \text{ kg/m}^3$ , ossia lo stesso valore che si ottiene con il Confined Impinging Jets Mixer. Netamente diversa è la situazione della configurazione SWWW. In questo il rapporto delle portate in ingresso non è più 1:1 ma diventa 1:3 e quindi la densità della miscela ottenuta è  $940 \text{ kg/m}^3$ , valore più vicino alla densità dell'acqua,  $994 \text{ kg/m}^3$ , piuttosto che a quello dell'acetone,  $781 \text{ kg/m}^3$ .

Per quanto riguarda il confronto tra le varie portate, come facilmente prevedibile si può notare come questo parametro non vada ad influire sui profili di densità.

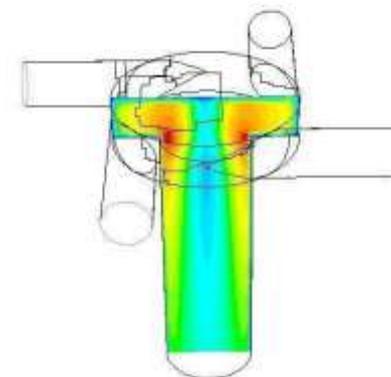
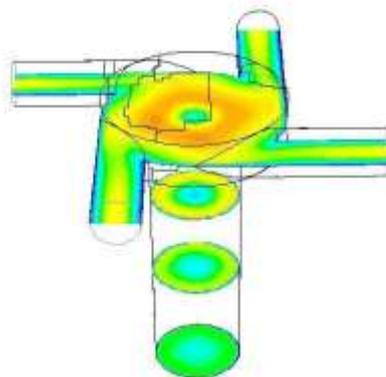
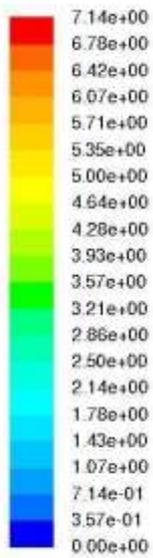
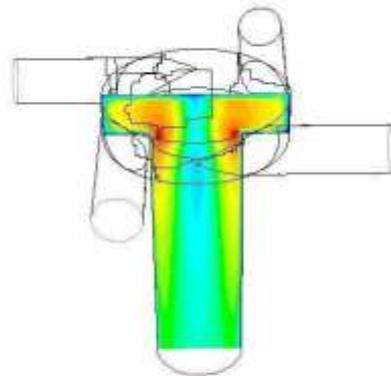
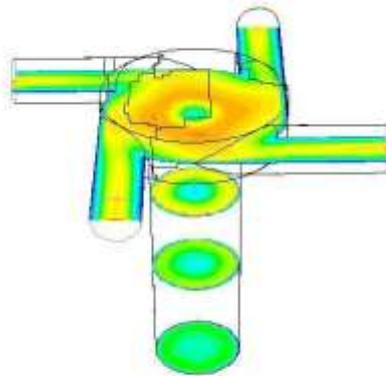
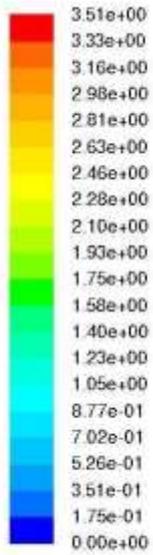
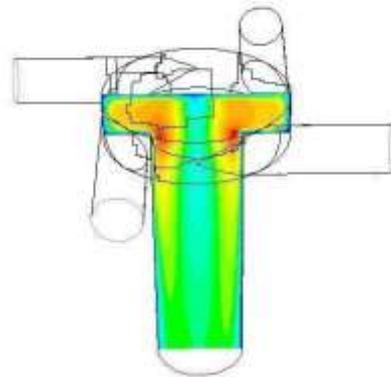
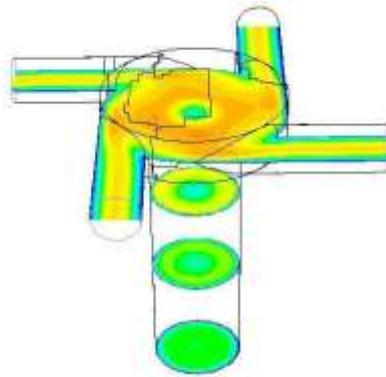
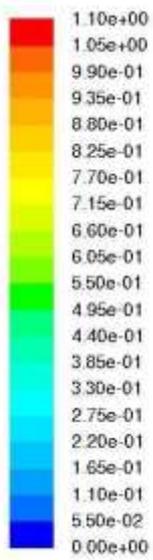
La figura (5.19) rappresenta invece i profili di velocità densità al variare della tipologia di alimentazione e di portata in ingresso. Si può notare come al variare della portata la velocità all'interno del miscelatore cambi, anche se i profili rimangono simili tra loro.

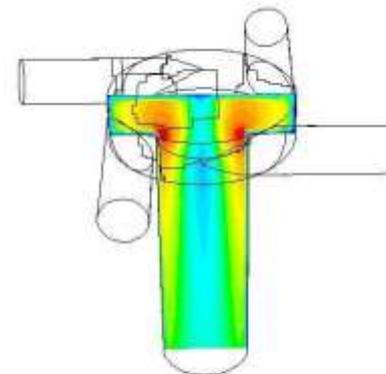
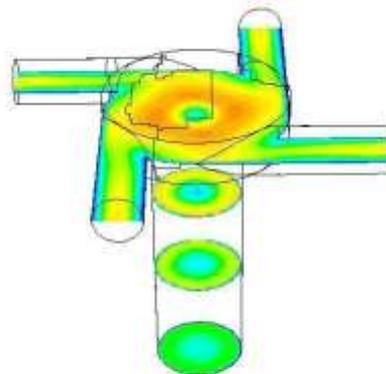
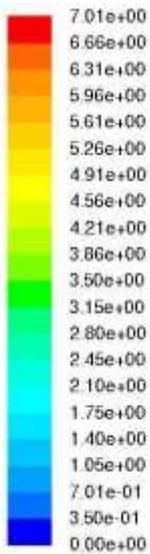
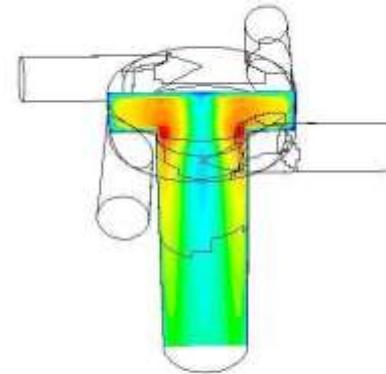
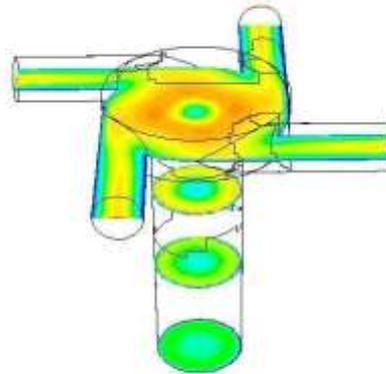
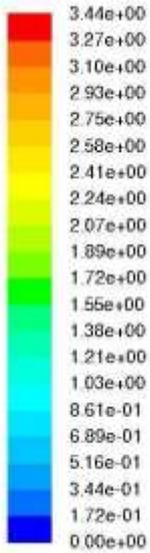
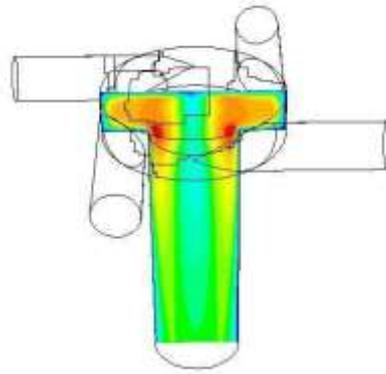
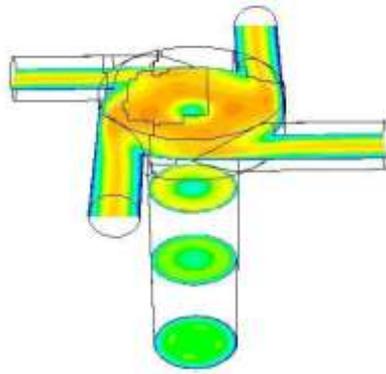
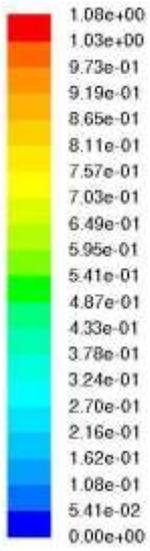
Dalle immagini della sezione trasversale del miscelatore (a destra) si nota come la velocità assuma il valore maggiore in corrispondenza dell'unione della camera del vortice con l'imbocco del tubo d'uscita.

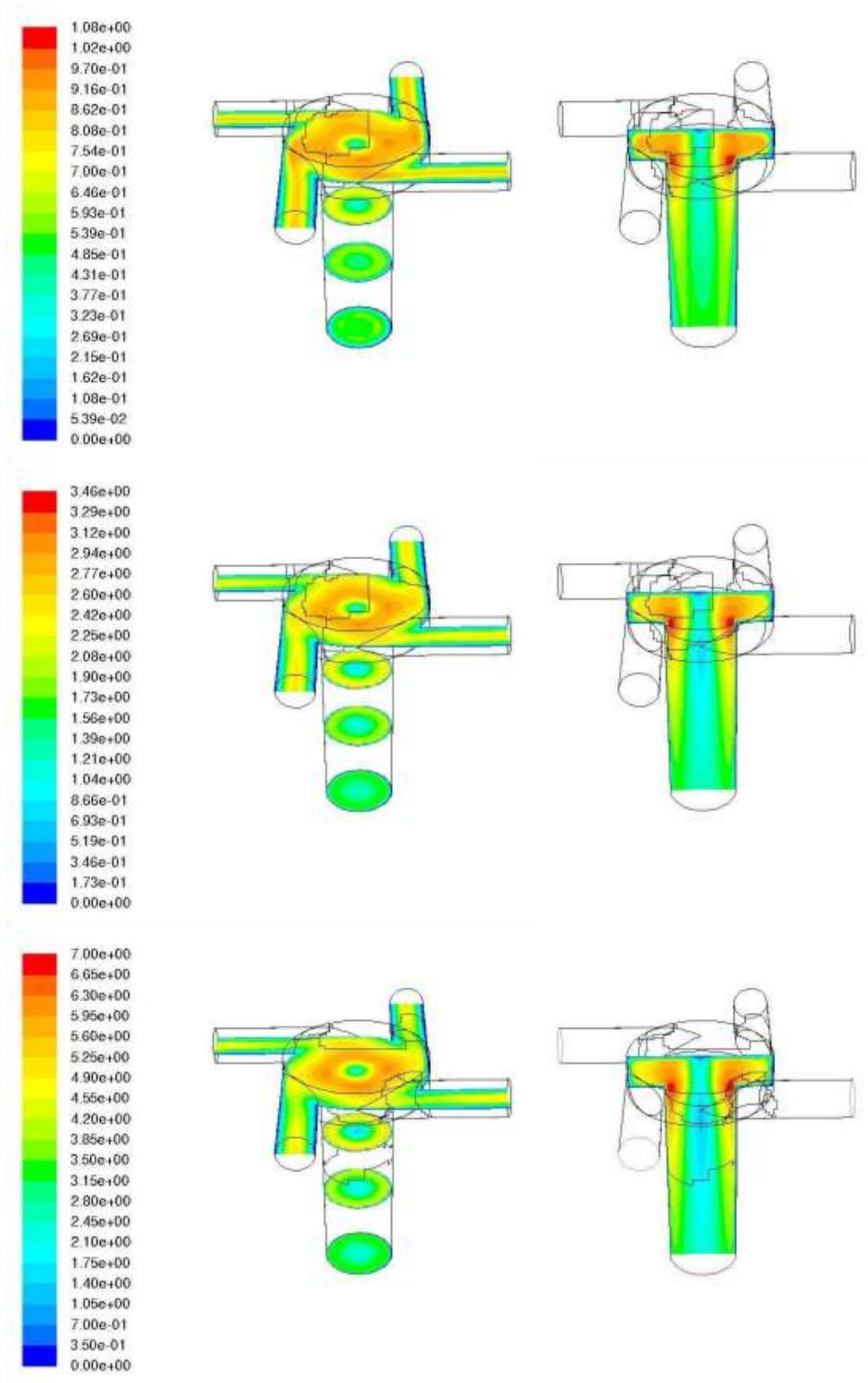
Le figure (5.20), (5.21) e (5.22) mostrano la turbolenza del sistema. In questo caso si vede come la diversa configurazione dell'alimentazione non generi differenze rilevanti. Si nota come i valori più alti di  $k$  vengano assunti nei punti di velocità massima, ossia in corrispondenza dell'imbocco del tubo d'uscita. Poi, man mano che ci si allontana dalla camera, l'energia cinetica turbolenta ( $k$ ) e la velocità diminuiscono. Inoltre dai valori numerici di  $k$  si può vedere come essa sia legata alla velocità del fluido, come ci si aspettava che fosse.

È possibile fare un discorso analogo per quanto riguarda la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta  $\varepsilon$ . Similmente a quanto accade nel Confined Impinging Jets Mixer, anche questa proprietà cresce con l'aumentare della portata in ingresso. Inoltre comparando nel kernel di aggregazione turbolento, alti valori di  $\varepsilon$  faranno in modo che le relative simulazioni diano risultati di raggio di giro molto superiori a quelle ottenute con solo kernel Browniano. Dai grafici si può inoltre notare come la maggior dissipazione avvenga in prossimità della parete del condotto di uscita e al suo imbocco.

# Velocità

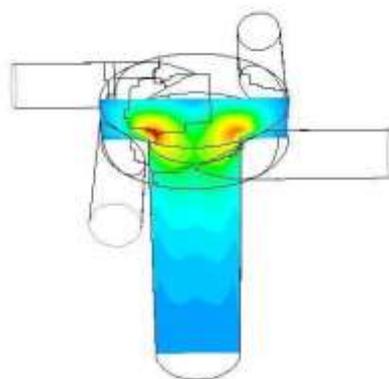
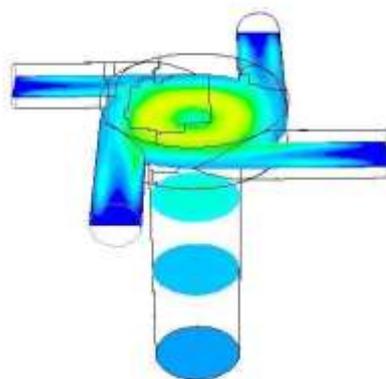
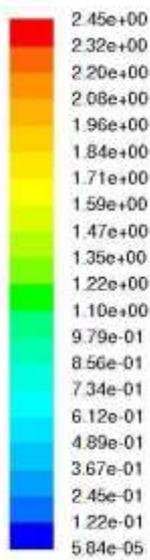
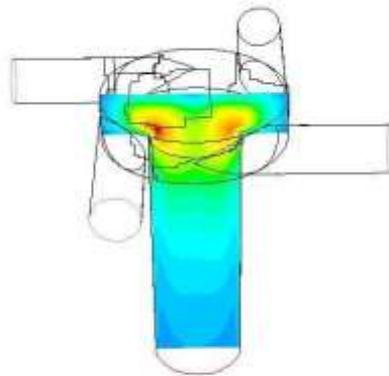
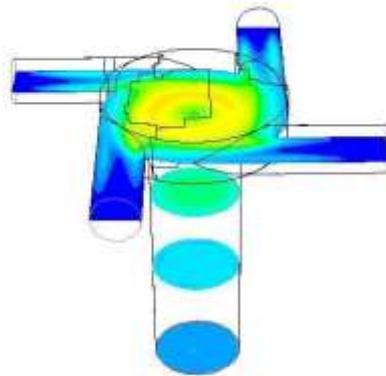
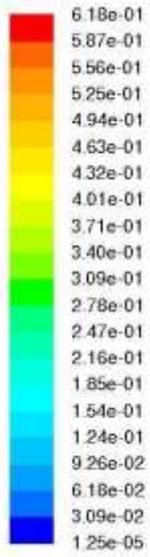
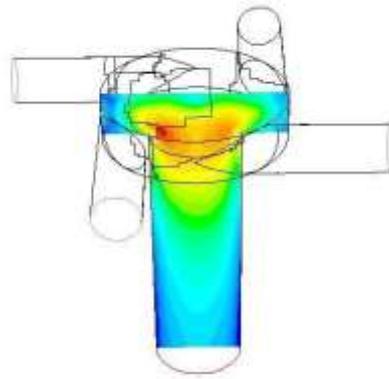
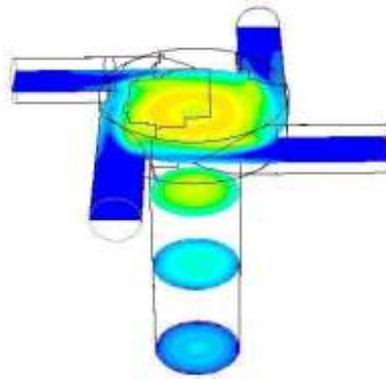
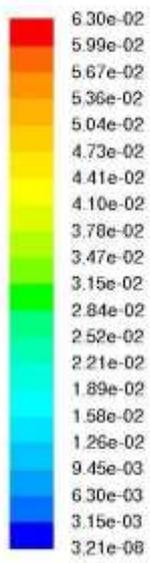


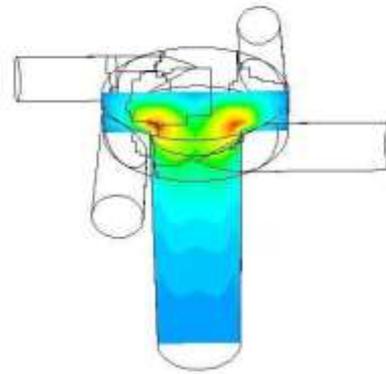
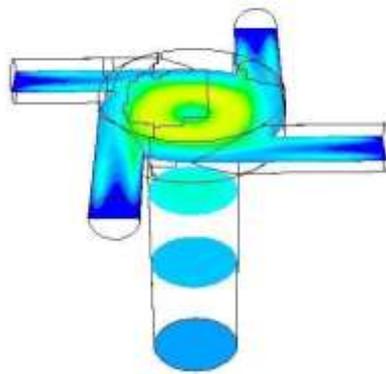
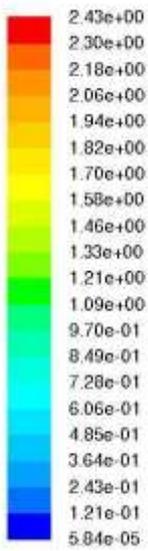
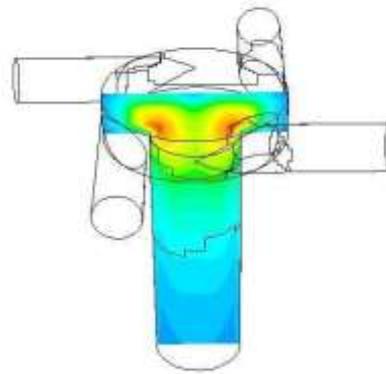
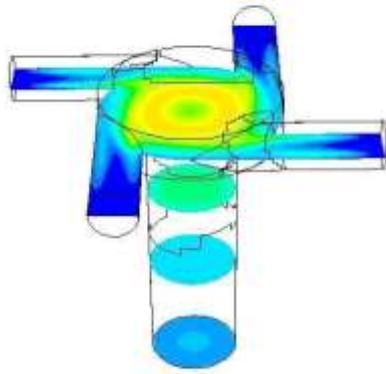
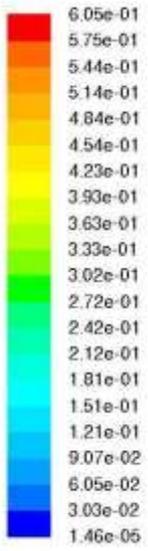
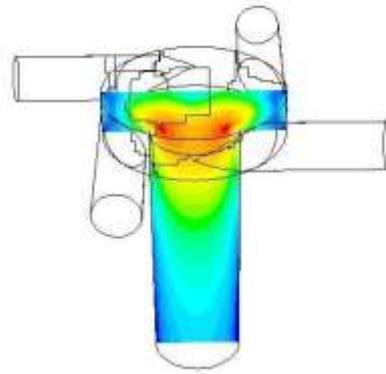
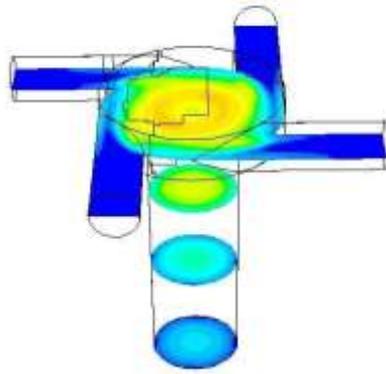
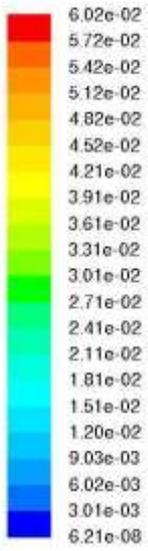


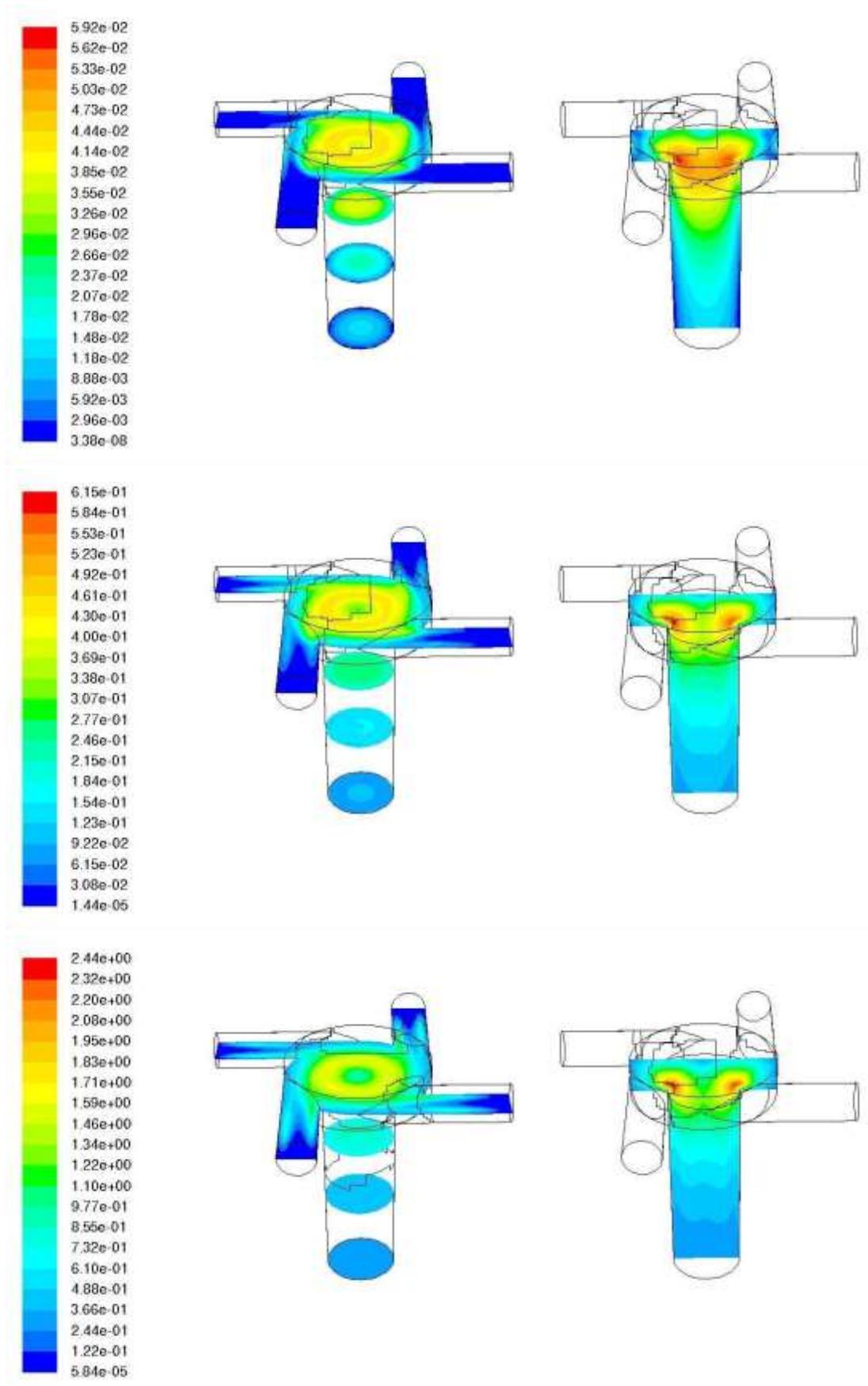


**Figura 5.19:** Profili di velocità nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Energia cinetica turbolenta ( $k$ )

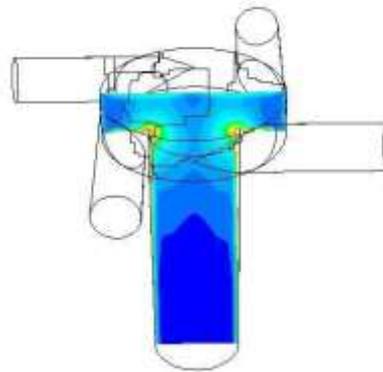
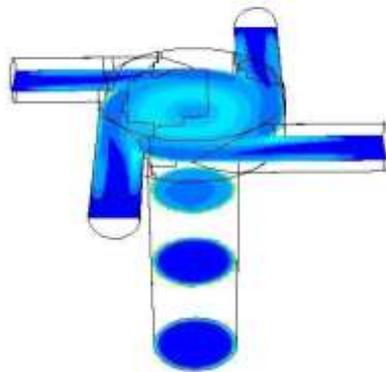
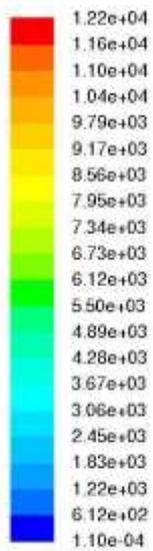
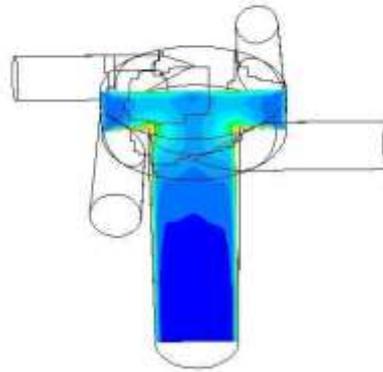
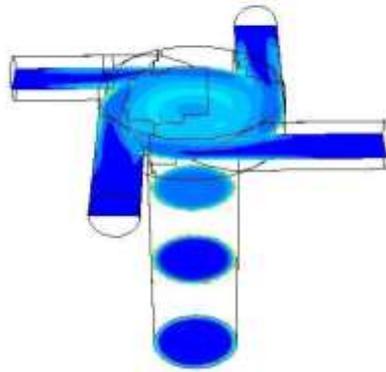
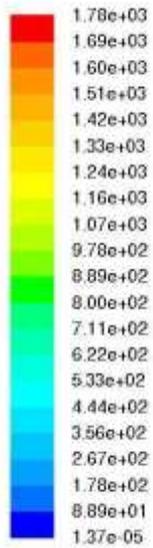
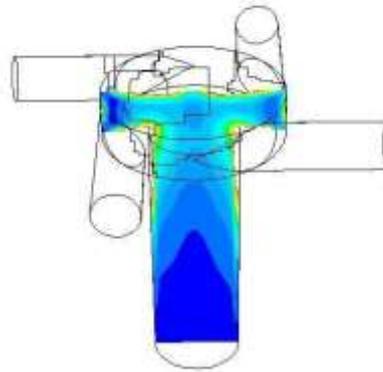
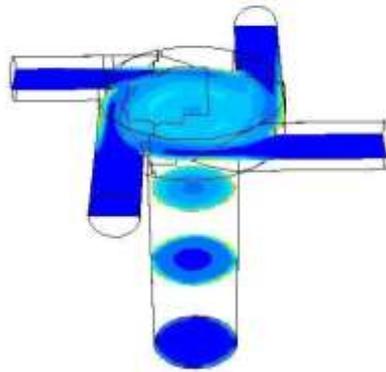


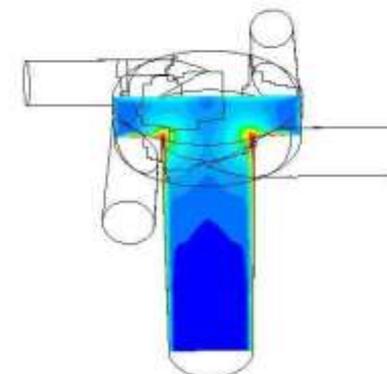
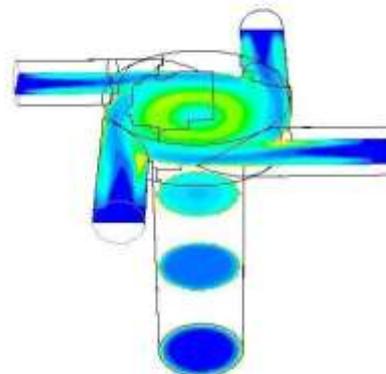
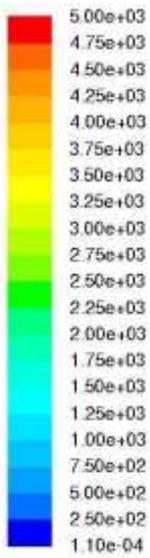
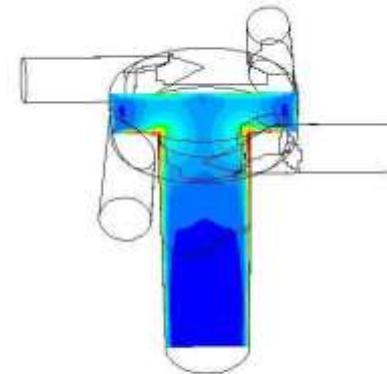
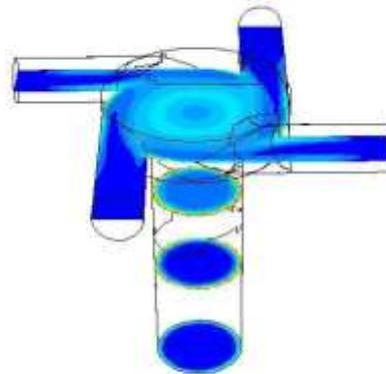
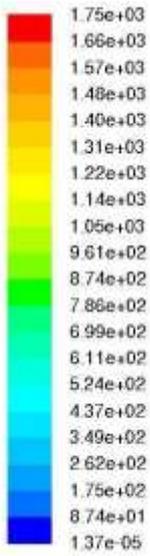
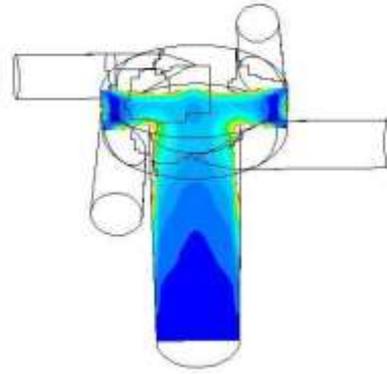
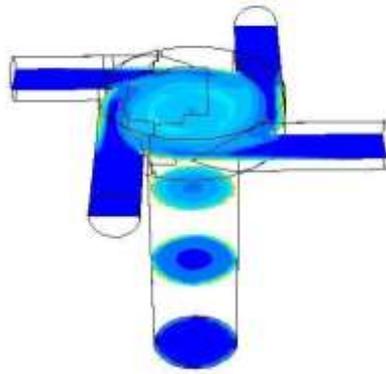


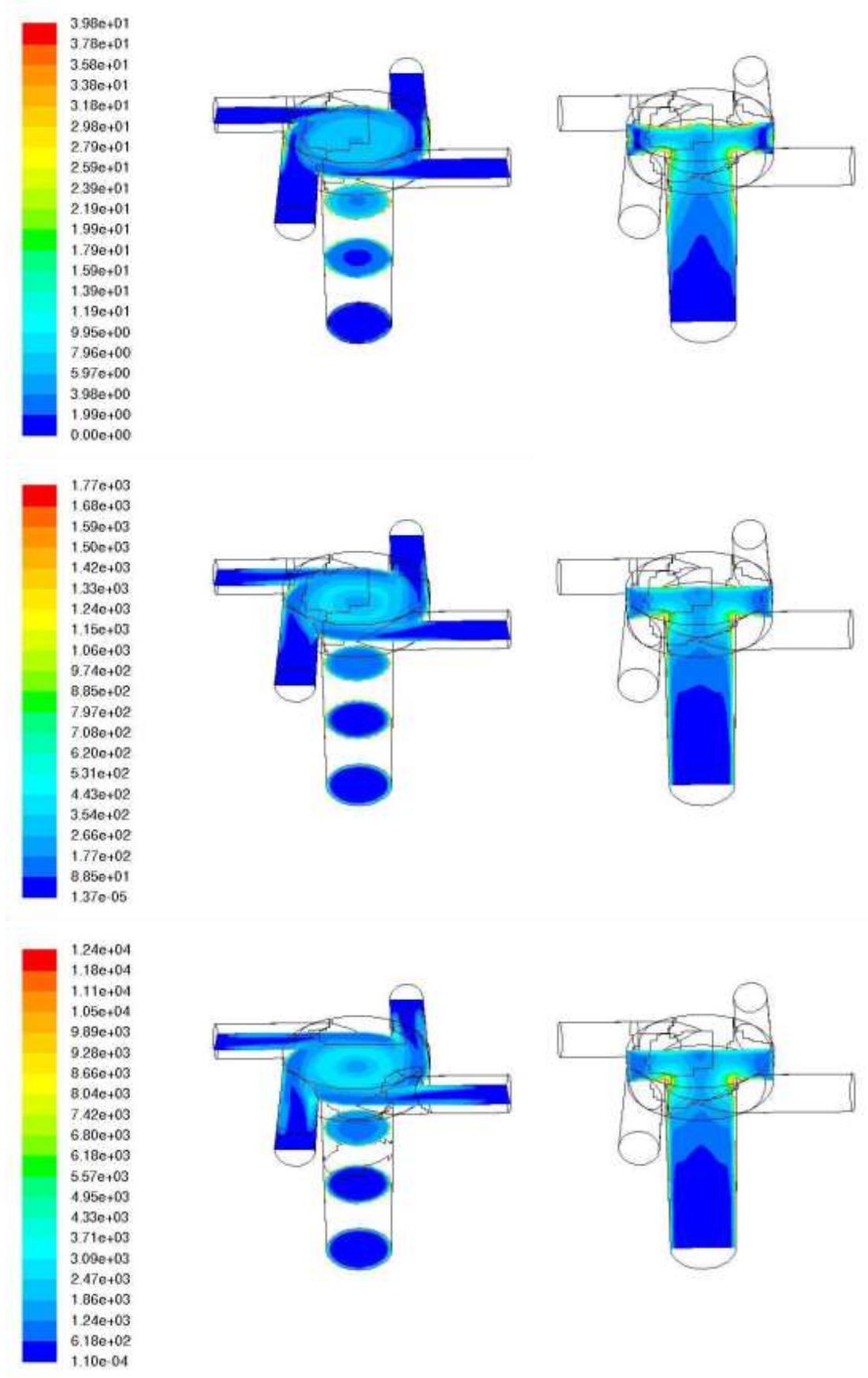


**Figura 5.20:** Profili dell'energia cinetica turbolenta nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Velocità di dissipazione dell'energia ( $\epsilon$ )

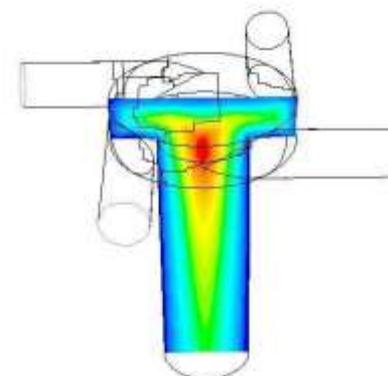
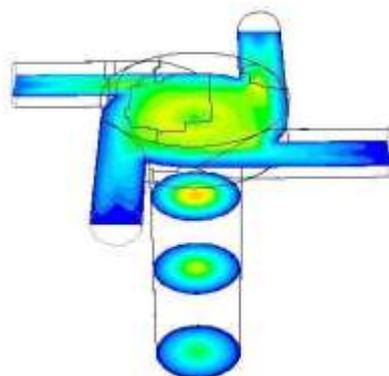
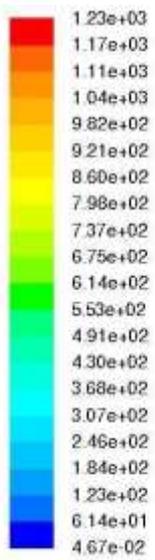
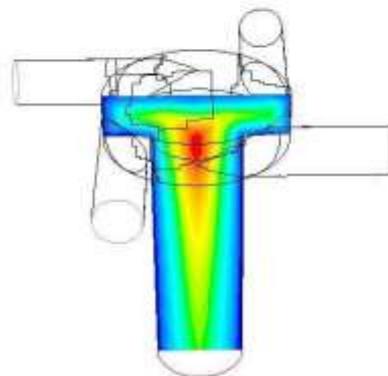
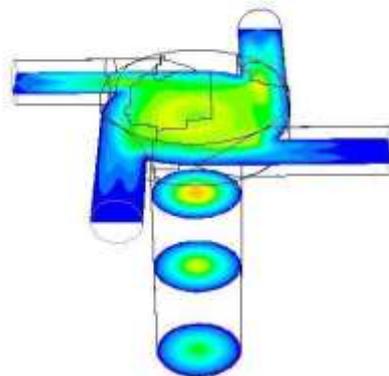
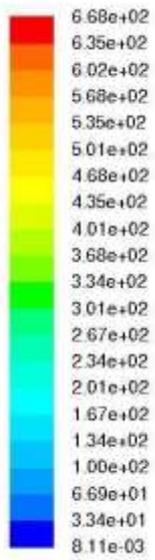
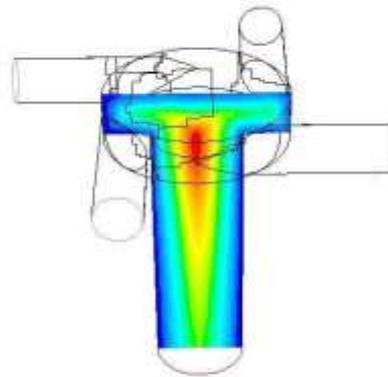
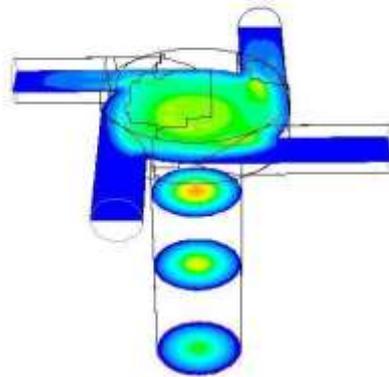
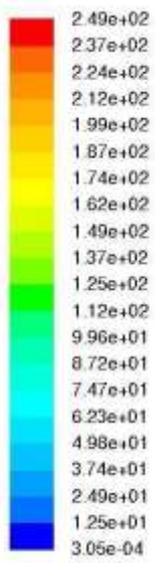


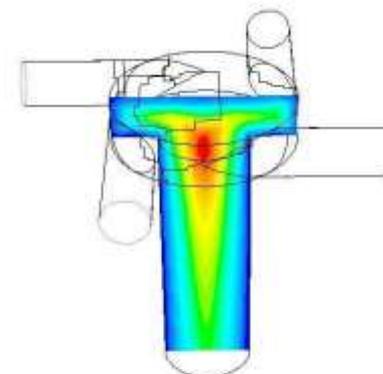
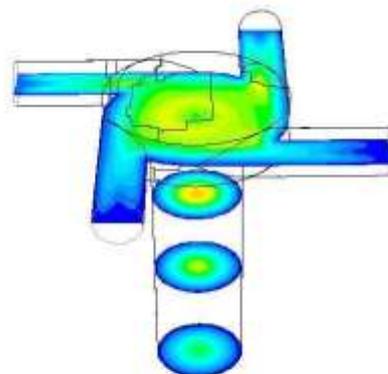
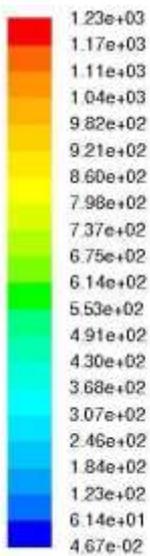
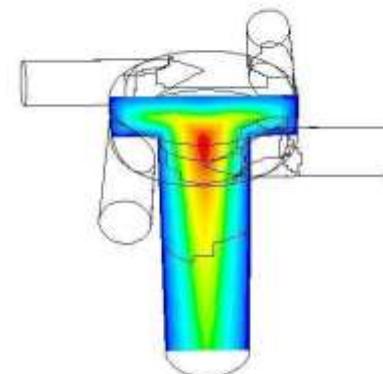
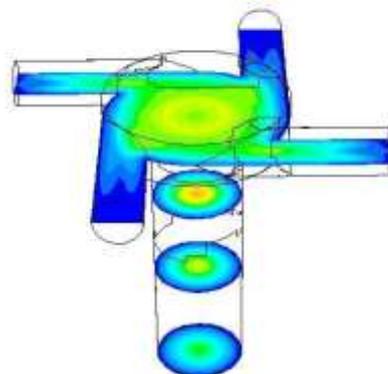
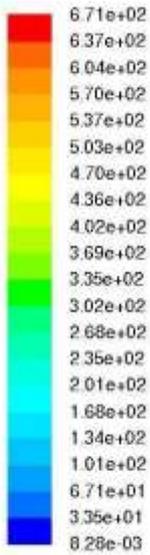
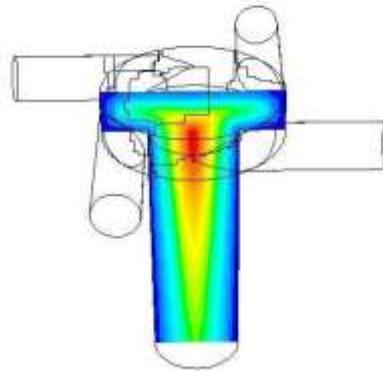
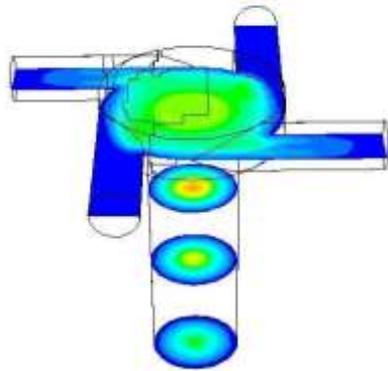
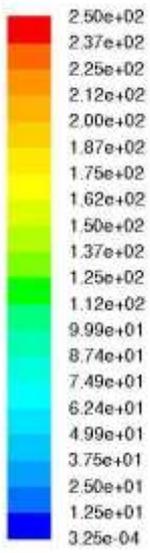


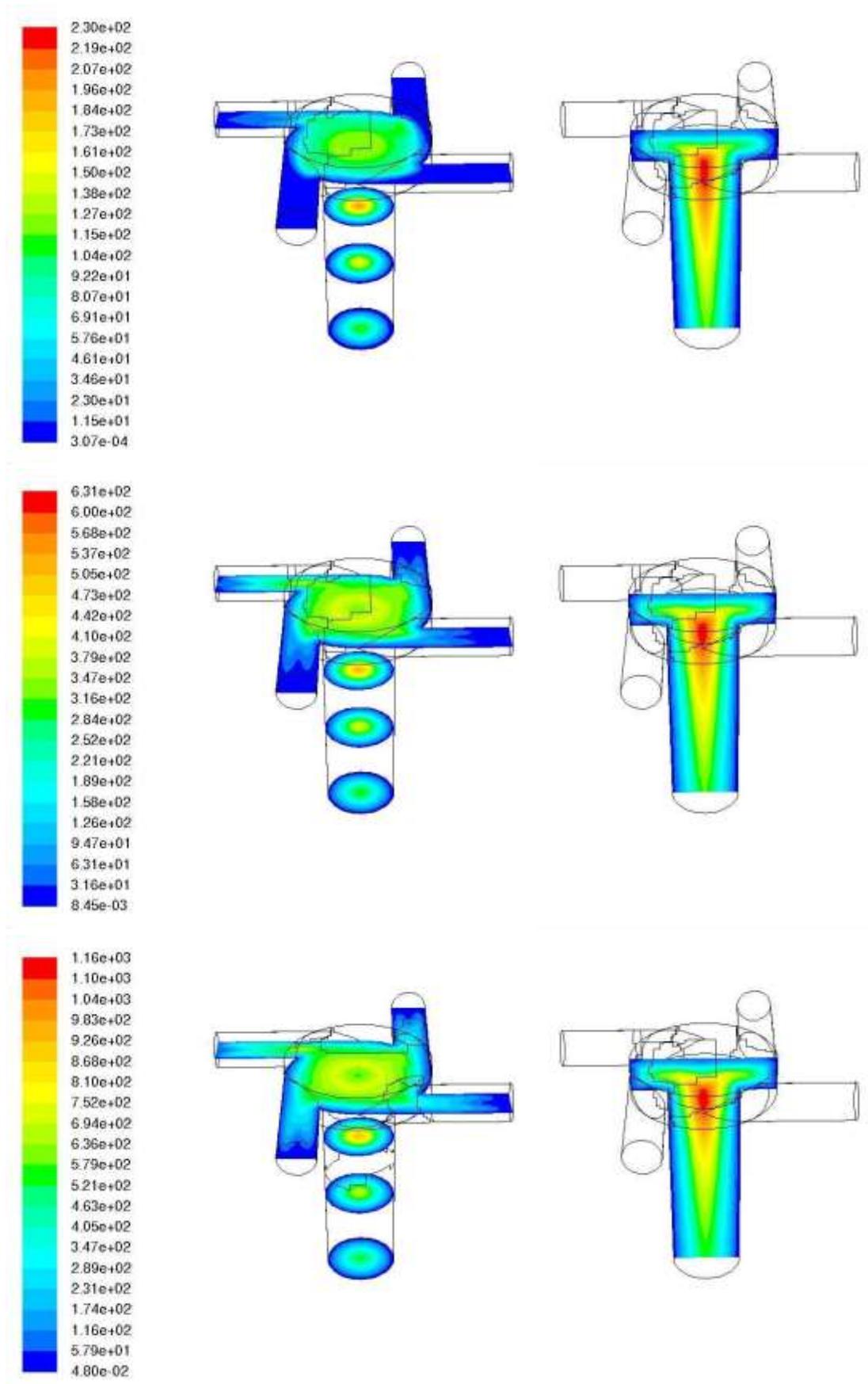


**Figura 5.21:** Profili della dissipazione dell'energia cinetica nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Numero di Reynolds ( $Re$ )

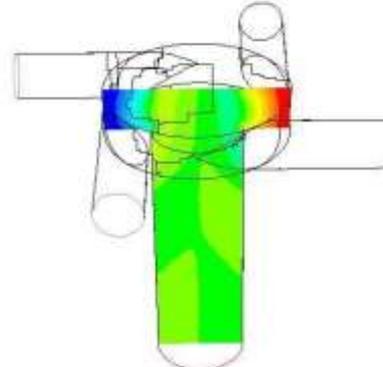
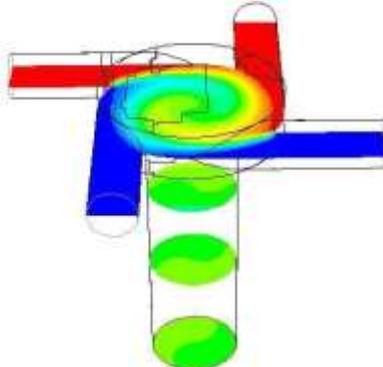
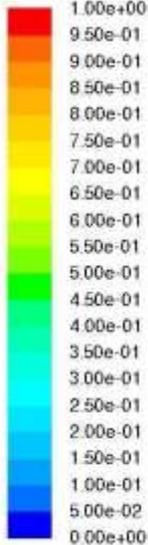
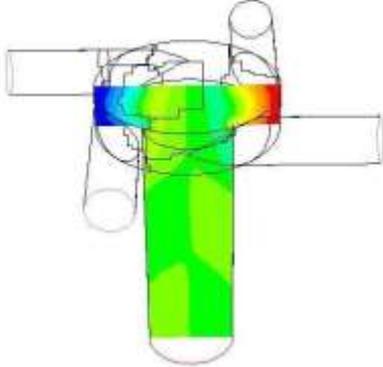
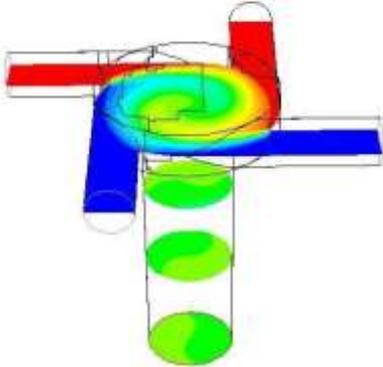
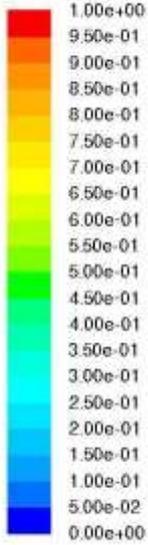
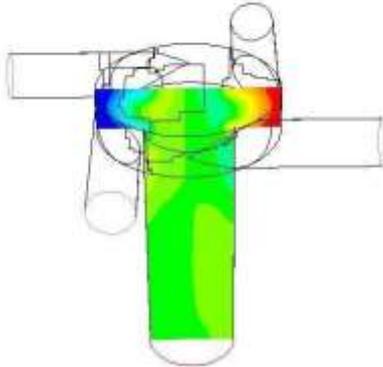
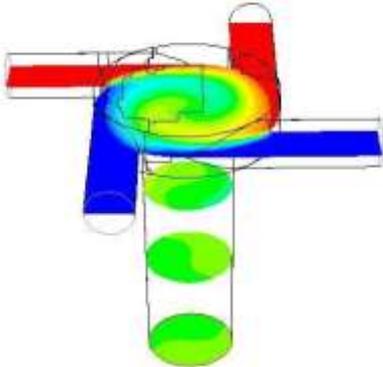
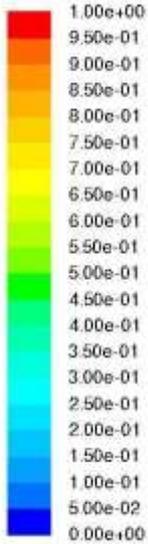


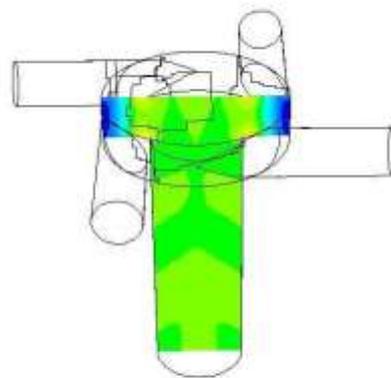
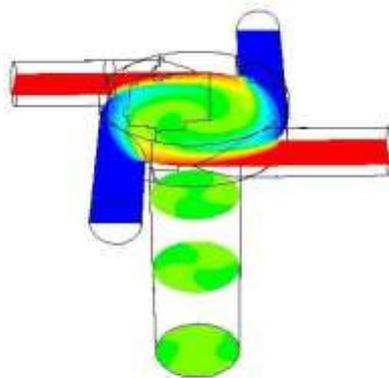
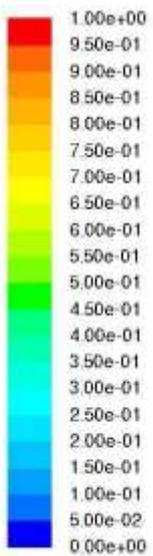
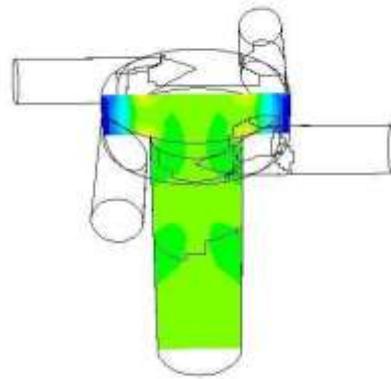
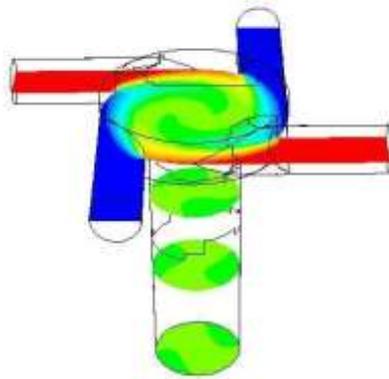
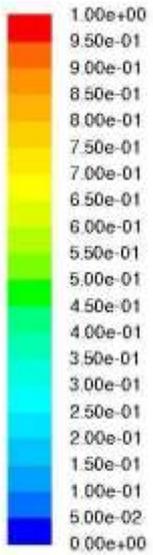
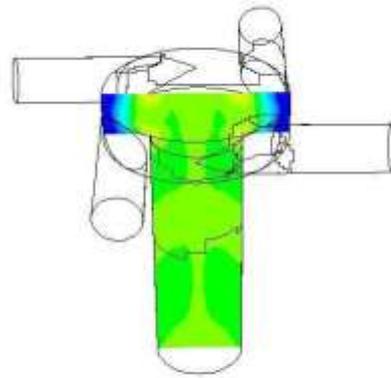
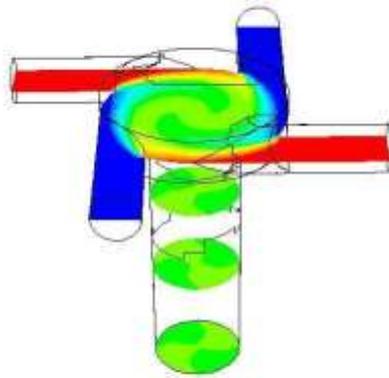
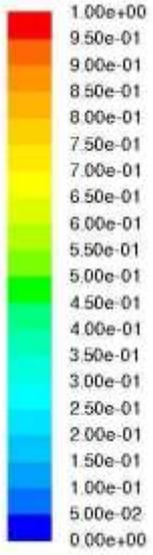


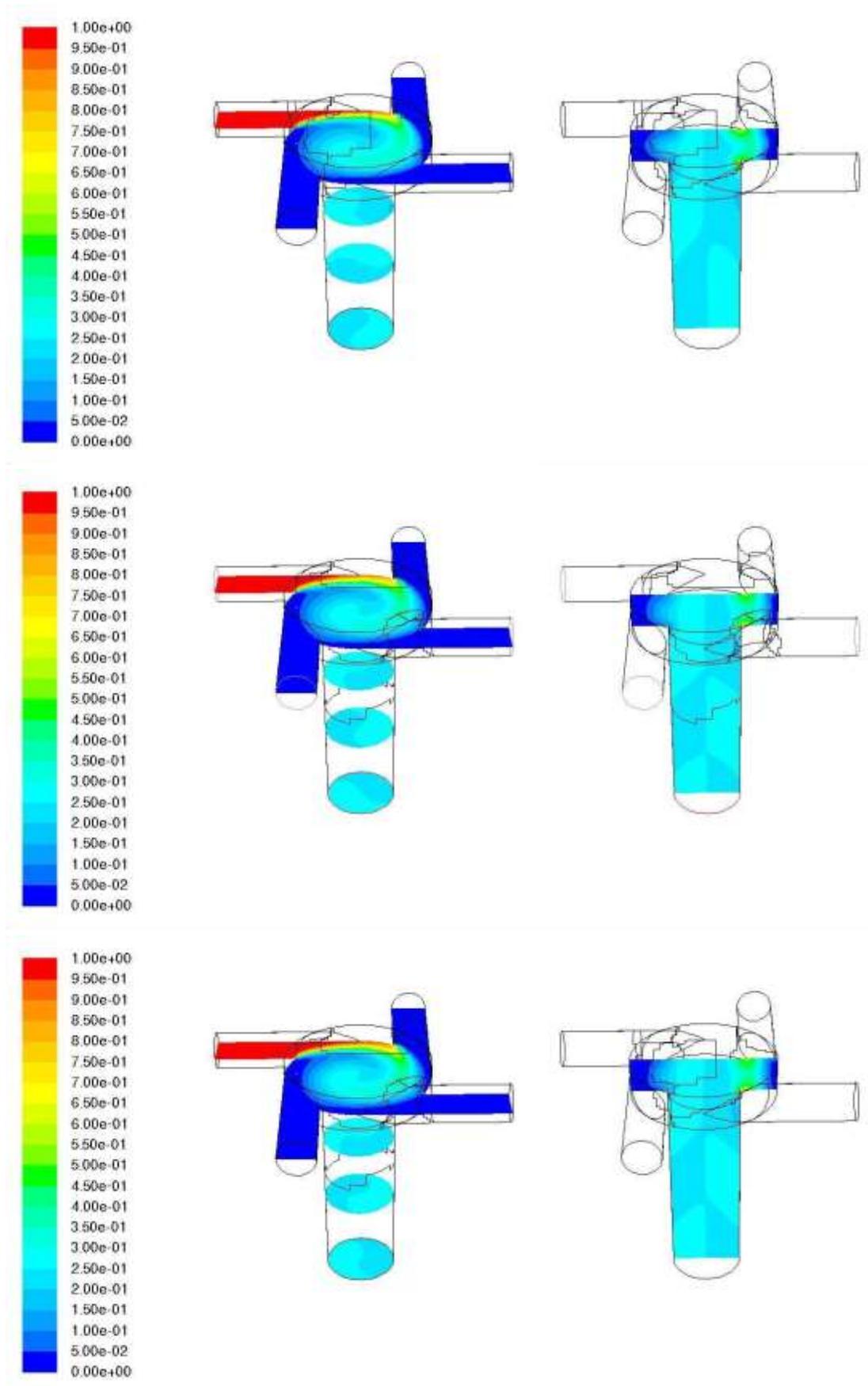


**Figura 5.22:** Profili del numero di Reynolds nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

Frazione di miscelamento volumetrica

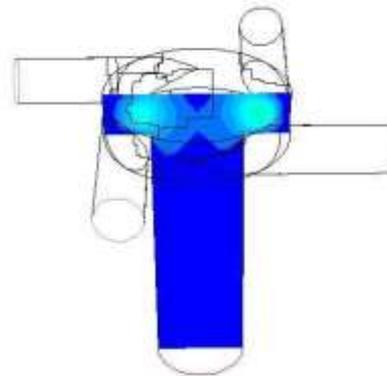
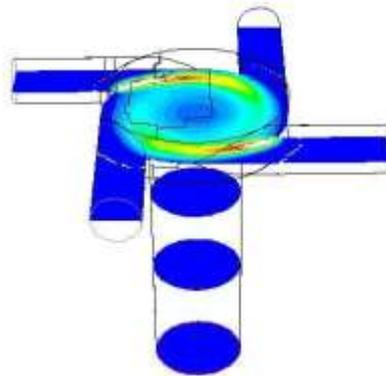
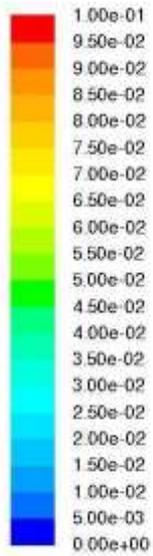
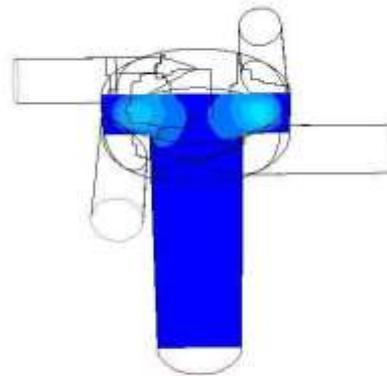
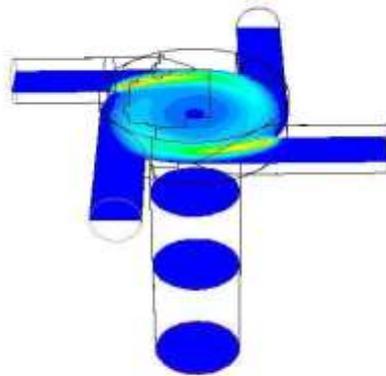
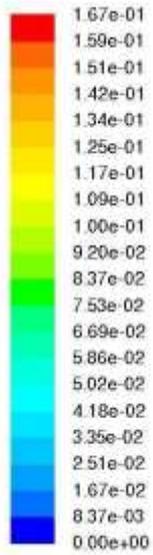
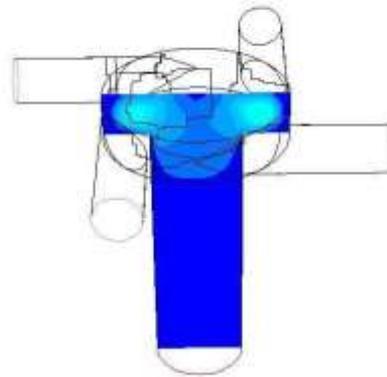
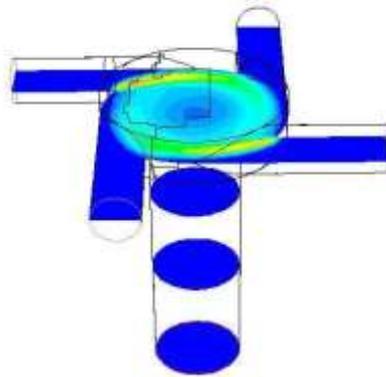
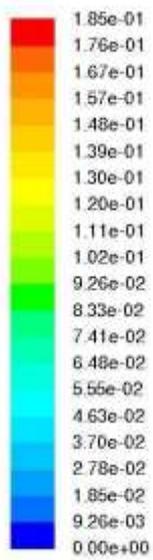


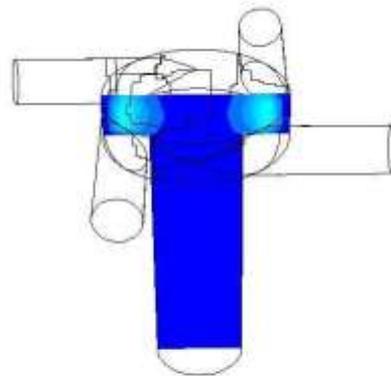
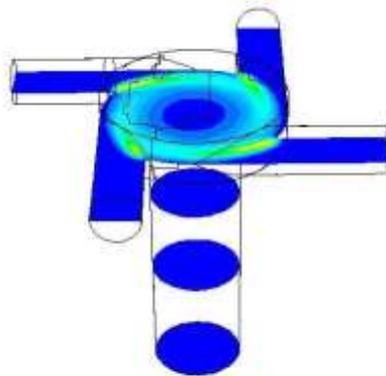
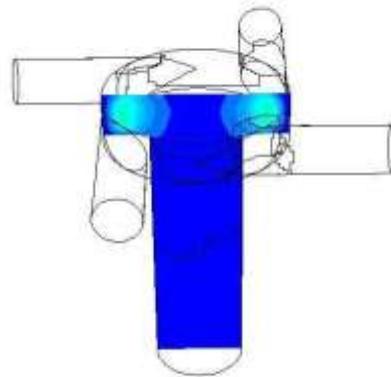
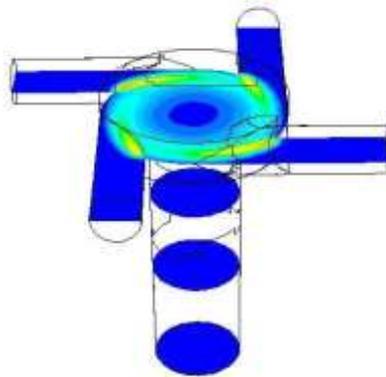
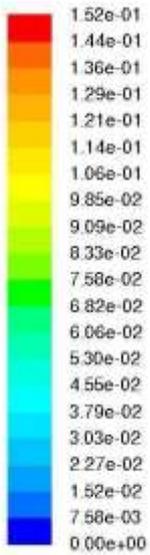
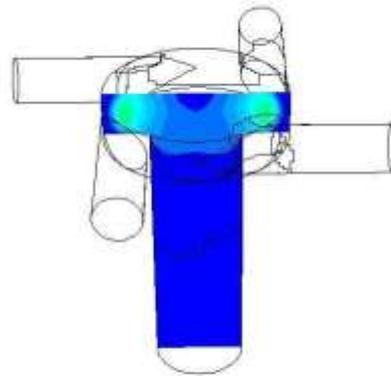
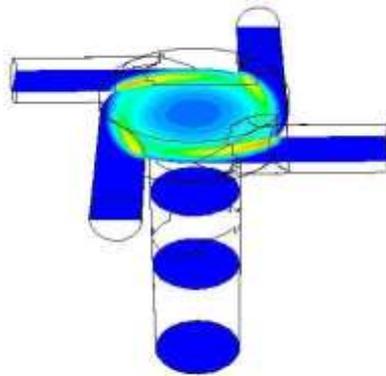
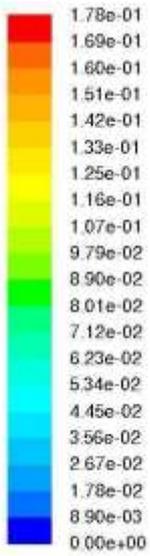


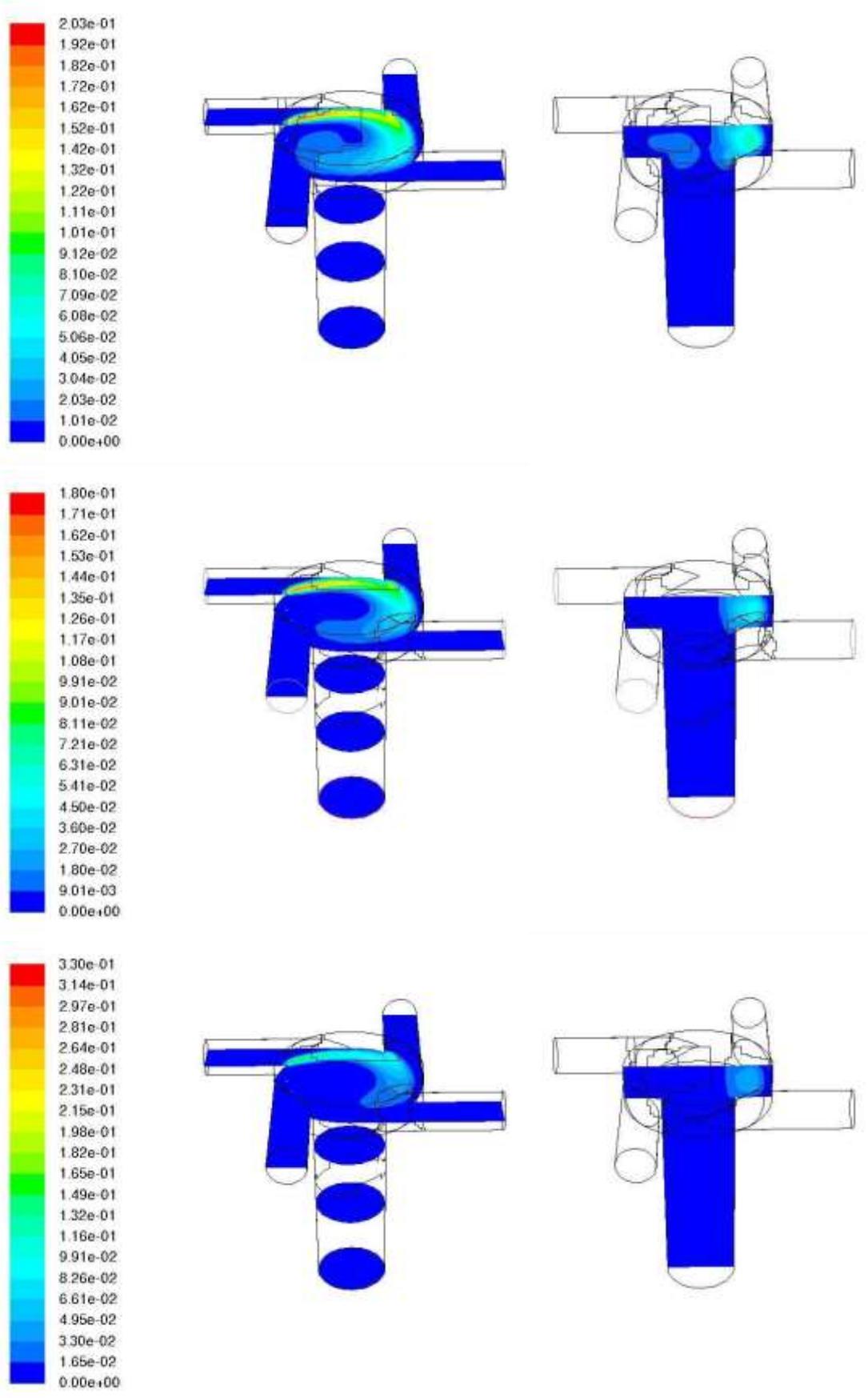


**Figura 5.23:** Profili della frazione di miscelamento nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Varianza della frazione di miscelamento (in massa)







**Figura 5.24:** Profili dell'energia cinetica turbolenta nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

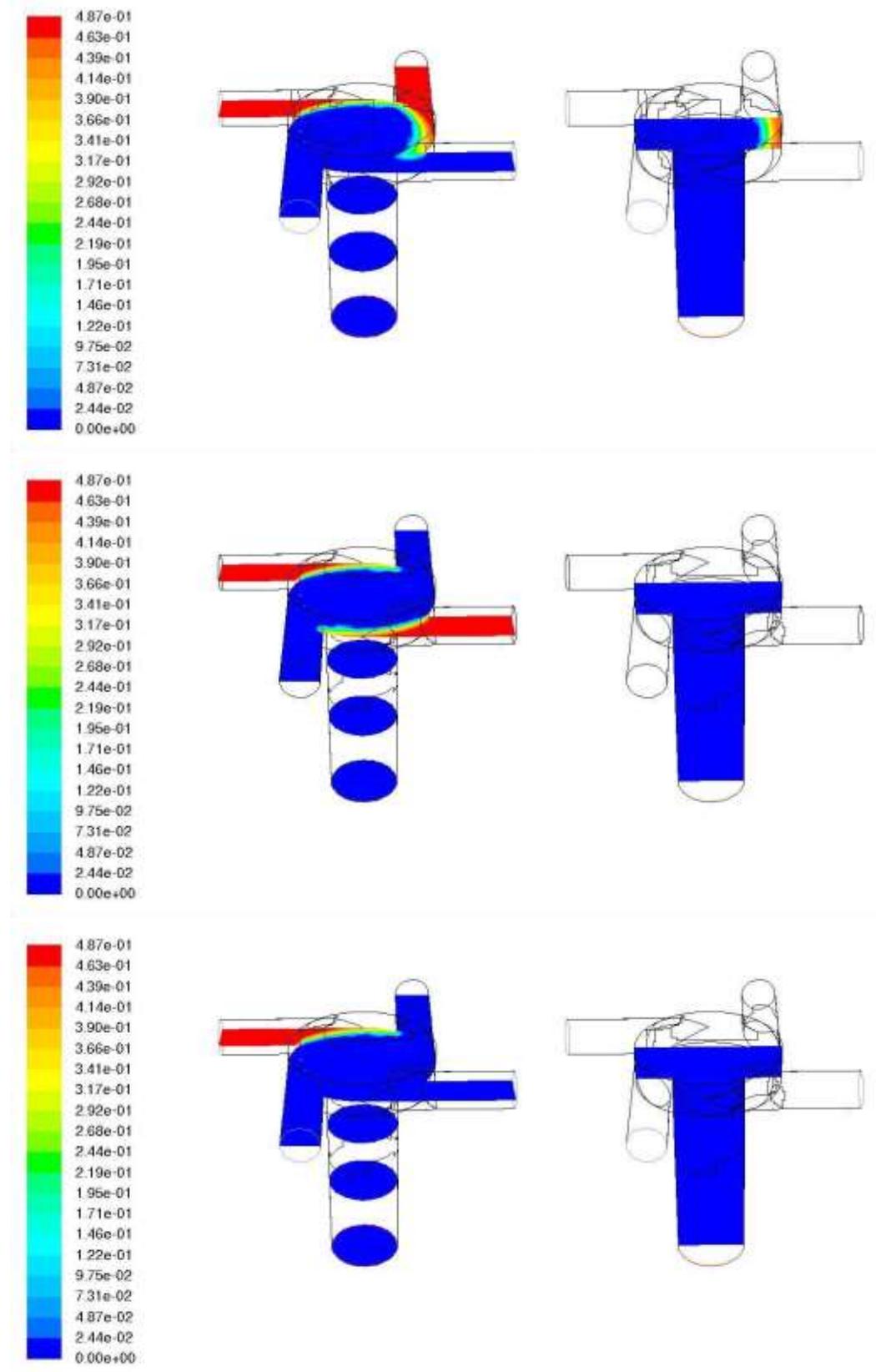
La figura (5.23) mostra la frazione di miscelamento volumetrica al variare della tipologia di alimentazione e di portata in ingresso. I risultati ottenuti per le configurazioni SSWW e SWSW sono simili a quelli del Confined Impinging Jets Mixer con valori della frazione di miscelamento media e in uscita pari a 0.5. Per quanto riguarda la configurazione SWWW, avendo un solo ingresso di acetone, si ottiene una frazione di miscelamento che è la metà rispetto ai casi precedenti, ossia 0.25.

La figura (5.24) mostra la varianza della frazione di miscelamento al variare della tipologia di alimentazione e di portata in ingresso. Si può osservare come tale proprietà sia limitata all'interno della camera principale di miscelazione, diventando nulla verso l'uscita. Anche in questo caso le prime due tipologie danno risultati simili tra loro sia per profili che per valori numerici. La configurazione SWWW pur avendo un profilo diverso della varianza, ha valori numerici paragonabili alle altre tipologie.

Per quanto riguarda l'effetto della portata, si ha un effetto analogo a quanto succede nel Confined Impinging Jets Mixer. Infatti ad alte portate la varianza è limitata in una più ristretta del miscelatore, ottenendo quindi il risultato di avere aggregati molecolari più piccoli, come illustrato nel successivo paragrafo (5.6)

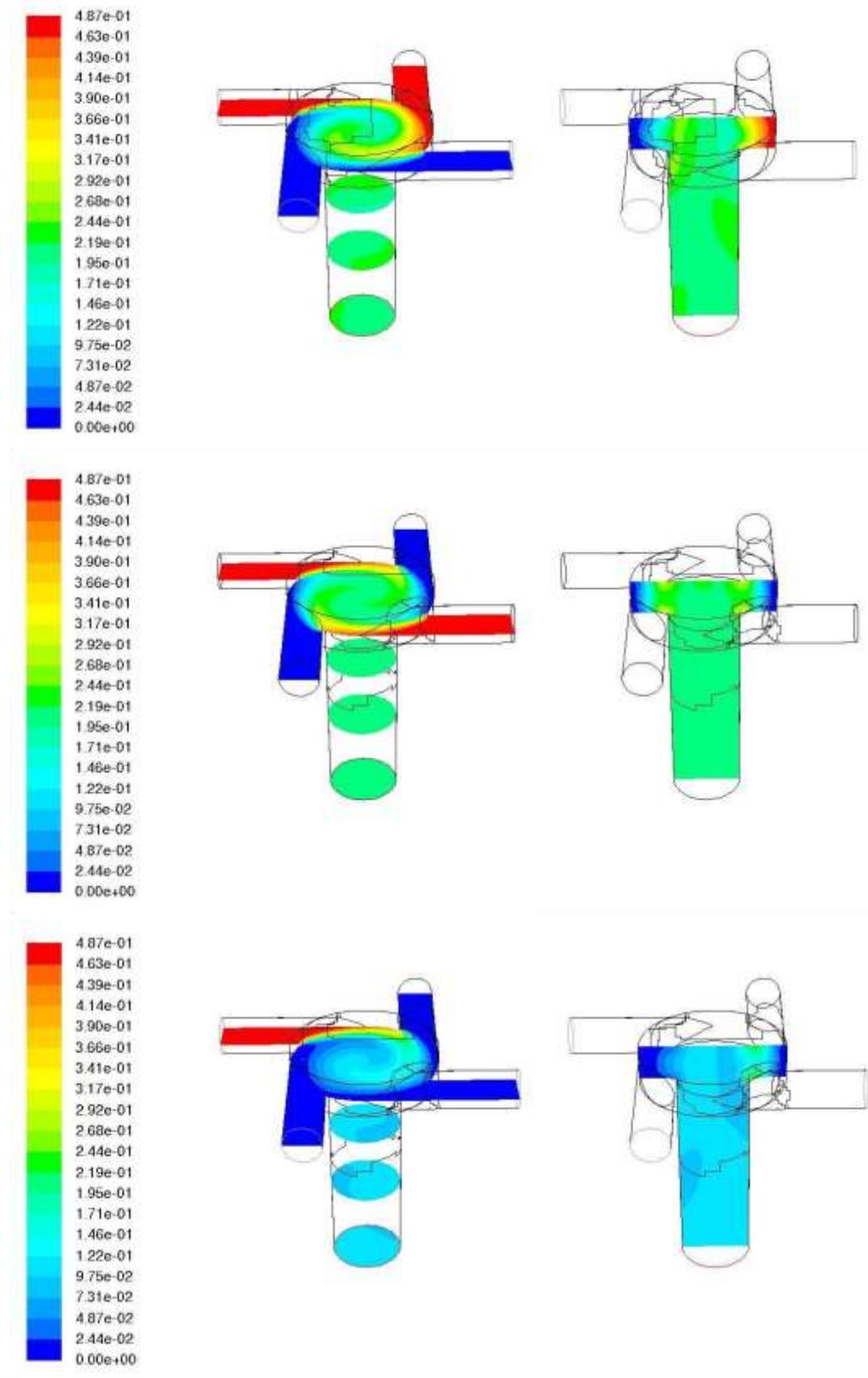
## Momenti della CMD

### Momento di ordine 0



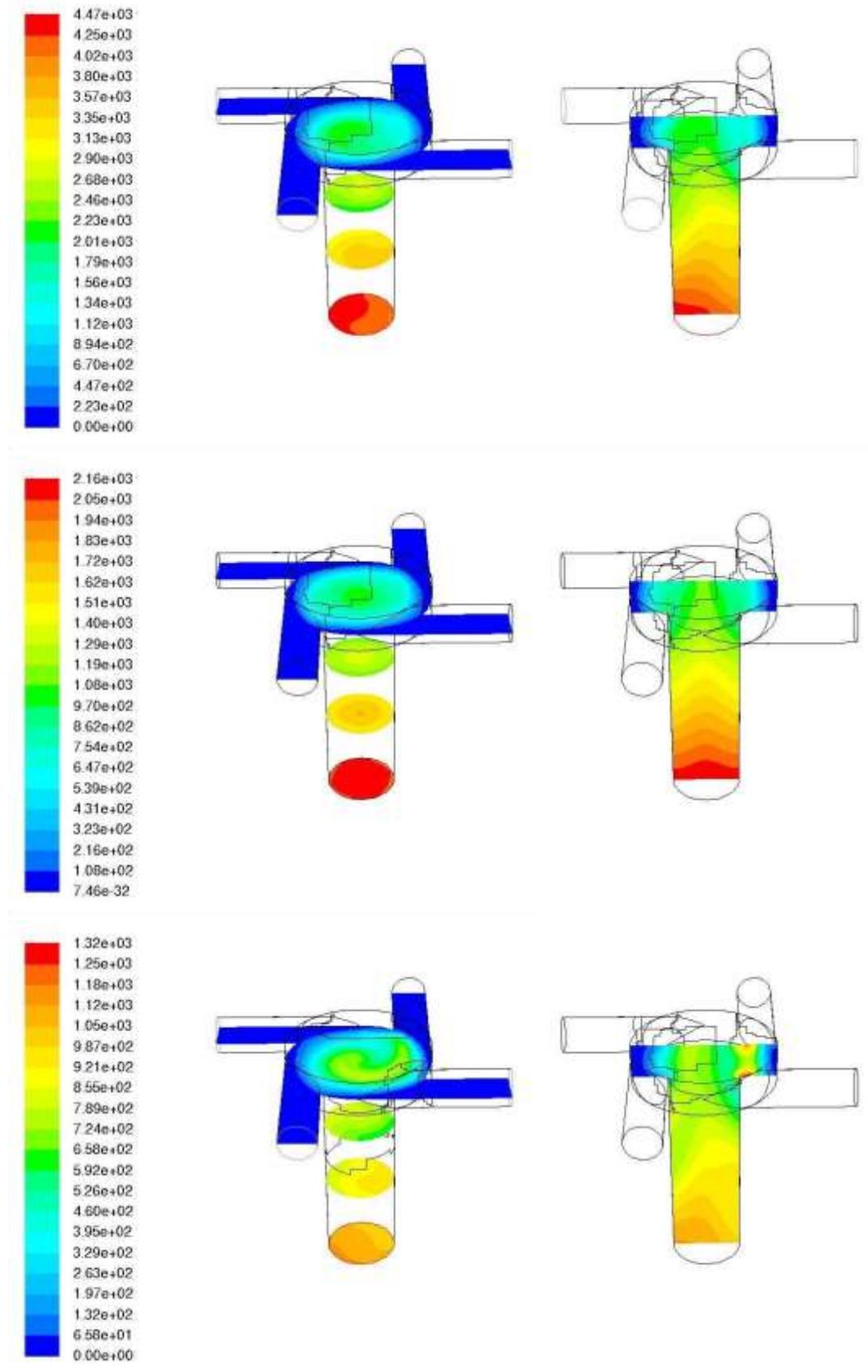
**Figura 5.25:** Profili del momento di ordine 0 nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSSW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 60 mL/min.

## Momento di ordine 1



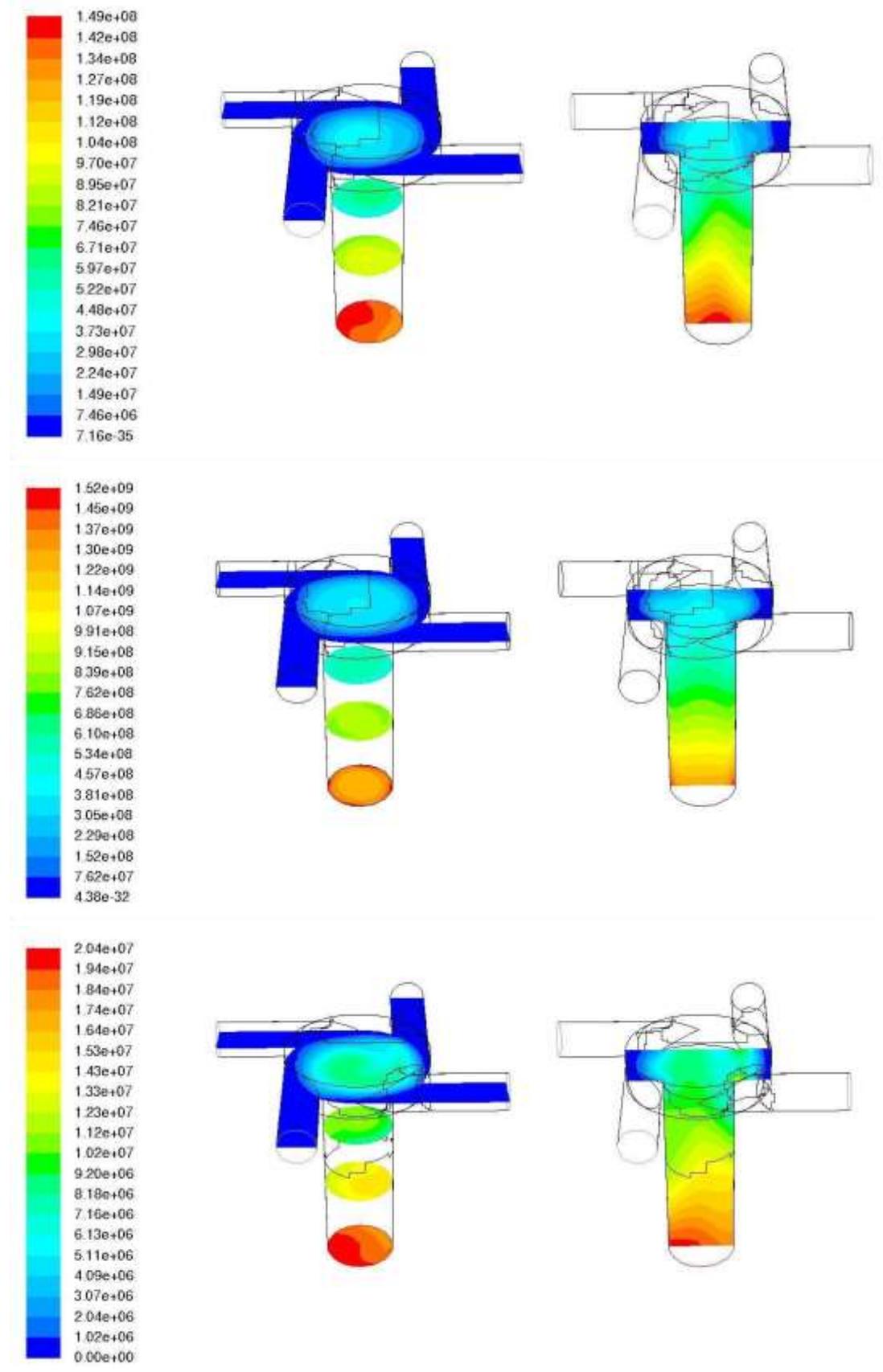
**Figura 5.26:** Profili del momento di ordine 1 nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 60 mL/min.

## Momento di ordine 2



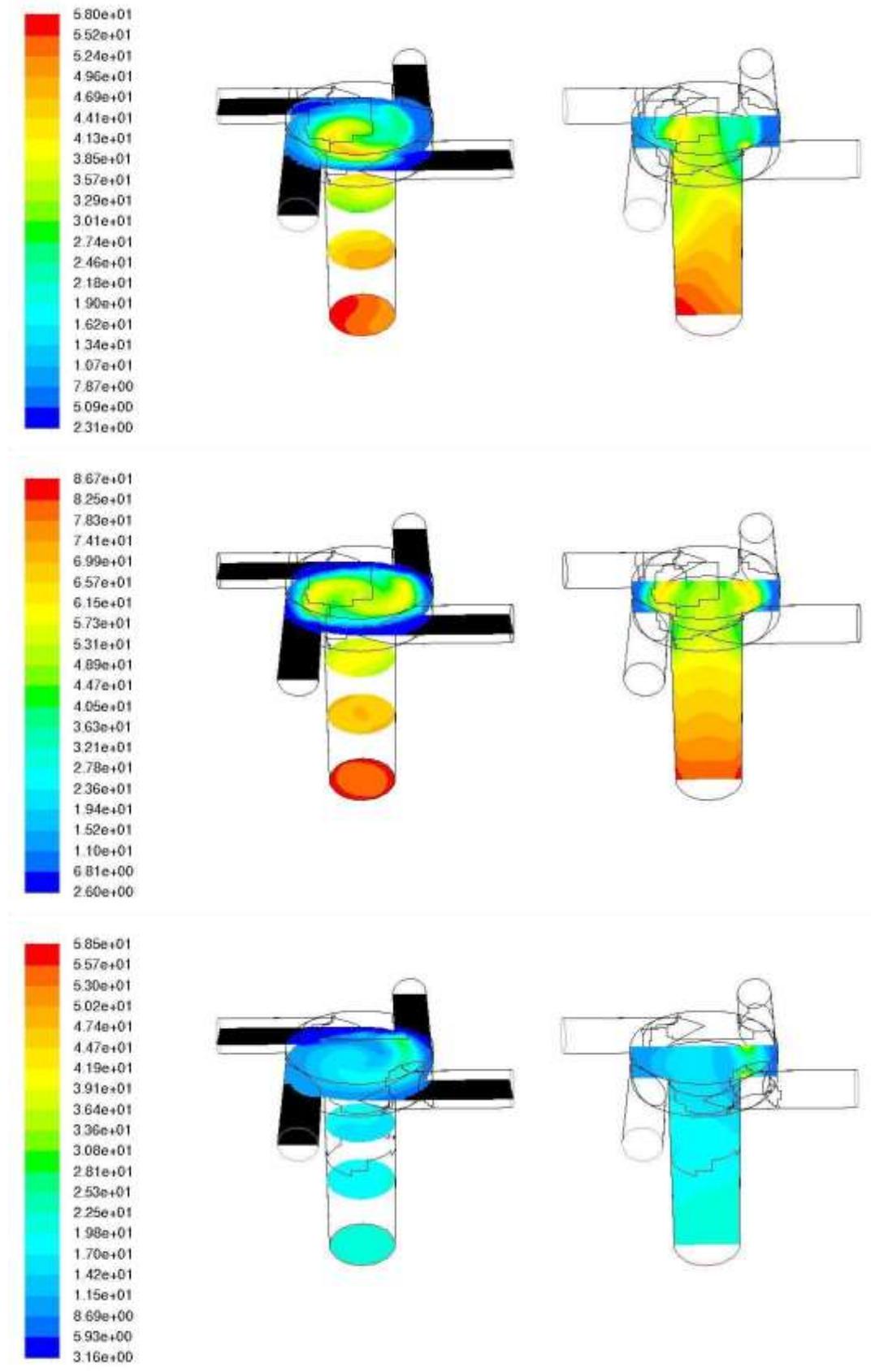
**Figura 5.27:** Profili del momento di ordine 2 nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWSW alle portate (dall'alto al basso) di 60 mL/min.

### Momento di ordine 3



**Figura 5.28:** Profili del momento di ordine 3 nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 60 mL/min.

## Raggio di giro



**Figura 5.29:** Profili del raggio di giro nel MIVM della miscela acetone-acqua nelle configurazioni, nell'ordine, SSWW, SWSW e SWWW alle portate (dall'alto al basso) di 60 mL/min.

Le figure da (5.25) a (5.28) mostrano i momenti di ordine 0, 1, 2 e 3 della CMD al variare della tipologia di alimentazione, alla portata di 60 mL/min. Per quanto riguarda le configurazioni SSWW e SWSW i profili dei momenti della CMD sono molto simili tra loro. Invece nella configurazione SWWW si notano alcune differenze. Ad esempio per quanto riguarda il momento di ordine 1, legato alla concentrazione della miscela, si ha in uscita un valore che è la metà rispetto agli altri, in linea con le aspettative.

La figura (5.29) mostra i profili relativi al raggio di giro al variare della tipologia di alimentazione. Le configurazioni SSWW e SWSW presentano profili simili, mentre la configurazione SWWW denota valori del raggio di giro decisamente più bassi. Ciò si spiega con il fatto che la quantità di PCL inserito nell'ultimo caso è la metà, dato che entra solo con una corrente. Nel paragrafo (5.6) si può visualizzare meglio la differenza di dimensione degli aggregati formati.

## 5.5 Vortex Mixer - VM

In questo paragrafo vengono presentati i risultati relativi al Vortex Mixer. Così come per gli altri miscelatori sono state analizzate le proprietà fluidodinamiche e i momenti.

I risultati illustrati dalla figura (5.30) alla figura (5.36) sono molto simili a quelli relativi al Multi Inlet Vortex Mixer. La densità risulta indipendente dalla portata, mentre la velocità aumenta proporzionalmente alla portata ingresso. Le proprietà turbolente del fluido, ossia  $k$ ,  $\varepsilon$  e  $Re$ , dipendono dalla velocità e quindi sono proporzionali alla portata in ingresso nel miscelatore

Anche per il grado di miscelazione, mostrato in figura (5.35), si ottengono risultati analoghi al Confined Impinging Jets Mixer e al Multi Inlet Vortex Mixer con la miscela perfettamente miscelata ed un valore della frazione di miscelamento in uscita pari a 0.5. Stessa cosa per la varianza, in figura (5.36): all'aumentare della portata in ingresso il valore della varianza diminuisce e si concentra in zone del reattore via via più ristrette. Anche in questo caso tale fenomeno fa sì che gli aggregati abbiano dimensioni minori in termini di raggio di giro.

## Densità

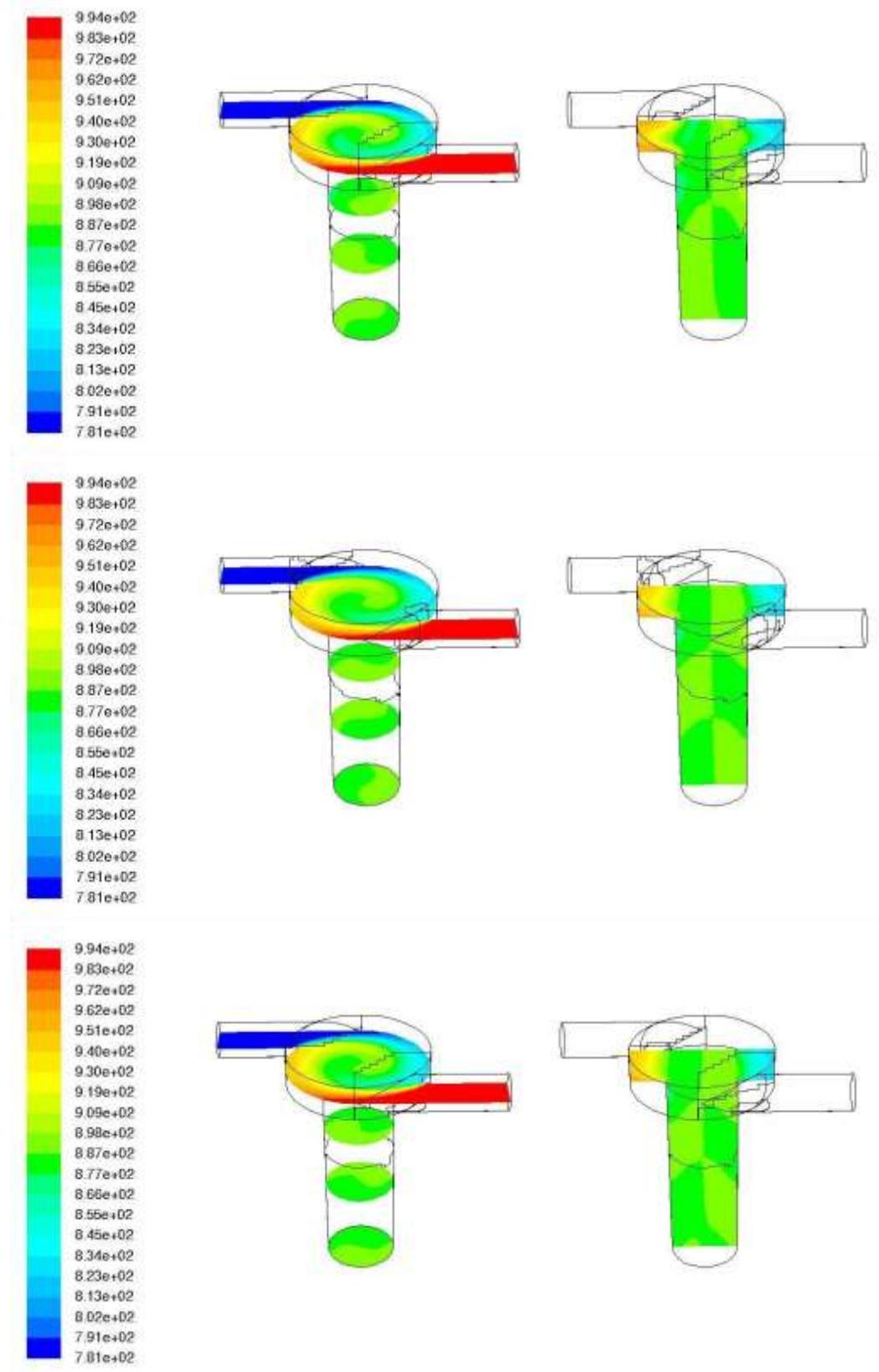


Figura 5.30: Profili di densità nel VM della miscela acetone-acqua alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Velocità

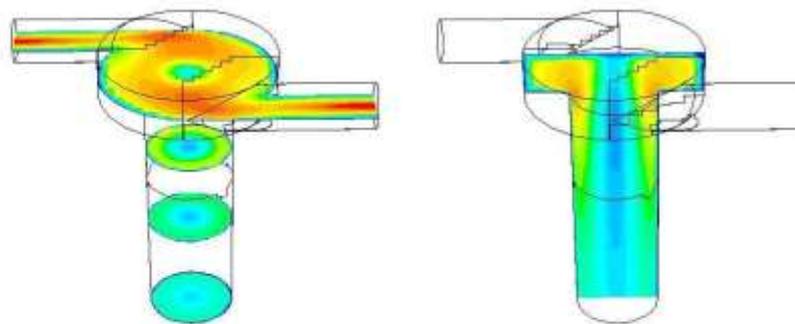
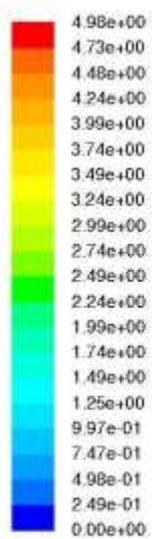
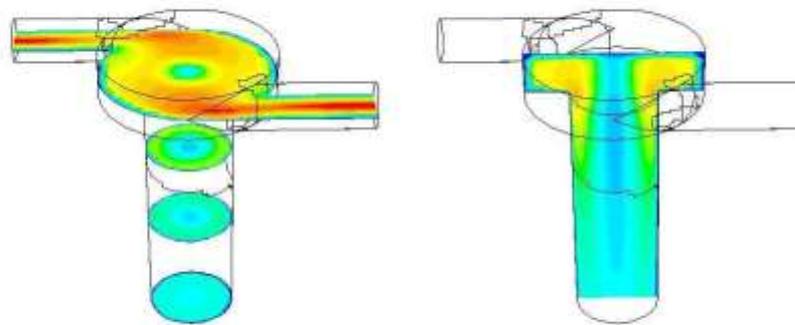
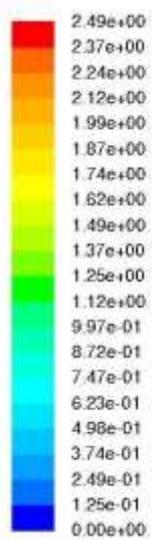
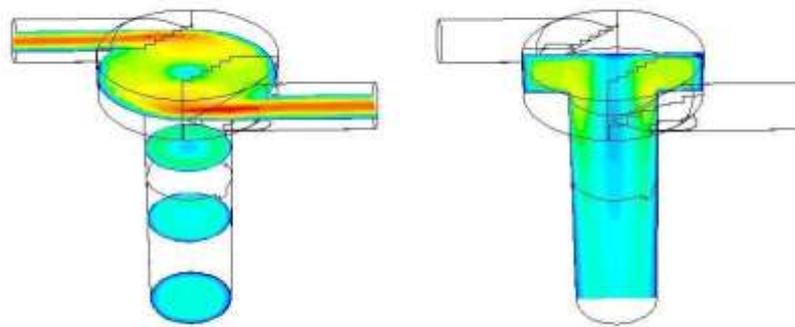
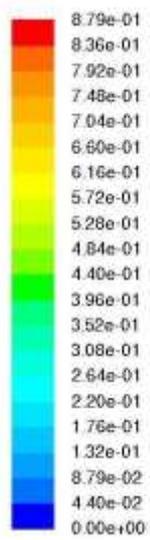
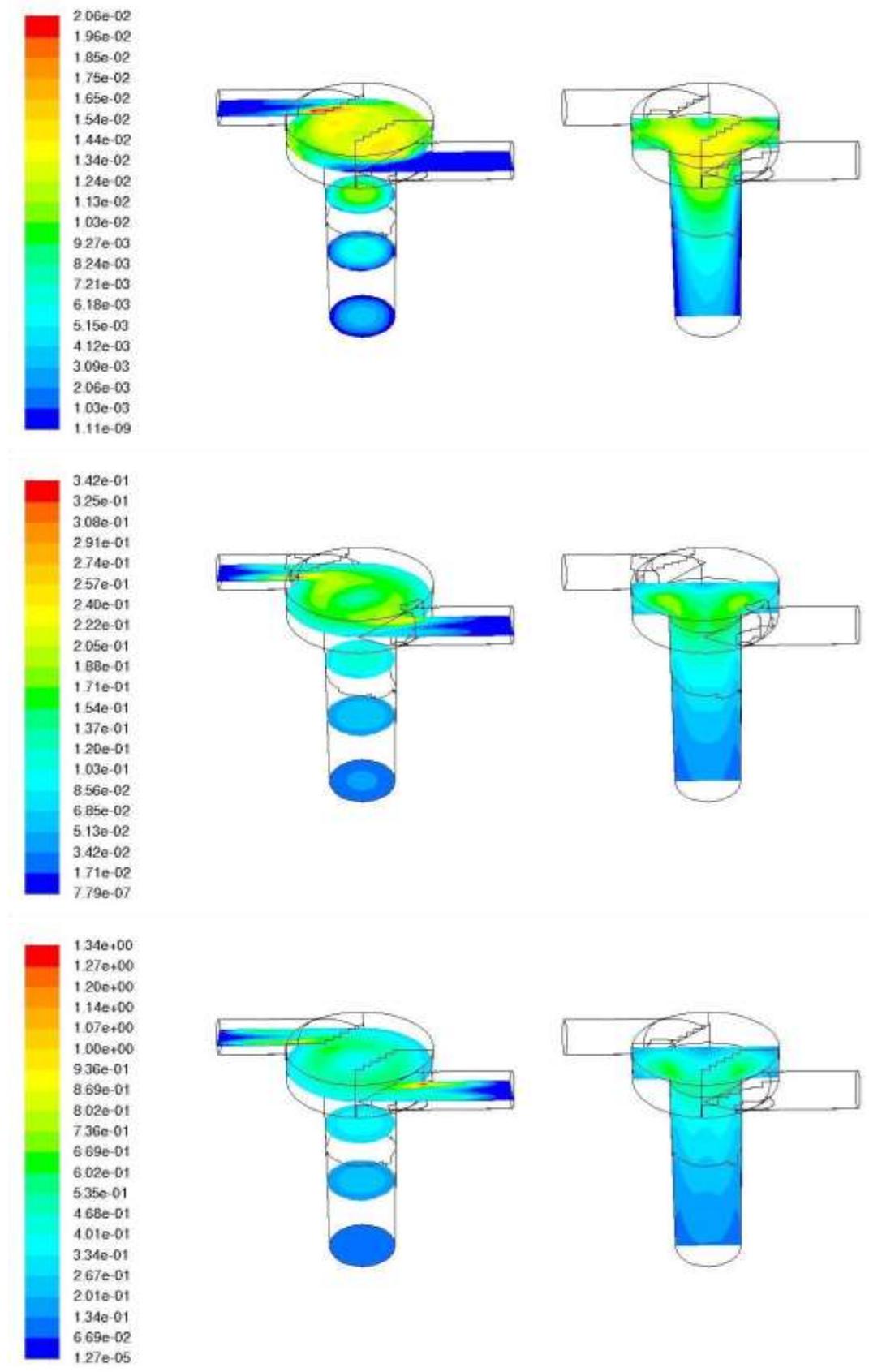


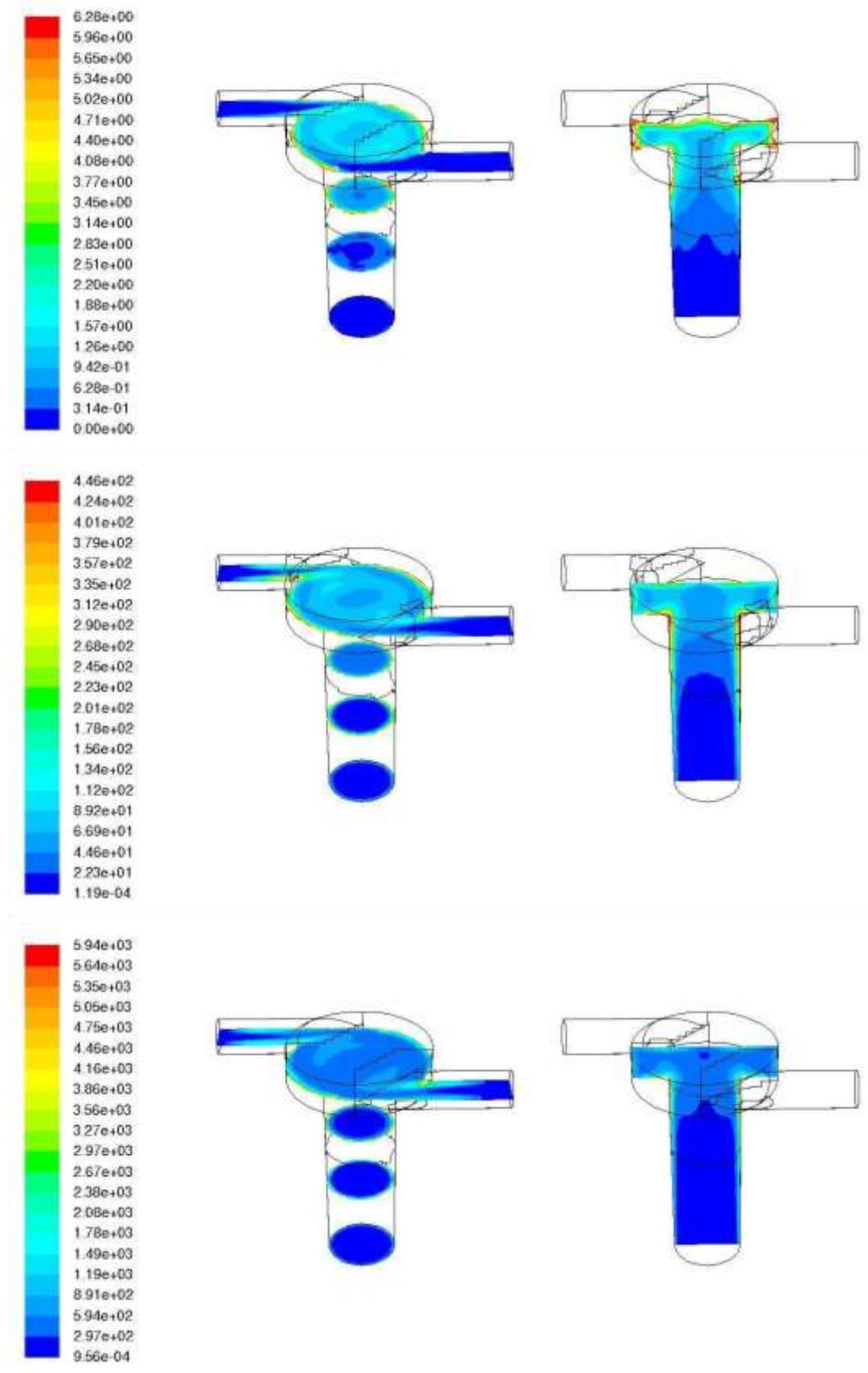
Figura 5.31: Profili di velocità nel VM della miscela acetone-acqua alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Energia cinetica turbolenta ( $k$ )



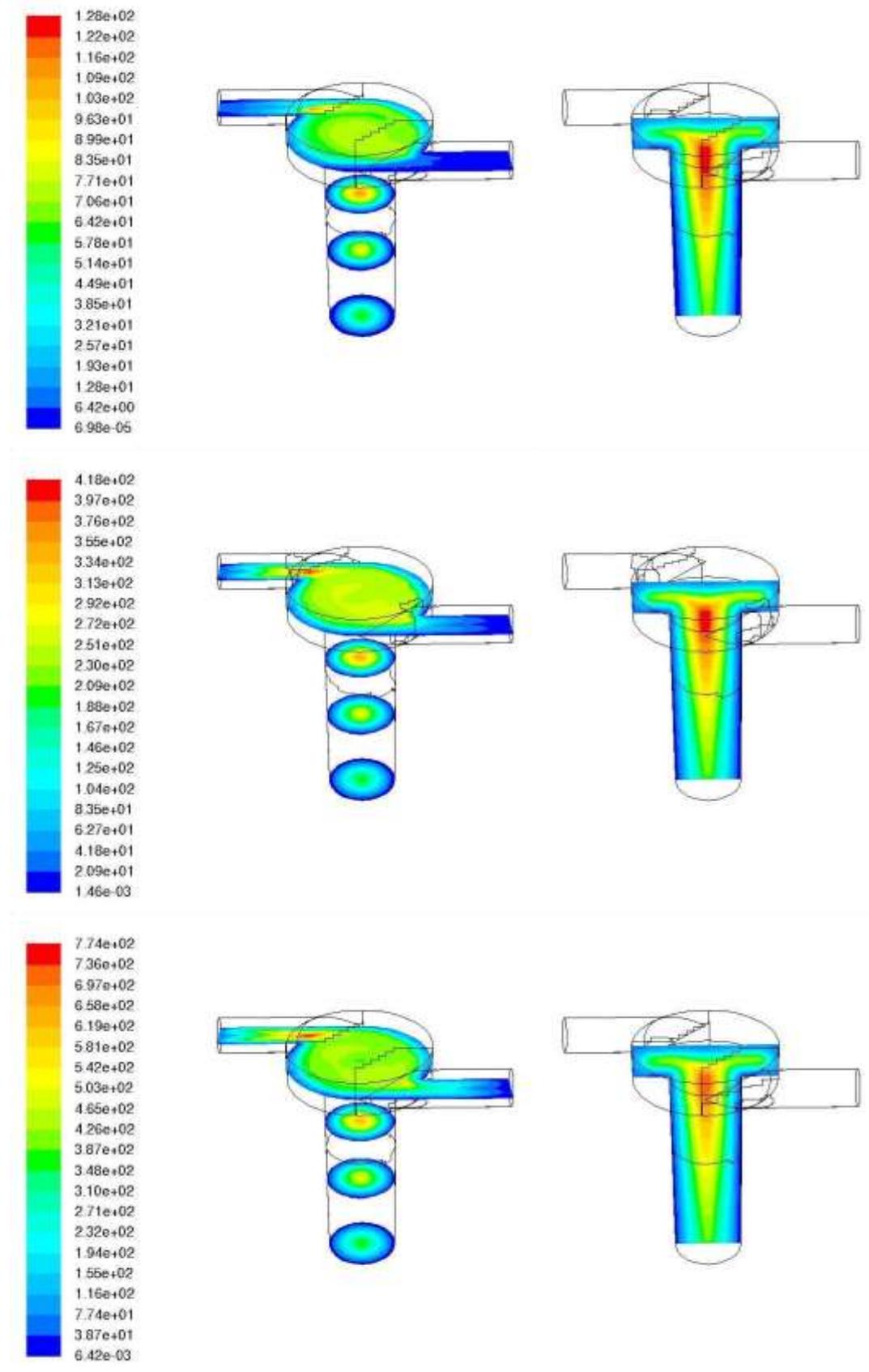
**Figura 5.32:** Profili dell'energia cinetica turbolenta ( $k$ ) nel VM della miscela acetone-acqua alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Dissipazione dell'energia cinetica ( $\epsilon$ )



**Figura 5.33:** Profili della dissipazione dell'energia cinetica ( $\epsilon$ ) nel VM della miscela acetone-acqua alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Numero di Reynolds ( $Re$ )



**Figura 5.34:** Profili del numero di Reynolds turbolento ( $Re$ ) nel VM della miscela acetone-acqua alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Grado di miscelazione

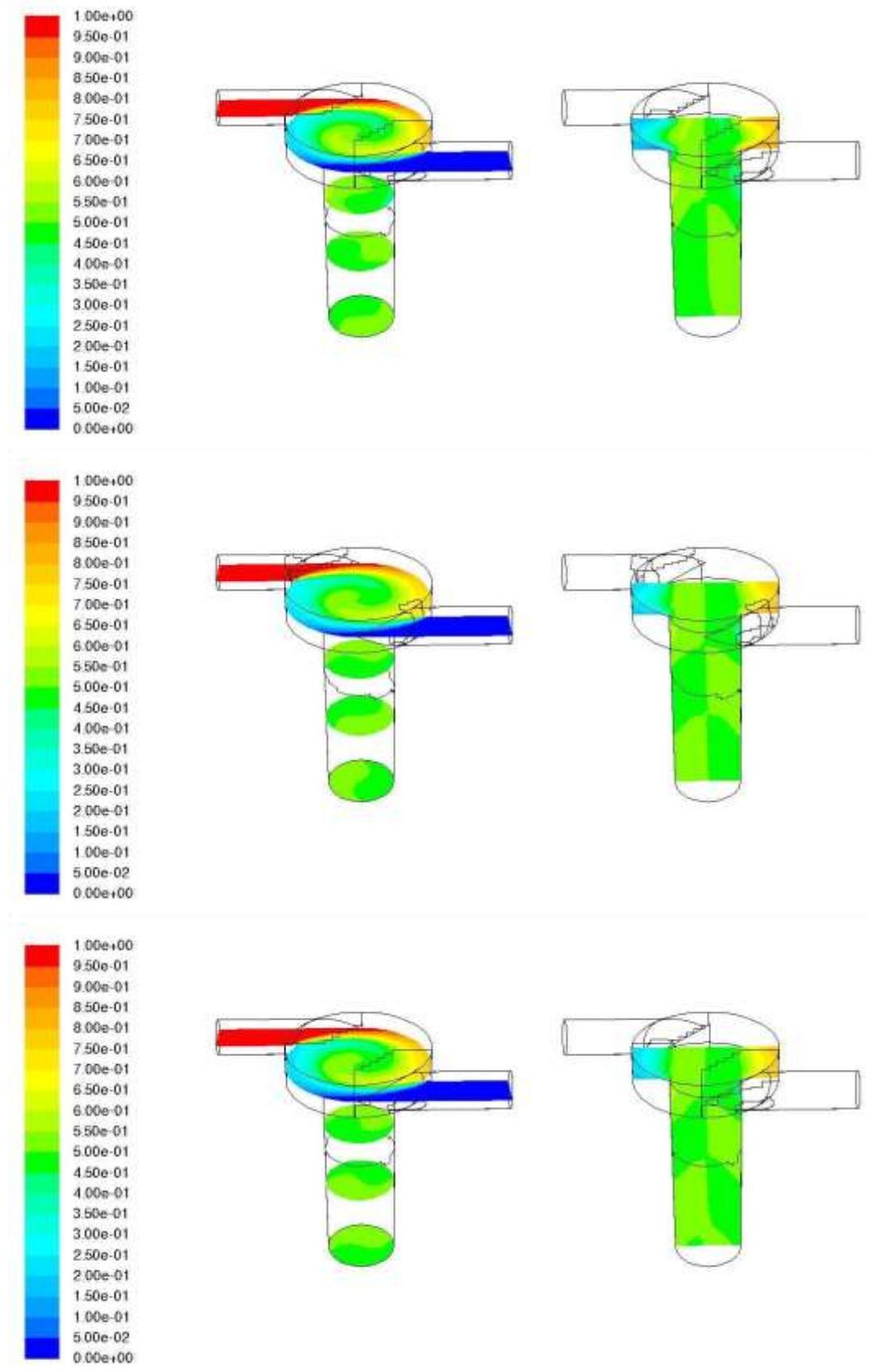
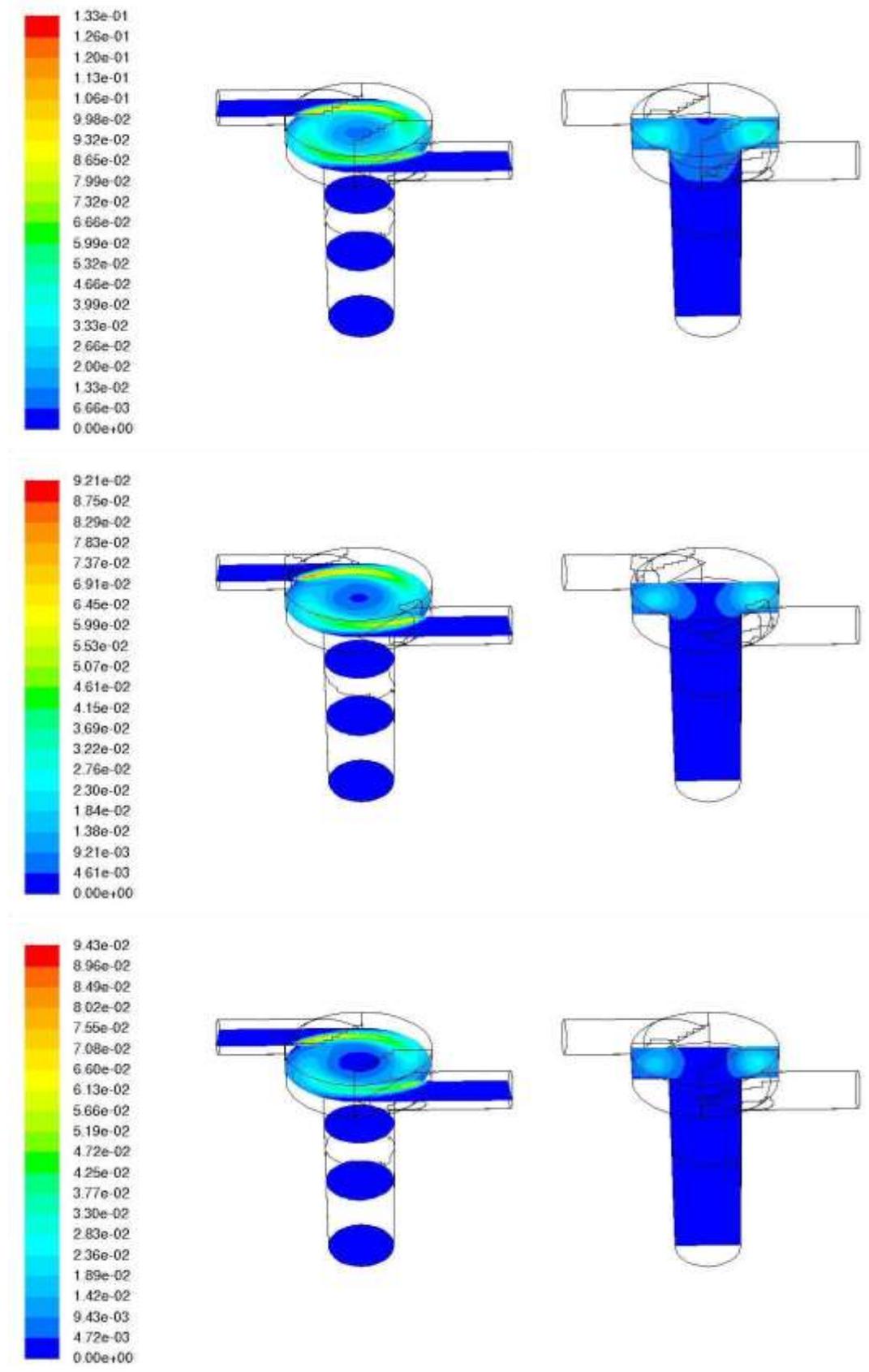


Figura 5.35: Profili del grado di miscelazione nel VM della miscela acetone-acqua alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Varianza del grado di miscelazione



**Figura 5.36:** Profili della varianza del grado di miscelazione nel VM della miscela acetone-acqua alle portate (dall'alto al basso) di 20, 60, 120 mL/min.

## Momenti della CMD

### Momento di ordine 0

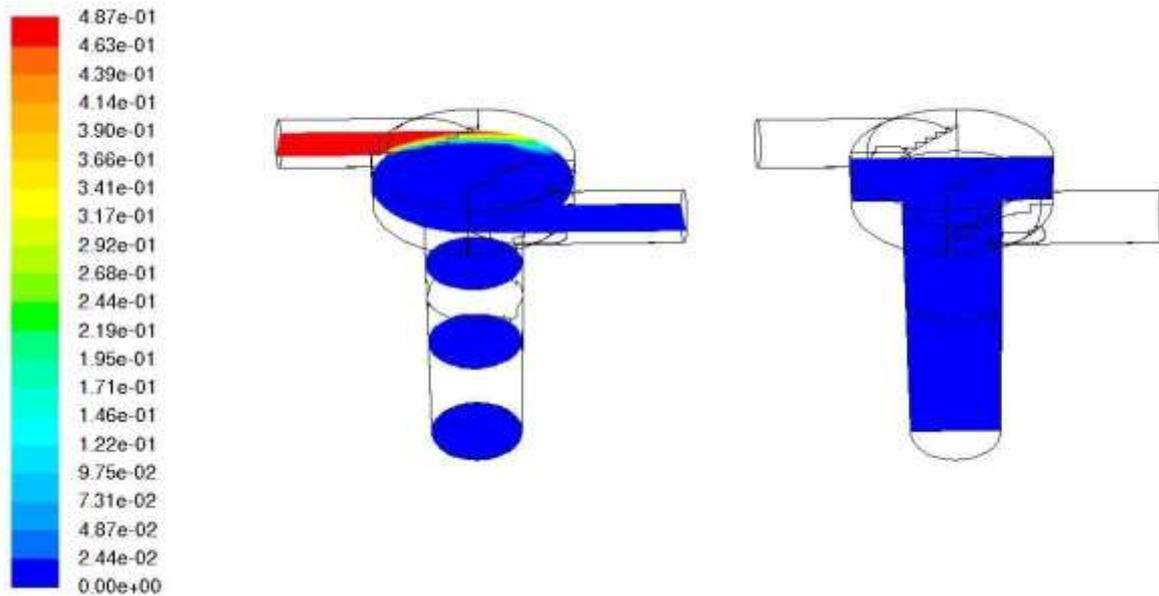


Figura 5.37: Profili del momento di ordine 0 nel VM della miscela acetone-acqua alla portata di 60 mL/min.

### Momento di ordine 1

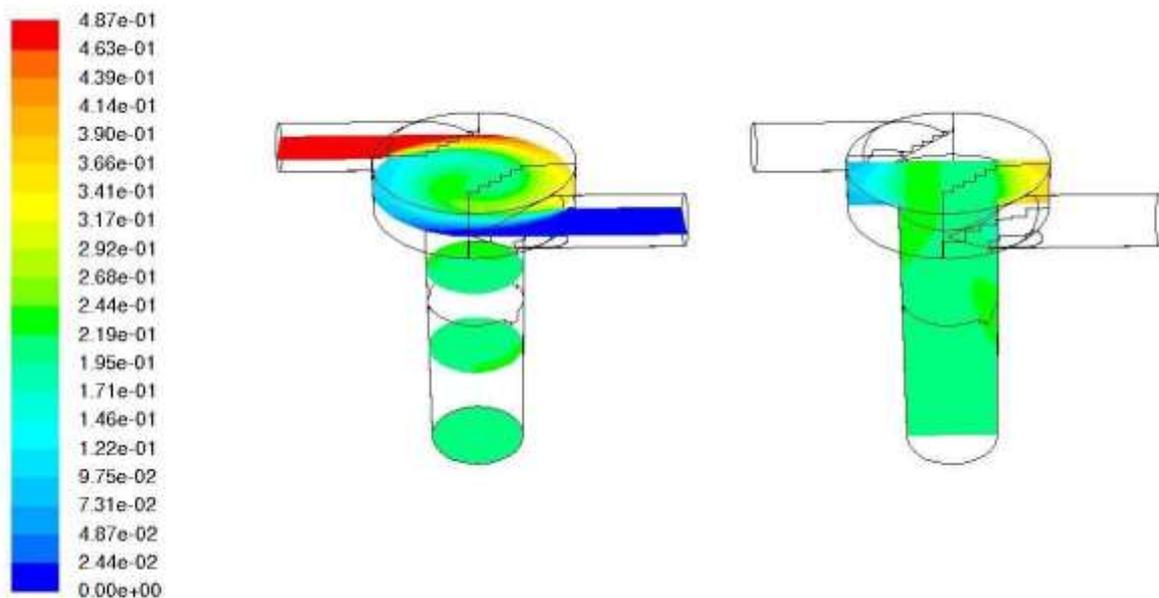


Figura 5.38: Profili del momento di ordine 1 nel VM della miscela acetone-acqua alla portata di 60 mL/min.

### Momento di ordine 2

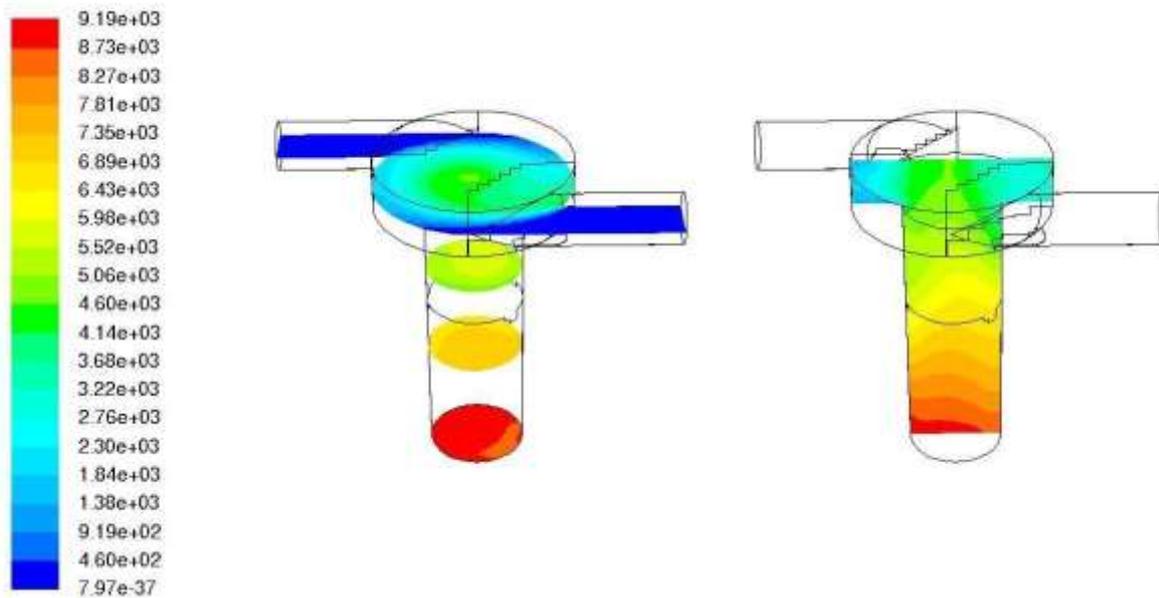


Figura 5.39: Profili del momento di ordine 2 nel VM della miscela acetone-acqua alla portata di 60 mL/min.

### Momento di ordine 3

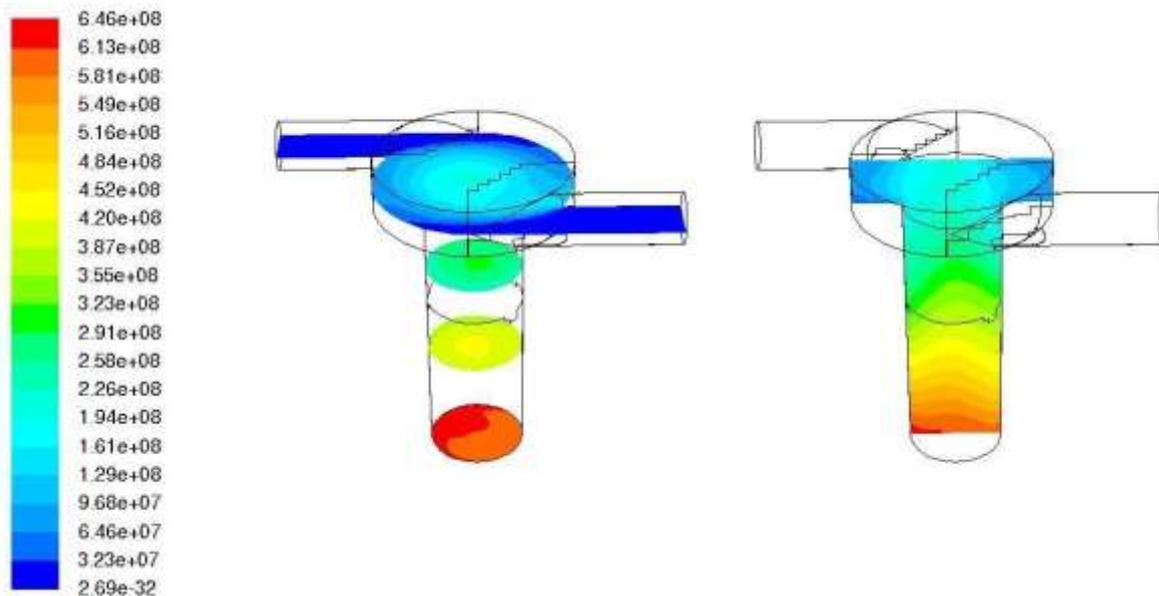
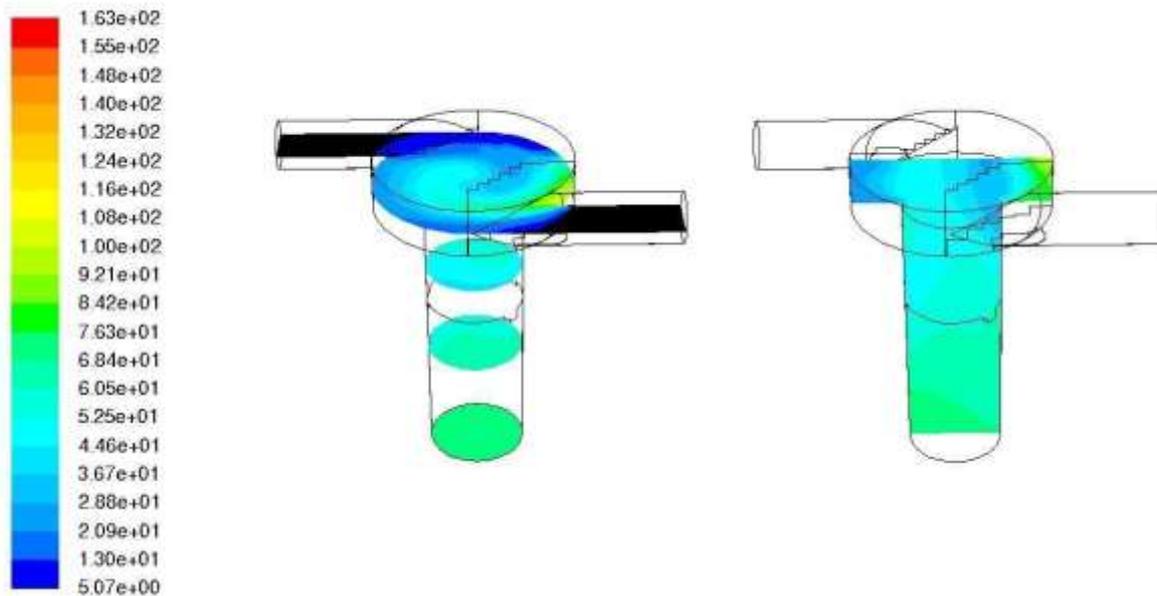


Figura 5.40: Profili del momento di ordine 3 nel VM della miscela acetone-acqua alla portata di 60 mL/min.

## Raggio di giro



**Figura 5.41:** Profili del raggio di giro nel VM della miscela acetone-acqua alla portata di 60 mL/min.

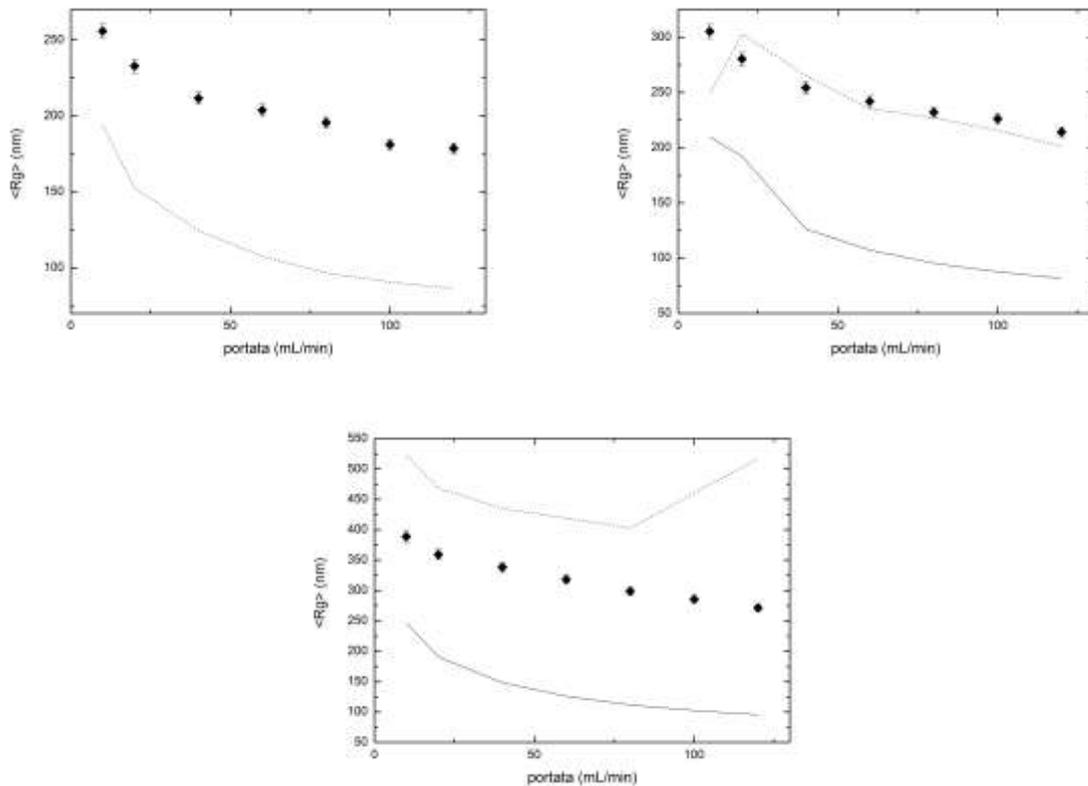
Le figure da (5.37) a (5.40) illustrano i profili dei momenti di ordine 0, 1, 2 e 3 della CMD alla portata di 60 ml/min. I profili sono anche in questo caso molto simili a quelli ottenuti per il Multi Inlet Vortex Mixer.

Il momento di ordine 0, illustrato in figura (5.37), assume valori alti solo in prossimità dell'ingresso di solvente, per poi calare una volta che si miscela con l'acqua.

Il momento di ordine 1, illustrato in figura (5.38), raggiunge sin da subito il suo valore finale. Come già accennato, tale valore dipende dalla concentrazione di polimero disciolto nella corrente in ingresso e quindi il momento di ordine 1 è uguale alle configurazioni SSW e SWSW del Multi Inlet Vortex Mixer.

I momenti di ordine 2 e 3, illustrato in figura (5.39) e (5.40), hanno un andamento crescente lungo l'asse del condotto d'uscita. Tale comportamento potrebbe influire sui risultati della simulazione. Utilizzando una geometria con un condotto d'uscita più lungo è possibile che i cluster molecolari continuino il fenomeno di aggregazione e quindi aumentino le loro dimensioni in termini di raggio di giro. Tale ipotesi è inoltre supportata dalla figura (5.41). Essa raffigura il profilo che assume il raggio di giro all'interno del reattore. Si vede come in prossimità dell'uscita i valori assunti da tale grandezza siano superiori a quelli presenti all'interno della camera di miscelazione.

## 5.6 Predizione del modello per la dimensione media delle nanoparticelle



**Figura 5.42:** Grafici del raggio di giro nel CIJM in funzione della portata (da 10 a 120 mL/min) alle concentrazioni di PCL in ingresso di 3, 6 e 9 mg/mL. I punti isolati rappresentano i valori sperimentali, la linea continua le simulazioni con kernel solo browniano e la linea tratteggiata le prove con kernel Browniano più turbolento.

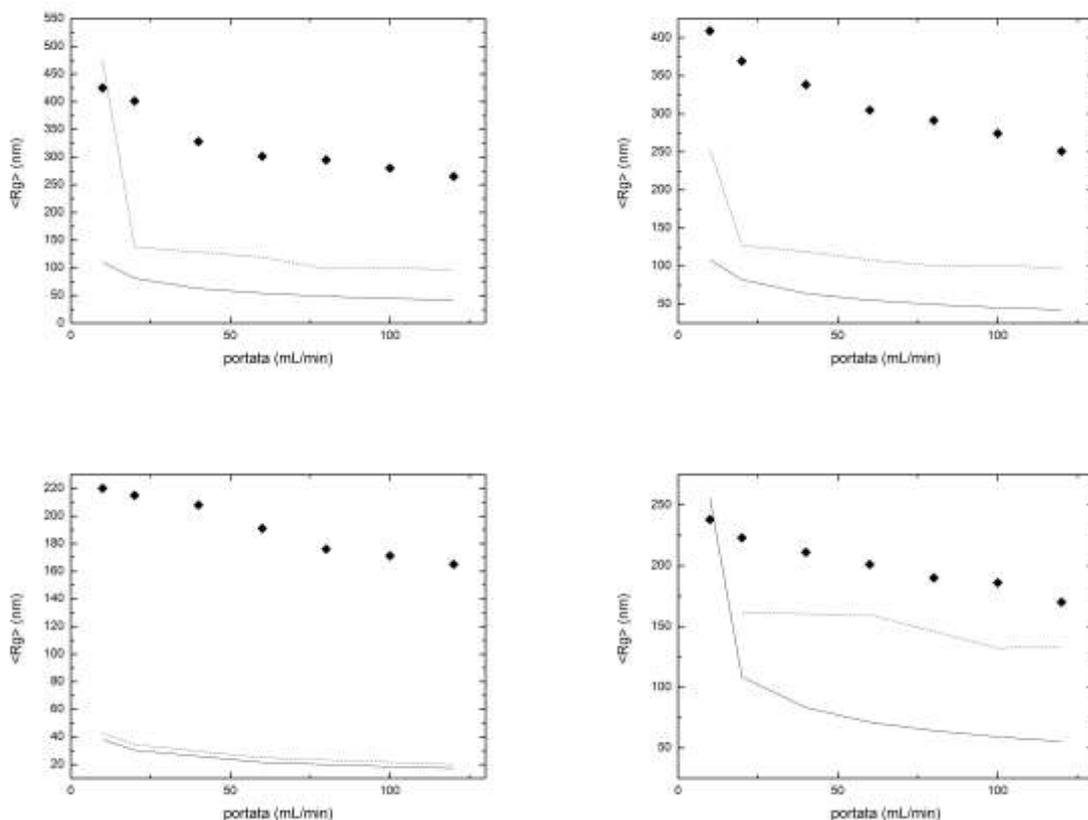
I tre grafici (5.42) mostrano i valori del raggio di giro, sia misurato sperimentalmente, sia calcolato con kernel d'aggregazione Browniano e considerando l'effetto combinato di aggregazione Browniana e quella dovuta alle fluttuazioni turbolente. Si nota come all'aumentare della concentrazione di PCL in ingresso (3, 6 e 9 mg/mL) il raggio di giro aumenti. Il risultato è in linea con le aspettative, dato che si inserisce nel reattore una maggior quantità di polimero che va a precipitare maggiormente, generando aggregati più grandi.

Anche i risultati ottenuti al variare del kernel sono in linea con le aspettative. Aggiungendo il contributo del kernel turbolento, la simulazione vedrà condizioni più favorevoli all'aggregazione, ottenendo come risultato finale cluster con raggi di giro maggiori.

Analizzando ciò che succede al variare della portata in ingresso, si osserva, in particolare per quanto riguarda le simulazioni con solo kernel Browniano, che ad alte portate in ingresso gli aggregati molecolari sono di dimensioni inferiori rispetto a basse portate. Ciò può essere interpretato con il fatto che il fluido staziona per un tempo inferiore all'interno del reattore e quindi ha poco tempo a disposizione per accrescere. Un altro fattore che può influenzare questo risultato è dato dalla micromiscelazione del sistema e, nello specifico, dalla sua varianza. Dai grafici del paragrafo (5.3) si osserva che a portate maggiori il sistema ha una varianza limitata

in uno spazio minore, in prossimità del piano di interferenza. Essendo in presenza di un ambiente uniformemente miscelato, le condizioni necessarie a fare avvenire l'aggregazione possono presentarsi in molti più punti, ottenendo quindi un maggior numero di molecole, ma di dimensione minore (curve di distribuzione, paragrafo 5.7).

Un altro risultato che emerge dai grafici è la asimmetria del contributo del kernel turbolento in relazione alla crescita del raggio di giro. Come anticipato nella sezione riguardante la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta,  $\epsilon$ , nel paragrafo (5.3), ad alte portate si hanno valori maggiori di questa proprietà e si ottiene quindi un valore più alto del kernel d'aggregazione. In questo modo, rispetto ai valori ottenuti con kernel di aggregazione solo Browniano, si ha che ad alte portate i valori del raggio di giro delle simulazioni aumentano in maniera superiore rispetto a quelli calcolati a basse portate.

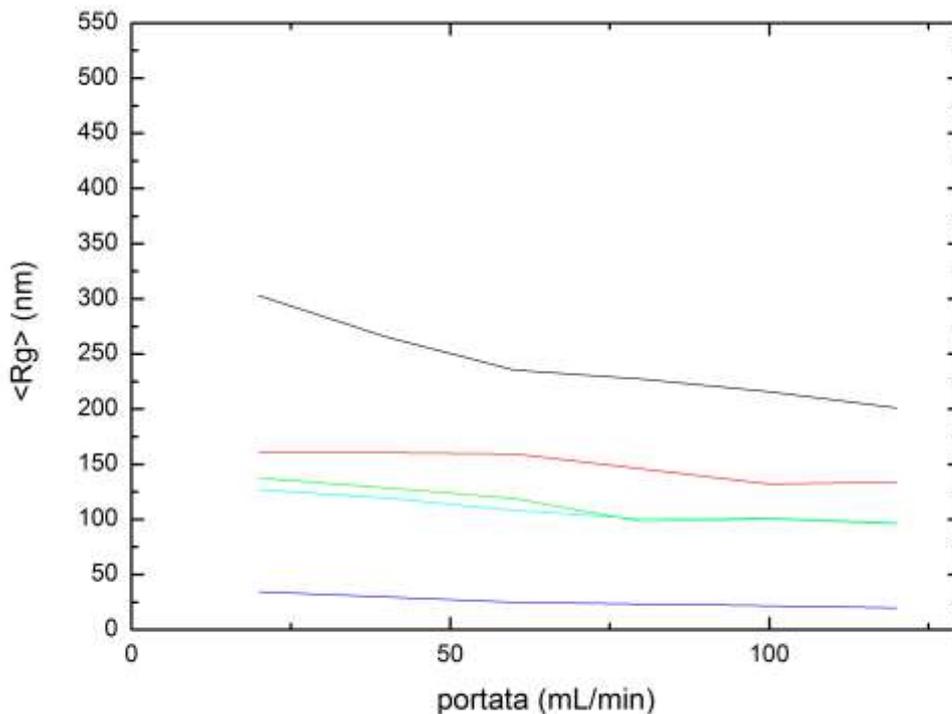


**Figura 5.43:** Grafici del raggio di giro in funzione della portata (da 10 a 120 mL/min) alle concentrazioni di PCL in ingresso di 6 mg/mL, nel MIVM nelle configurazioni SSWW, SWSW, SWWW e nel VM (dall'alto a sinistra fino a in basso a destra). I punti isolati rappresentano i valori sperimentali, la linea continua le simulazioni con kernel solo browniano e la linea tratteggiata le prove con kernel Browniano più turbolento.

La figura (5.43) illustra il raggio di giro degli aggregati ottenuti il Multi Inlet Vortex Mixer alle configurazioni SSWW, SWSW e SWWW e con il Vortex Mixer. A differenza del CIJM, le simulazioni si discostano abbastanza dai dati sperimentali, sottostimando il raggio di giro. Una probabile causa può essere correlata alla lunghezza del tubo di uscita della miscela. Come mostrano la figura (5.29) del paragrafo (5.4), il polimero in prossimità dell'uscita dal tubo non

ha completato il processo di aggregazione. Simulando quindi geometrie di miscelatori con un condotto di uscita di lunghezza maggiore si potrebbero ottenere risultati più accurati.

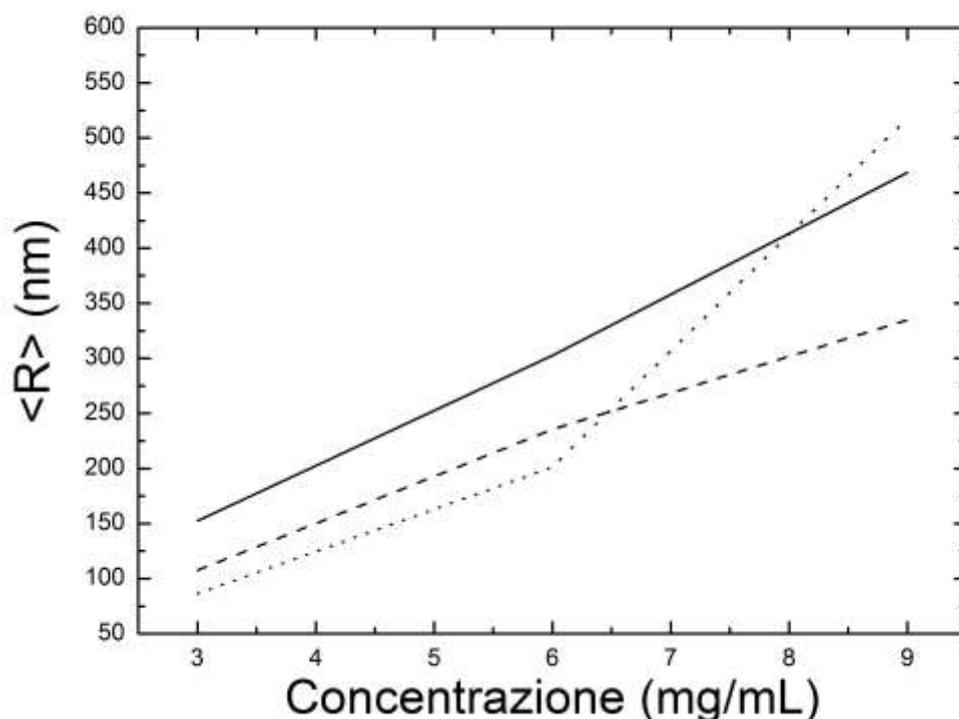
Si può notare inoltre come la concentrazione di polimero influenzi anche il contributo della parte turbolenta sul kernel di aggregazione. La configurazione SWWW, avendo un solo ingresso di solvente, ha una concentrazione totale all'interno del miscelatore dimezzata rispetto alle altre 3 configurazioni. Dai grafici si nota appunto che le simulazioni ottenute non risentono apprezzabilmente del contributo turbolento, che quindi dà risultati simili a quelle ottenute con kernel solo Browniano.



**Figura 5.44:** Grafico del raggio di giro in funzione della portata (da 10 a 120 mL/min) alle concentrazioni di PCL in ingresso di 6 mg/mL, con kernel d'aggregazione Browniano più turbolento. I dati sono riferiti a CIJM (nero), VM (rosso), MIVM-SSWW (verde), MIVM-SWSW (azzurro) e MIVM-SWWW (blu).

La figura (5.44) confronta i risultati ottenuti con le varie tipologie di miscelatore, a parità di concentrazione di polimero in ingresso (6 mg/mL). Come precedentemente accennato, si nota come le simulazioni ottenute con il Multi Inlet Vortex Mixer e il Vortex Mixer producano risultati inferiori per quanto riguarda il raggio di giro.

Inoltre confrontando le due diverse modalità di alimentazione al miscelatore, SSWW e SWSW, si vede come modificare la disposizione in ingresso di solvente e anti-solvente non produca apprezzabili variazioni di risultati. La configurazione SWWW invece dà valori di raggio di giro molto più bassi. Ciò però non è imputabile solo al modello, ma è dovuto principalmente al fatto che la concentrazione all'interno del miscelatore è la metà rispetto agli altri 4 casi, dato che entra una sola corrente di solvente a fronte di tre correnti di anti-solvente.



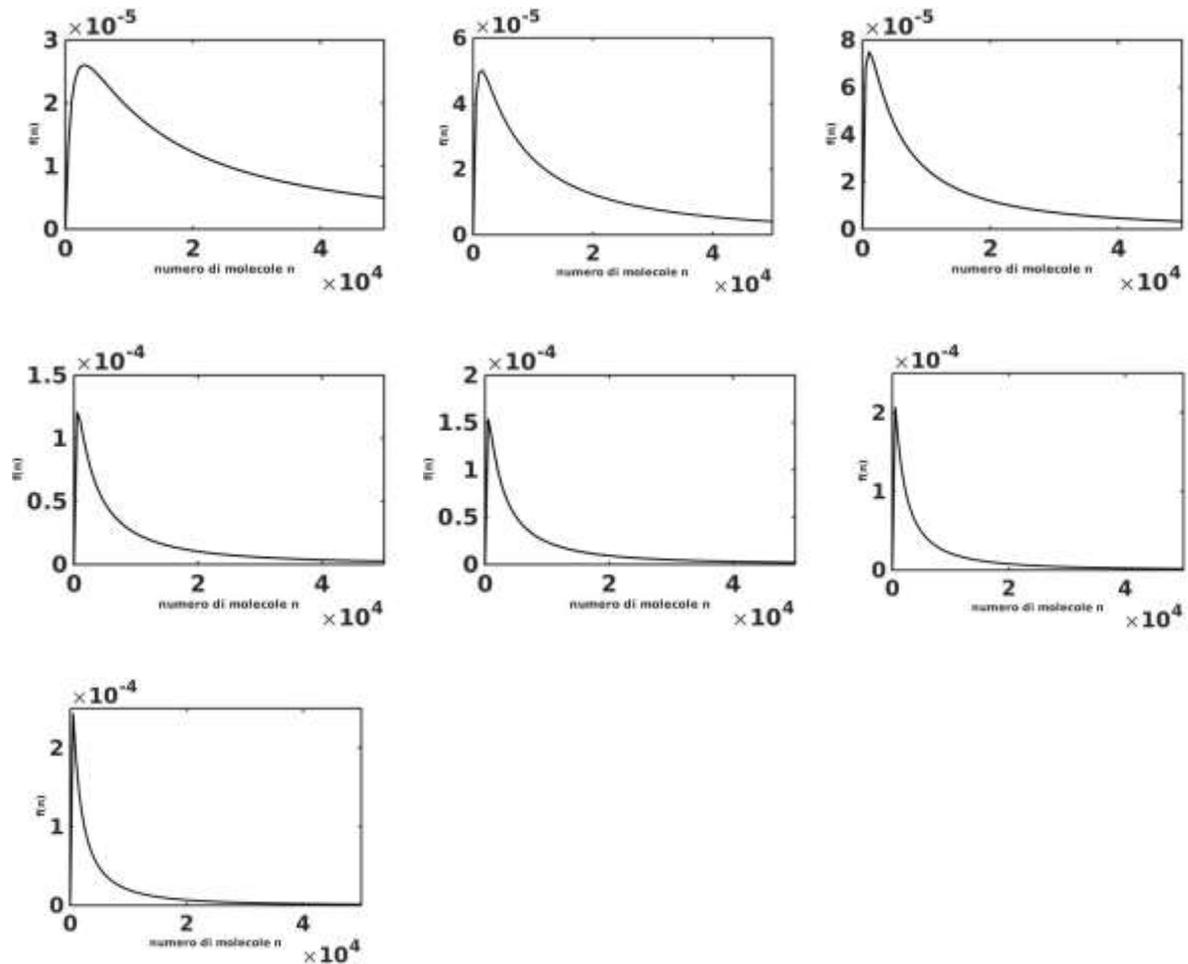
**Figura 5.45:** Grafico del raggio di giro della miscela acetone-acqua nel CIJM in funzione della concentrazione (3, 6 e 9 mg/mL) con kernel d'aggregazione Browniano più turbolento. I dati sono riferiti alla portata di 20 mL/min (linea continua), di 60 mL/min (linea tratteggiata) e di 120 mL/min (linea a punti).

La figura (5.45) mostra come varia il raggio di giro in funzione della concentrazione. Come già anticipato, il raggio di giro diventa maggiore all'aumentare della concentrazione di PCL in ingresso. Per quanto riguarda l'effetto della portata, si può vedere come portate inferiori generino aggregati di dimensioni maggiori, a causa del maggior tempo di residenza all'interno del miscelatore.

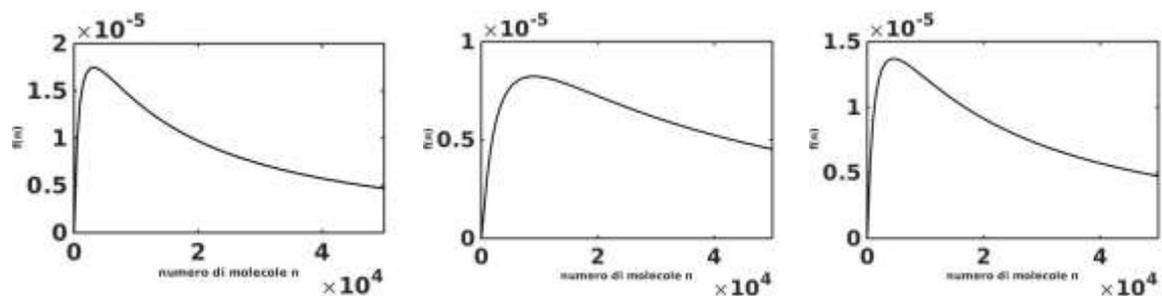
Si può notare inoltre che ad alte concentrazioni ed alte portate, le simulazioni cominciano a discostarsi dai dati sperimentali. Ciò può essere spiegato dal fatto che il contributo del kernel turbolento è sovrastimato per queste condizioni operative, ottenendo quindi un limitato campo di validità del modello.

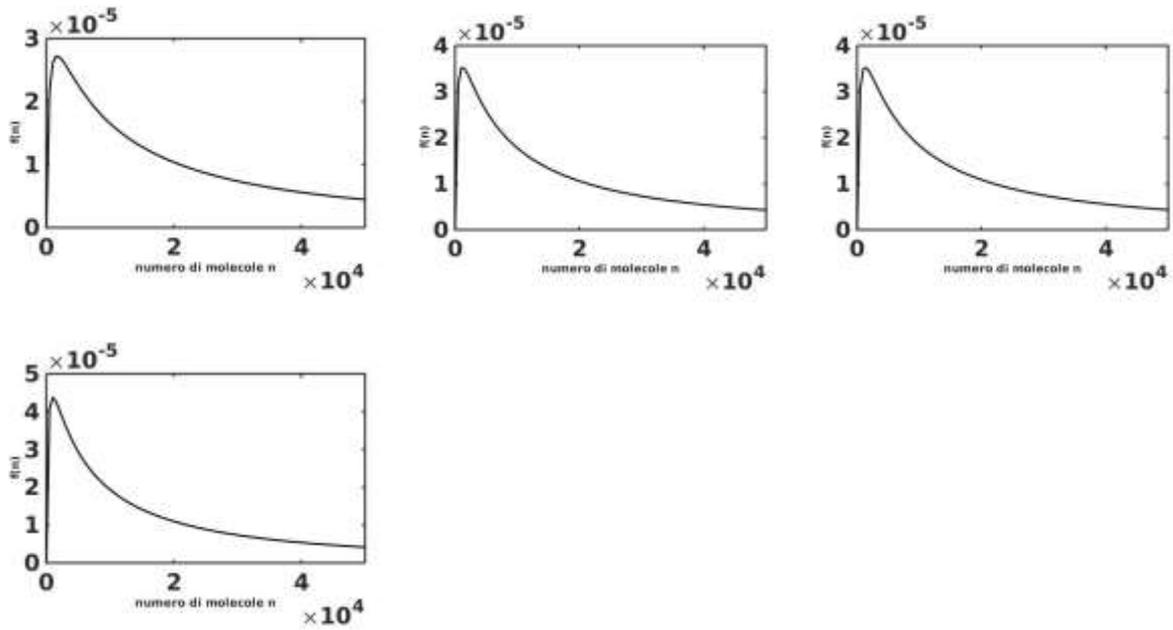
## 5.7 Curve di distribuzione

Come descritto nel paragrafo (3.2), con l'ausilio dei momenti è possibile ricostruire la curva di distribuzione granulometrica delle nanoparticelle. Si è quindi utilizzata l'equazione (3.14) con il software MATLAB per ottenere i seguenti grafici.



**Figura 5.46:** Curve di distribuzione degli aggregati molecolari a concentrazione 3 mg/mL alle portate (dall'alto al basso) di 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 mL/min.





**Figura 5.47:** Curve di distribuzione degli aggregati molecolari a concentrazione 6 mg/mL alle portate (dall'alto al basso) di 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 mL/min.

Osservando le curve lognormali di distribuzione degli aggregati molecolari si nota come a portate maggiori la curva si appiattisca. Si ottiene quindi come risultato la presenza di aggregati di dimensioni più piccole, ma in maggior quantità, in linea con i risultati ottenuti nel paragrafo (5.6).



## 6. CONCLUSIONI

Il lavoro svolto tratta la simulazione di un processo di aggregazione molecolare noto come nano-precipitazione flash. Il polimero utilizzato è il policaprolattone (PCL), molecola oggi ampiamente studiata nei campi farmaceutici e cosmetici, grazie al fatto di essere biocompatibile. L'aggregazione o auto-organizzazione delle molecole di polimero avviene tramite la tecnica dello spostamento di solvente, che consiste nello sciogliere il PCL in un buon solvente e successivamente miscelarlo con un anti-solvente. Quando i due fluidi si mescolano, il polimero precipita, aggregandosi o auto-organizzandosi. La dimensione degli aggregati formati, in termini di raggio di giro, è il parametro fondamentale che si vuole misurare.

Si è quindi proceduto a costruire e validare un modello computazionale in grado di predire come varia il raggio di giro modificando le condizioni operative: tipologia di reattore, solvente, concentrazione di PCL in ingresso e modalità di simulazione. Attraverso un'analisi modellistica con il software Fluent sono state simulate le varie casistiche e confrontate con quelle sperimentali.

Per lo studio di questo processo è stato quindi usato l'approccio multiscala, con le equazioni della fluidodinamica computazionale accoppiate a quelle dei bilanci di popolazione dei cluster molecolari, integrati con la legge di Flory. Per risolvere queste equazioni è stato utilizzato il metodo dei momenti, ossia il QMOM e i DQMOM-IEM.

Sono state svolte prove con 3 diversi tipi di reattore: il Confined Impinging Jet Mixer (CIJM), il Vortex Mixer (VM) e il Multi Inlet Vortex Mixer (MIVM). Il primo è formato da 2 getti collidenti, mentre il secondo e il terzo hanno gli ingressi posti tangenzialmente alla camera principale cilindrica, 2 nel caso del Vortex Mixer e 4 nel caso del Multi Inlet Vortex Mixer. Inoltre per quanto riguarda il Multi Inlet Vortex Mixer sono state valutate diverse configurazioni in ingresso: 2 entrate di solvente vicine, 2 entrate di solvente opposte e 1 sola entrata di solvente con 3 di anti-solvente.

Durante le prove le portate in ingresso sono sempre state simulate con rapporti volumetrici di 1:1, con un range di valori compresi tra i 10 mL/min e i 120 mL/min. La maggior parte delle prove sono state effettuate utilizzando l'acetone come solvente, mentre per il Confined Impinging Jets Mixer è stato valutato anche l'acetonitrile. Per quanto riguarda le simulazioni svolte con Confined Impinging Jets Mixer sono state provate tre diverse concentrazioni iniziali di PCL, ossia 3, 6 e 9 mg/mL.

Sono stati valutati i profili delle proprietà del campo di moto, dei momenti della CMD e del raggio di giro, confrontando i risultati ottenuti al variare delle condizioni operative. Dopodiché sono state ricostruite le curve di distribuzione della CMD, grazie ai momenti calcolati nelle simulazioni.

Analizzando i risultati riguardanti il raggio di giro calcolato, si ha come trend generale un incremento all'aumentare della concentrazione di polimero in ingresso e al diminuire della

portata. Inoltre si vede come il modello costruito approssimi molto bene i dati sperimentali, presentando solo alcuni limiti a basse concentrazioni.

Al fine di migliorare il modello utilizzato si potrebbero quindi aggiungere correzioni all'algoritmo di calcolo in modo da predire il comportamento degli aggregati a basse concentrazioni in ingresso, che con l'attuale modello risultano sottostimati. Si potrebbe modificare l'espressione della legge di solubilità per vedere se migliora la predizione su un range maggiore di concentrazioni di polimero in ingresso.

Inoltre si potranno svolgere ulteriori studi per quanto riguarda il solvente utilizzato, sia andando ad approfondire le simulazioni con acetonitrile, sia andando ad investigare ulteriori solventi, come ad esempio il tetraidrofurano (THF). Bisognerà quindi partire nuovamente dalla MD per studiare le interazioni delle singole molecole, per arrivare poi ai bilanci di popolazione, in cui compare la legge di Flory, e alla fluidodinamica. Per i nuovi solventi bisognerà quindi valutare i giusti parametri di Flory ed un'appropriata legge di solubilità.

Infine il modello andrà sperimentato sulle nanocapsule. Finora sono state svolte simulazioni esclusivamente con nanoparticelle e quindi sarà interessante scoprire come evolve la situazione andando a studiare il fenomeno dell'aggregazione attorno ad un nucleo di diverso materiale

## Lista dei simboli

$r$  end-to-end

$\theta_{ij}$  angolo di legame

$R_g$  raggio di giro

$C_\infty$  coefficiente caratteristico di Flory

$k_B$  costante di Boltzmann

$T$  temperatura

$n$  numero di macromolecole

$M_w$  massa molare

$x_A$  frazione molare di acetone

$k(x_A)$  coefficiente caratteristico di Flory

$\nu(x_A)$  esponente caratteristico di Flory

$\mu$  viscosità dinamica

$\rho$  densità

$v$  velocità

$Re$  numero di Reynolds

$t$  tempo

$\xi$  coefficiente di resistenza aerodinamica

$\beta$  kernel di aggregazione

$d_p$  diametro della particella

$\varepsilon$  velocità di dissipazione della turbolenza

$\nu$  viscosità cinematica

$St$  numero di Stokes

$t_p$  tempo caratteristico della particella

$t_f$  tempo caratteristico del fluido

$L$  lunghezza caratteristica

$U$  velocità del fluido

$D$  coefficiente di diffusione

$S$  termine sorgente dell'equazione di trasporto

$Kn$  numero di Knudsen  
 $\lambda$  cammino libero medio  
 $\langle \ \rangle$  media di Favre  
 $u_i$  velocità fluttuante  
 $P$  pressione  
 $k$  energia cinetica turbolenta  
 $C_\mu, C_{\varepsilon 1}, C_{\varepsilon 2}$  coefficienti del modello  $k$ - $\varepsilon$   
 $\Gamma_t$  viscosità turbolenta  
 $f(n)$  funzione di densità in numero  
 $m^{(k)}$  momento di ordine  $k$   
 $w_\alpha$  peso della formula di quadratura  
 $g(w_\alpha)$  nodi della formula di quadratura  
 $p_i$  peso dell'ascissa  $\xi_i$   
 $\xi_i$  ascissa (frazione massica) relativa all'ambiente  $i$   
 $\gamma_M$  velocità di micromiscelazione  
 $\mu$  media della distribuzione lognormale  
 $\sigma$  varianza della distribuzione lognormale  
 $S$  sovrasaturazione  
 $c_{PCL}$  concentrazione di PCL  
 $\zeta$  frazione molare in massa  
 $\zeta'^2$  varianza della frazione molare in massa

## **Abbreviazioni**

PCL – Polycaprolactone  
 FNP – Flash nano-precipitation  
 CIJM – Confined Impinging Jet Mixer  
 VM – Vortex Mixer  
 MIVM – Multi-Inlet Vortex Mixer  
 CFD – Computational Fluid Dynamics

PBE – Population Balance Equation

MOM – Method of Moment

DQMOM-IEM – Direct Quadrature Method of Moment – Interaction and Exchange with the Mean

CMD – Cluster Mass Distribution

RANS - Reynolds-averaged Navier–Stoke

UDF - User Define Function

SSWW - Solvente-Solvente-Acqua-Acqua

SWSW - Solvente-Acqua-Solvente-Acqua

SWWW – Solvente-Acqua-Acqua-Acqua

## **Bibliografia**

- Ferri A., Kumari N., Peila R. and Barresi A.A., 2017. Production of menthol-loaded nanoparticles by solvent displacement, *Canadian Journal Chemical Engineering*, vol. 95 n. 9, pp. 1690-1706.
- Flory P., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press., New York, USA.
- Fox R. O. and Marchisio D.L., 2013, *Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems*, Cambridge University Press, New York, USA.
- Di Pasquale N., Marchisio D.L., Barresi A.A. and Carbone P., 2014. Solvent structuring and its effect on the polymer structure and processability: the case of water-acetone poly- $\epsilon$ -caprolactone mixtures. *Journal of Physical Chemistry*, 118,13258-67.
- Di Pasquale N., Marchisio D.L. and Barresi A.A., 2012. Model validation for precipitation in solvent-displacement processes. *Chem. Eng. Sci.*, 84, 671.
- Jones R.A.L., 2002, *Soft condensed matter*, Oxford Univ. Press, New York, USA.
- Lavino A.D., Di Pasquale N., Carbone P., Barresi A.A. and Marchisio D.L., Simulation of macromolecule self-assembly in solution: a multiscale approach. 2016
- Lavino A.D., Di Pasquale N., Carbone P. and Marchisio D., 2017. A novel multiscale model for the simulation of polymer flash nano-precipitation. *Chemical Engineering Science*.
- Lince F., Marchisio D.L. and Barresi A.A., 2008. Strategies to control the particle size distribution of poly- $\epsilon$ -caprolactone nanoparticles for pharmaceutical applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 505.
- Lince, F., Marchisio, D. and Barresi, A., 2011. A comparative study for nanoparticle production with passive mixers via solvent-displacement: Use of CFD models for optimization and design. *Chem. Eng. Proc.* 50 (4), 356.
- Lince F., Marchisio D.L. and Barresi A.A., 2009. Smart mixers and reactors for the production of pharmaceutical nanoparticles: Proof of concept. *Chem. Eng. Res. and Des.* 87 (4), 543.
- Rubinstein M. and Colby R. H., 2003, *Polymer Physics*, Oxford Univ. Press, New York, USA.