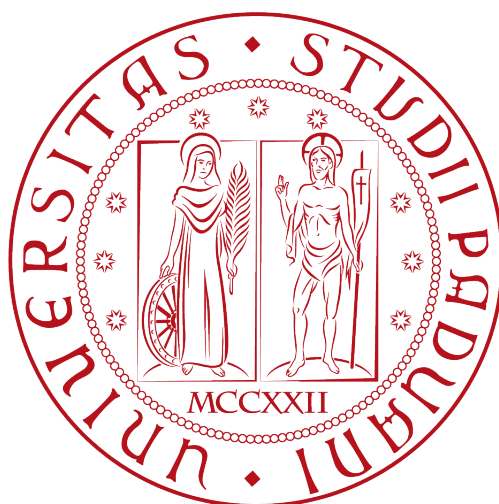


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI FISICA E ASTRONOMIA

Corso di Laurea in
Fisica



Tesi di Laurea Triennale

Studio *in silico* di meccanismi di reazioni autocatalitiche in microgeometrie

Relatore:

prof. Alberto Garfagnini

Correlatore:

prof. Antonino Polimeno

Laureando:

Andrea Cannizzo

Matr. 1001937

Anno Accademico 2014/2015

Indice

Indice	i
Elenco delle figure	iii
1 Introduzione e metodi	1
1.1 Microfluidica	1
1.2 Reazioni Autocatalitiche	2
1.2.1 Modello SIR	3
1.3 Modelli delle geometrie utilizzate	4
1.4 Metodi di risoluzione	5
1.4.1 Moto del liquido	6
1.4.2 Advezione, diffusione e reazione	6
2 Analisi e conclusioni	9
2.1 Parametri	9
2.2 Autocatalisi	9
2.3 Condizioni d'innescio	12
2.3.1 Risultati pilota	12
2.3.2 Risultati	14
2.4 Tempi di reazione e stazionarietà	17
2.5 Sommario e conclusioni	22
Bibliografia	25

Elenco delle figure

1.1	Curva sigmoidea con $[A]_0 = [B]_0 = 1 \text{ mol/m}^3$ e $k = 1 \text{ m}^3/\text{mol s}$	3
1.2	Modelli utilizzati per i microdispositivi	5
2.1	Concentrazione iniziale di I	10
2.2	Concentrazione di S, I ed R all'istante $t \approx 10.5 \text{ s}$	10
2.3	Concentrazione di S, I ed R all'istante $t \approx 60 \text{ s}$	11
2.4	Concentrazione di S, I ed R all'istante $t \approx 63 \text{ s}$	11
2.5	Concentrazione di S, I ed R all'istante $t \approx 210 \text{ s}$	11
2.6	Grafico del flusso integrato nel tempo di R , con velocità $v = 0.1 \text{ mm/s}$	13
2.7	Grafico del flusso istantaneo di R , con velocità $v = 0.05 \text{ mm/s}$, $k_1 = 0.7$, in rosso con $k_2 = 0.1$ e in verde il caso con $k_2 = 0.3$	17
2.8	Grafici del tempo t_2 in funzione di k_1, k_2 per ogni geometria e velocità	21

Capitolo 1

Introduzione e metodi

L'obiettivo di questo elaborato è quello di studiare, attraverso delle simulazioni *in silico*, una reazione autocatalitica non lineare, descritta dal modello SIR, in un contesto microfluidico, attraverso uno studio sistematico condotto variando le costanti che regolano il comportamento dell'evoluzione del sistema reagente e le geometrie in cui ciò avviene. La tesi è organizzata come segue: in questo capitolo si introdurranno i sistemi studiati e le metodologie impiegate; nel capitolo successivo si esporranno e commenteranno i risultati ottenuti.

1.1 Microfluidica

La microfluidica è un settore tecnologico in ampio sviluppo e con numerose applicazioni, basato sulla fisica dei fluidi e sulla chimica di sistemi in fasi omogenee ed eterogenee.

La sua nascita può essere identificata con i primi sviluppi effettuati negli anni '80 nel campo dei sensori basati su microflussi, microsomie e microvalvole [1].

Il vantaggio della microfluidica è quello di migliorare le prestazioni dei dispositivi, sfruttando il comportamento dei fluidi in condizioni di flusso laminare. Il concetto chiave della microfluidica è proprio il fatto che per utilizzare quantità microscopiche di fluido bisogna necessariamente ridurre la superficie a contatto con il fluido.

La microfluidica ha un significativo impatto commerciale e scientifico. L'insieme di conoscenze nuove, che permettono di realizzare dispositivi per applicazioni impensabili fino a qualche anno fa, ha cambiato il mondo della fisica e della chimica applicata, in modo analogo a come i circuiti integrati hanno rivoluzionato l'elettronica.

Con *Lab-on-a-chip* (LOC) si intende un dispositivo in grado di realizzare funzioni multiple, normalmente realizzabili in un laboratorio classico, in un chip, grande da qualche millimetro a qualche centimetro quadrato [2].

I volumi di fluido trattati sono minimi, inferiori al picolitro, di conseguenza questi dispositivi vengono chiamati *Micro Total Analysis Systems* (μ TAS). Alcuni esempi dei possibili utilizzi possono essere dispositivi per la rilevazione di batteri e virus, oppure per l'analisi del DNA di singole cellule.

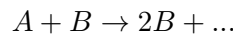
Un dispositivo LOC può dare molti vantaggi, tra cui un alto rapporto tra quantità di fluido e scarti prodotti, efficienza maggiore grazie ai tempi brevi richiesti per il mescolamento dei diversi fluidi, compattezza e minori costi di fabbricazione e smaltimento.

1.2 Reazioni Autocatalitiche

Le reazioni autocatalitiche sono quelle reazioni nelle quali uno dei prodotti è presente tra i reagenti [3], ossia è in grado di aumentare la velocità del processo globale, comportandosi come un vero e proprio catalizzatore. Sistemi autocatalitici sono frequenti in natura ed esempi significativi sono l'impoverimento dello strato di ozono stratosferico, l'assorbimento dell'ossigeno da parte dell'emoglobina e la reazione tra permanganato di potassio e acido ossalico in cui il manganese bivalente si comporta da catalizzatore.

La velocità delle reazioni autocatalitiche dipende dalla concentrazione di almeno uno dei prodotti della reazione stessa. Ne deriva, pertanto, che all'inizio la reazione procede lentamente poiché la concentrazione del prodotto che si comporta come catalizzatore è ancora bassa. Quando raggiunge valori elevati, la velocità di reazione aumenta in modo significativo per rallentare nuovamente quando la concentrazione del reagente è prossima all'esaurimento [4].

Un semplice esempio è quello in cui un reagente viene prodotto nel corso della reazione stessa, di cui dimostriamo il caratteristico andamento della curva:



Supponendo una legge cinetica del tipo:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

Definiamo con $[A]_0$ e $[B]_0$ le concentrazioni iniziali al tempo $t = 0$ delle due specie chimiche e x come l'aumento di $[B]_0$ nel tempo ($[B]_t = [B]_0 + x$) a scapito di una diminuzione di $[A]_0$ ($[A]_t = [A]_0 - x$) quindi:

$$\begin{aligned} -\frac{d([A]_0 - x)}{dt} &= \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 + x) \\ \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 + x)} &= k dt \end{aligned} \quad (1.1)$$

Decomponiamo il primo membro con il metodo delle frazioni parziali e integriamo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 + x)} &= \frac{P}{[A]_0 - x} + \frac{Q}{[B]_0 + x} \\ P([B]_0 + x) + Q([A]_0 - x) &= 1 \\ P[B]_0 + Px + Q[A]_0 - Qx &= 1 \\ x(P - Q) + P[B]_0 + Q[A]_0 &= 1 \rightarrow P = Q = \frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \\ \frac{1}{([A]_0 - x)([B]_0 + x)} &= \frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \left(\frac{1}{[B]_0 + x} - \frac{1}{x - [A]_0} \right) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Ora, sostituendo la (1.2) nella (1.1), integriamo e risolviamo per x ottenendo:

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{1}{([B]_0 + x')([A]_0 + [B]_0)} dx - \int_0^x \frac{1}{(x' - [A]_0)([A]_0 + [B]_0)} dx &= \int_0^t k dt' \\ \frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \left(\ln \frac{x + [B]_0}{[B]_0} - \ln \frac{x - [A]_0}{-[A]_0} \right) &= kt \end{aligned}$$

$$\ln \frac{[A]_0 (x + [B]_0)}{[B]_0 ([A]_0 - x)} = kt([A]_0 + [B]_0)$$

$$\frac{[A]_0 (x + [B]_0)}{[B]_0 ([A]_0 - x)} = e^{kt([A]_0 + [B]_0)}$$

$$x = \frac{[A]_0 (e^{kt([A]_0 + [B]_0)} - 1)}{e^{kt([A]_0 + [B]_0)} + \frac{[A]_0}{[B]_0}} \quad (1.3)$$

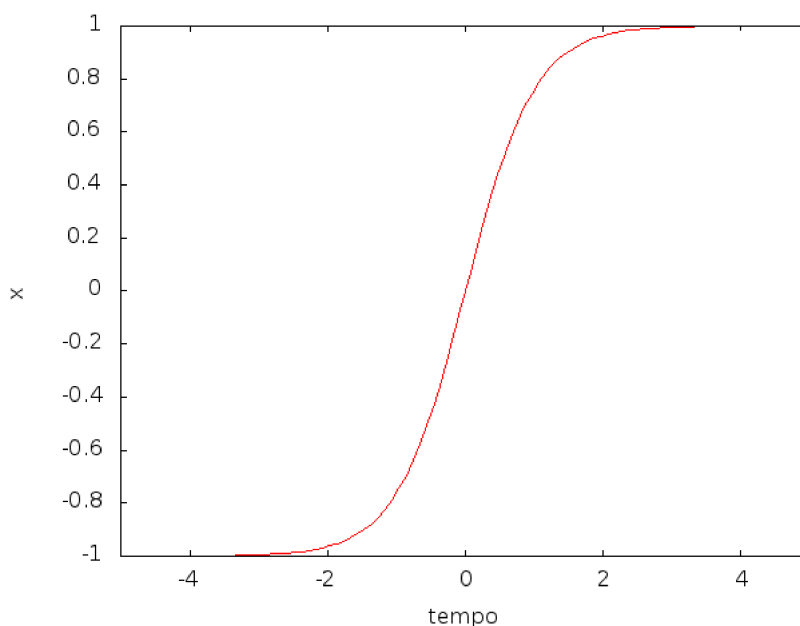


Figura 1.1: Curva sigmoidea con $[A]_0 = [B]_0 = 1 \text{ mol/m}^3$ e $k = 1 \text{ m}^3/\text{mol s}$

Come si può vedere nell'equazione (1.3) al tempo $t = 0$ abbiamo che banalmente $x = 0$ mentre quando $t \rightarrow \infty$ la quantità x tende a $[A]_0$, ossia tutta la concentrazione iniziale della specie chimica A si trasforma nella specie chimica B, come ci aspettavamo. L'equazione (1.3) è riportata in grafico nella figura 1.1, la curva è detta *curva sigmoidea* o *curva logistica*. Il primo appellativo deriva dalla sua forma, mentre il secondo deriva dal *modello logistico* di crescita di una popolazione formulato dal matematico belga Verhulst nel 1837.

L'andamento demografico può essere visto, infatti, come un fenomeno autocatalitico se la procreazione genera un numero di discendenti maggiore dei genitori, rendendo ancora più fertile la generazione successiva. Entrambi i processi giungono a saturazione nel momento in cui si raggiunge un certo limite: la scomparsa del reagente A per la reazione chimica; l'esaurimento delle risorse naturali nel modello demografico.

1.2.1 Modello SIR

Uno dei più semplici meccanismi è rappresentato dal modello SIR, il suo impiego è diffuso nello studio di fenomeni di diffusione di epidemie.

Si definisce *epidemia* la rapida espansione, o un'improvvisa comparsa, di una malattia, di solito infettiva, in una determinata popolazione o area geografica con tendenza alla diffusione ad un ampio numero di individui. Nei modelli epidemiologici di solito si considerano come variabili non il numero di agenti patogeni presenti nei contagiati ma il numero di individui che sono stati infettati.

Nel 1927, W.O. Kermack e A. G. McKendrick [5] crearono un modello che considerava una popolazione fissata ($n = S(t) + I(t) + R(t)$) di individui suddivisa in tre diverse categorie: *suscettibili* $S(t)$, *infettivi* $I(t)$ e *rimossi* $R(t)$:

- $S(t)$ rappresenta il numero di individui al tempo t non ancora infettati dall'epidemia e quindi suscettibili di contrarla.
- $I(t)$ denota il numero di individui che ha contratto la malattia e che quindi sono capaci di diffonderla nella popolazione dei suscettibili.
- $R(t)$ rappresenta il numero di individui che sono stati infetti e successivamente rimossi dal resto della popolazione o perché sono diventati immuni alla malattia o perché sono morti.

In questa trattazione considereremo il seguente schema:



Come si può notare, l'equazione (1.4) è simile all'equazione trattata nel capitolo precedente, infatti tutte e due sono reazioni autocatalitiche.

Qui di seguito scriviamo le *equazioni cinetiche* che regolano il comportamento evolutivo della reazione stessa:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[S][I] \quad (1.6)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[S][I] - k_2[I] \quad (1.7)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2[I] \quad (1.8)$$

In questa trattazione, studieremo numericamente come variano le dinamiche di reazione di questo modello, variando le due costanti cinetiche k_1 , k_2 e modificando la velocità e variando sistematicamente anche la geometria del dispositivo in cui avvengono tali reazioni.

1.3 Modelli delle geometrie utilizzate

Per la geometria del circuito microfluidico, si è considerato un quadrato di lato $L = 2$ mm suddiviso in $19 * 19$ cellette di lato $l = L/19 \approx 0.1$ mm, ciascuna di queste, per motivi legati alla discretizzazione spaziale e alla risoluzione dei metodi computazionali, è a sua volta suddivisa in 20 sotto-cellette, chiamate *pixel*. Le celle destinate a comporre il condotto capillare, come in figura 1.2, sono colorate di grigio, quelle al di fuori del dominio sono bianche, mentre i bordi del condotto sono i segmenti compresi tra le celle grigie e quelle bianche.

A questo punto si può definire un *circuito microfluidico* come il dominio individuato dalle celle grigie.

I circuiti scelti per le simulazioni presentate in questo elaborato hanno la forma riportata nella figura 1.2.

La casella a metà circuito individuata da una x corrisponde alla casella dove al tempo $t = 0$ viene inizializzata una concentrazione pari a 1 mol/m^3 di specie chimica I .

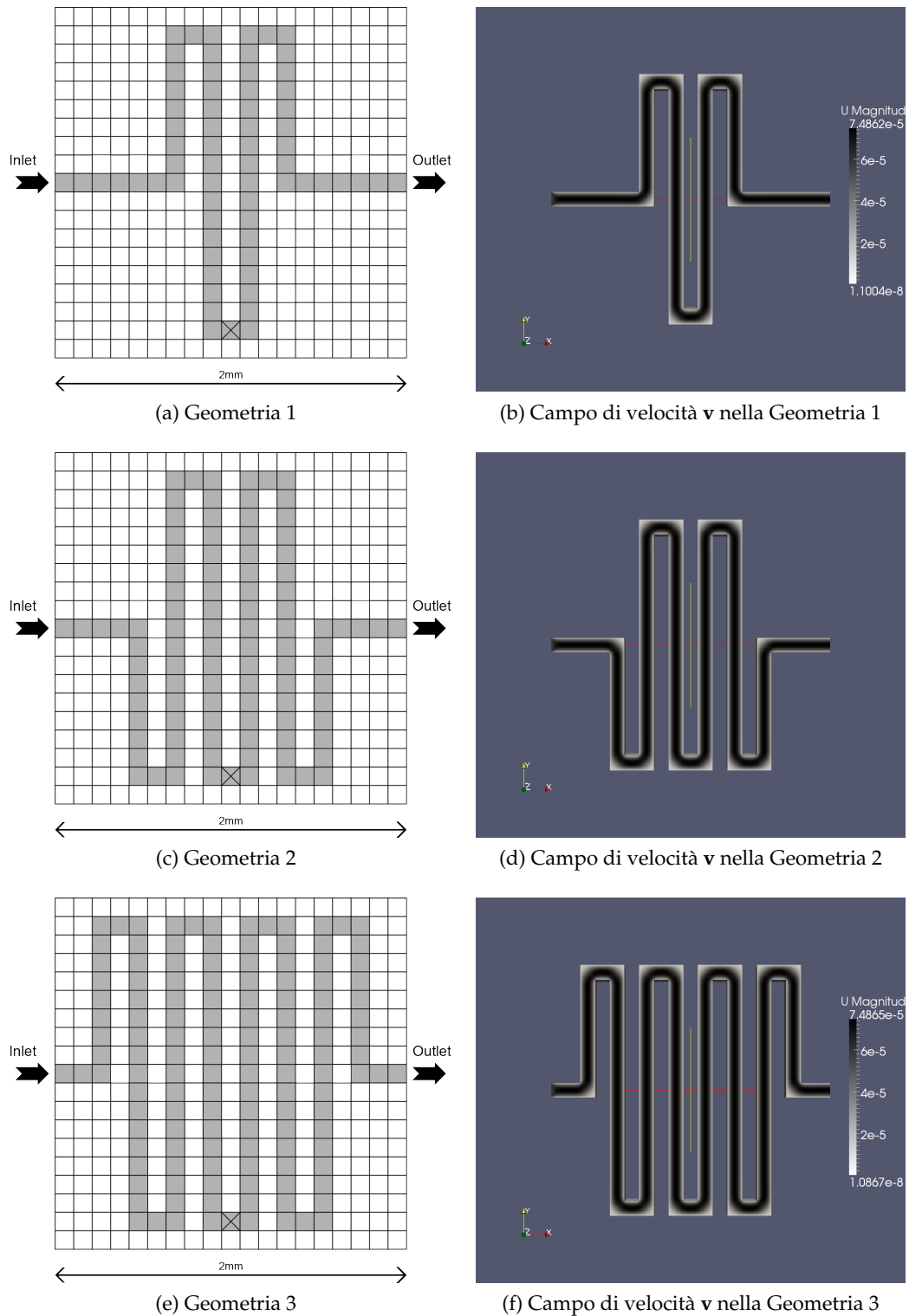


Figura 1.2: Modelli utilizzati per i microdispositivi

1.4 Metodi di risoluzione

Per risolvere l'intero problema (NS e ADR) assumiamo che il campo di velocità del liquido non interagisca con le concentrazioni delle specie chimiche che si generano o consumano durante la reazione, trascurando ad esempio effetti termici dovuti all'entalpia di reazione che potrebbero produrre modifiche locali della viscosità e, conseguentemente, del campo di velocità. Questa

assunzione è ragionevolmente valida nel nostro caso, in presenza di soluzioni molto diluite e grazie al fatto che l'equilibrio termico è raggiunto molto velocemente per mezzo dell'elevato rapporto superficie/volume dovuto alle dimensioni micrometriche. Si risolve pertanto il problema di NS in modo tale da ottenere in output il campo delle velocità stazionario che viene utilizzato, successivamente, come input per il problema ADR, ottenendo le concentrazioni delle specie. Il problema ADR è risolto utilizzando un approccio agli operatori separati (*operator splitting*) con differenze finite a celle centrate.

Allo scopo è stato utilizzato un codice, scritto dal Dott. Mauro Torsello del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova [6] che 1) definisce mediante una semplice GUI (*graphical user interface*) la geometria e i parametri del circuito di interesse, 2) richiama la libreria OpenFOAM e calcola il flusso stazionario nel circuito, ed infine 3) determina i campi delle concentrazioni.

1.4.1 Moto del liquido

Il moto del solvente (acqua) è descritto utilizzando le equazioni di NS per fluidi incomprimibili espresse come segue

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla \pi, \quad \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1.9)$$

dove \mathbf{v} è il vettore velocità, ∇ il gradiente, ∇^2 l'operatore laplaciano, ν il coefficiente di viscosità cinematica e π la pressione cinematica ($\pi = p/\rho$ dove ρ è la densità del liquido). La condizione di incomprimibilità è dettata dalla divergenza nulla del campo. Per risolvere la (1.9) viene utilizzato il risolutore SIMPLE (*Semi-Implicit method for Pressure Linked Equations*) della libreria OpenFOAM 2.1.0 [7], che permette di trattare fluidi incomprimibili, non turbolenti e stazionari.

1.4.2 Advezione, diffusione e reazione

Una volta ottenuto in output il campo di velocità stazionario \mathbf{v} dalla risoluzione dell'equazione di NS, lo si utilizza come input per le equazioni ADR che descrivono il trasporto e la reazione delle sostanze chimiche, ed espresse come segue:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c_i = D_i \nabla^2 c_i + R(c_i), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1.10)$$

dove c_i e D_i rappresentano rispettivamente la concentrazione e la costante di diffusione della specie i -esima, R è il termine di reazione ed N è il numero di sostanze chimiche.

Come già accennato, il problema viene risolto utilizzando un approccio agli operatori splittati che permette di scomporre il problema in 3 sottoproblemi distinti che descrivono i processi di advezione, diffusione e reazione in maniera separata, permettendone una più facile trattazione. L'aspetto negativo di questo tipo di approccio è dato dal fatto che i tre operatori non commutano tra di loro e ciò introduce un errore nella soluzione, noto come errore di splitting. L'approccio più semplice prevede l'applicazione degli operatori con il seguente schema di update della concentrazione

$$c^n \xrightarrow{U_A} c^{n+1/3} \xrightarrow{U_D} c^{n+2/3} \xrightarrow{U_R} c^{n+1} \quad (1.11)$$

con un errore di splitting pari a $\mathcal{O}[(\Delta t)]$ ma è sufficiente utilizzare lo splitting di Strang espresso come segue

$$c^n \xrightarrow{U_R} c^{n+1/5} \xrightarrow{U_D} c^{n+2/5} \xrightarrow{U_A} c^{n+3/5} \xrightarrow{U_D} c^{n+4/5} \xrightarrow{U_R} c^{n+1} \quad (1.12)$$

in cui la reazione e la diffusione vengono applicati due volte ma con time-step dimezzato, al fine di ridurre l'errore di splitting di una potenza $\mathcal{O}[(\Delta t)^2]$. Questo metodo RDADR è quello utilizzato nei calcoli ed è utile perché dato che ciascun operatore è almeno al secondo ordine

in tempo e spazio, così facendo lo schema complessivo è del secondo ordine con un moderato dispendio di tempo di calcolo rispetto al più semplice splitting ADR.

Advezione

L'operatore di advezione utilizza uno schema simile a quello proposto da Kucharik et al. [9]. In particolare si tratta di un metodo accurato al secondo ordine, simmetrizzato e dimensionalmente splittato. E' un'estensione in due dimensioni dello schema di Lax-Wendroff che però, essendo uno schema ad alto ordine, non è adatto per descrivere zone in cui sono presenti discontinuità nella soluzione poiché la propagazione temporale dello schema produce delle oscillazioni. Per ovviare a ciò è stato utilizzato il limitatore di flusso *superbee* [10], che combina lo schema di Lax-Wendroff (ad alto ordine, dispersivo) con lo schema Upwind (a basso ordine, diffusivo). Ciò garantisce che il metodo complessivo sia a variazione in diminuzione totale (*Total Variation Diminishing*), prevenendo eventuali oscillazioni della soluzione. La funzione che limita il flusso è definita come

$$\Phi_{sb}(r) = \max[0, \min(2r, 1), \min(r, 2)]; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_{sb}(r) = 2 \quad (1.13)$$

dove r è il rapporto tra gradienti successivi nello spazio. Trattandosi di uno schema di tipo esplicito, al fine di evitare che ci siano instabilità numeriche nella soluzione, bisogna soddisfare la condizione di Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) espressa come

$$C = \frac{\mathbf{u}\Delta t}{\Delta x} < C_{max} \quad (1.14)$$

dove il valore di $C_{max} = 1$ nel nostro caso perchè si utilizza uno stencil costituito da 3 punti (con 2 punti aggiuntivi per limitare il flusso), ma dipende in generale dal tipo di stencil e dal risolutore utilizzati.

Diffusione

L'operatore di diffusione è descritto utilizzando lo schema ADI (*Alternate Direction Implicit*) sviluppato da Douglas [11]. Si tratta a sua volta di un altro metodo agli operatori splittati, che permette di descrivere fenomeni generali di carattere diffusivo (come ad esempio la diffusione del calore [8]). Il metodo consiste di due sistemi lineari (3 se si considera un problema 3D) che vengono risolti in maniera sequenziale ed espressi come segue

$$\left(1 - \frac{\nu}{2}\delta_x^2\right)c^{n+1/3} = \left(1 + \frac{\nu}{2}\delta_x^2 + \nu\delta_y^2\right)c^n \quad (1.15)$$

$$\left(1 - \frac{\nu}{2}\delta_y^2\right)c^{n+2/3} = c^{n+1/3} - \frac{\nu}{2}\delta_y^2 c^n \quad (1.16)$$

dove $\nu = D\Delta t/(\Delta x)^2$ e $\delta_x^2 = c_{i+1} - 2c_i + c_{i-1}$ è un operatore che diviso per $(\Delta x)^2$ rappresenta la forma discretizzata della derivata seconda lungo x ; in modo analogo δ_y è l'operatore che diviso per $(\Delta y)^2$ è la derivata seconda in forma discretizzata lungo y e agisce sull'indice j . Questo schema può essere visto come un'estensione dello schema di Crank-Nicolson, infatti eliminando la (1.16) e troncando il termine dipendente da y e nella (1.15) si ottiene proprio lo schema di Crank-Nicolson che permette di descrivere la diffusione in una dimensione. Dalle (1.15)(1.16) si ottengono 2 sistemi lineari tridiagonali risolvibili mediante l'algoritmo di Thomas (TDMA [12]) con un costo irrisorio perché ha una dipendenza lineare dai punti di griglia. Questo operatore non presenta alcun tipo di problemi di instabilità poiché lo schema utilizzato è implicito.

Reazione

L'operatore di reazione è un operatore non-lineare (tranne che per reazioni unimolecolari) che accoppia le equazioni ADR delle diverse sostanze chimiche ed è locale perché non ha dipendenza spaziale. Utilizzando un operatore esplicito, si possono avere problemi considerando reazioni molto veloci e time-step non sufficientemente piccoli; possono verificarsi, cioè, problemi di rigidità (*stiffness*) con conseguenti errori numerici. Per ovviare a ciò, si possono utilizzare time-step molto piccoli ma che renderebbero il calcolo proibitivo, oppure possono essere impiegati i più robusti metodi impliciti (ad esempio quelli basati sulla *backward differentiation formula*), che non presentano instabilità ma richiedono comunque elevati costi computazionali. In questa tesi verranno utilizzate velocità di reazione sufficientemente basse e il sistema di equazioni differenziali ordinarie ($y'(x) = f(x, y)$) viene integrato utilizzando uno schema esplicito di Runge-Kutta 3/8 descritto come segue

$$y_{i+1} = y_i + 1/8(k_1 + 3k_2 + 3k_3 + k_4) \quad (1.17)$$

dove

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t f(x_i, y_i) \\ k_2 &= \Delta t f(x_i + \Delta t/3, y_i + k_1/3) \\ k_3 &= \Delta t f(x_i + 2\Delta t/3, y_i - k_1/3 + k_2) \\ k_4 &= \Delta t f(x_i + \Delta t, y_i + k_1 - k_2 + k_3) \end{aligned} \quad (1.18)$$

il cui costo computazionale è irrisorio, perché esplicito ed è al quarto ordine.

Capitolo 2

Analisi e conclusioni

In quest studio ci siamo proposti di studiare l'andamento e le dinamiche delle reazioni autocatalitiche descritte nel modello epidemiologico SIR in un contesto microfluidico, ove, date le dimensioni ridotte e le condizioni laminari di flusso, si è potuto fare delle simulazioni *in silico* adottando i metodi numerici descritti nel capitolo precedente.

2.1 Parametri

Lo studio delle varie dinamiche di flusso e di reazione è stato condotto sistematicamente variando di volta in volta tre parametri fondamentali della reazione e la geometria del microdispositivo, in modo da ottenere un set completo di combinazioni (per ogni geometria si sono studiate le tre diverse velocità e per ogni velocità si è studiato ogni tipo di combinazioni delle costanti di reazione k_1 e k_2):

- il modulo della velocità in ingresso v_{in} della specie chimica S espressa in mm/s, $v_{in} \in \{0.05; 0.1; 0.15\}$
- le due costanti di reazione k_1 e k_2 espresse in $\text{m}^3/\text{mol s}$, $k_{1,2} \in \{0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9; 1.1\}$
- tre diverse geometrie per il microdispositivo.

D'ora in poi si considerino le unità di misura delle costanti k come $\text{m}^3/\text{mol s}$ e per velocizzare la lettura si ometterà di inserirle.

I dati, scelti per controllare queste simulazioni e poterle confrontare, sono stati il flusso istantaneo in uscita della specie chimica R e il numero di moli ottenute in uscita in funzione del tempo trascorso di questa specie chimica.

Come vedremo in seguito, ci sono casi in cui, oltre ad una produzione di R dovuta alla conversione della concentrazione iniziale di I posizionata all'istante $t = 0$ nel circuito, si nota una produzione costante di R dopo un transiente iniziale di tempo: ciò è dovuto all'innesco della reazione $S + I \xrightarrow{k_1} 2I$, ossia dell'autocatalisi.

2.2 Autocatalisi

Descriveremo ora l'andamento qualitativo di una simulazione che porta all'autocatalisi, per poi procedere con l'esposizione dei dati rilevati nei successivi paragrafi. A titolo di esempio si è scelta la simulazione che avviene nella geometria 1 con costanti di velocità di reazione $k_1 = 0.9 \text{ m}^3/\text{mol s}$ e $k_2 = 0.5 \text{ m}^3/\text{mol s}$ e velocità $v = 0.05 \text{ mm/s}$.

Per semplicità si sono usati colori diversi per rappresentare le diverse specie chimiche e il campo di velocità \mathbf{v} : per la specie chimica S si è usato il colore rosso, per I il blu, per R il verde e per il campo di velocità \mathbf{v} si sono scelte le gradazioni del grigio.

All'istante $t = 0$ nel circuito si è posizionata una concentrazione iniziale di I nel punto di mezzo del microdispositivo, come in figura 2.1.

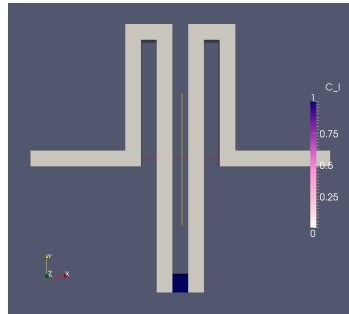


Figura 2.1: Concentrazione iniziale di I

Nell'istante successivo inizia a fluire in entrata una concentrazione unitaria di S con una velocità di 0.05 mm/s, contemporaneamente la concentrazione iniziale di I inizia a spostarsi seguendo le linee di flusso di \mathbf{v} verso l'uscita; ambedue le concentrazioni si diffondono nel tempo con la costante di diffusione D (figura 2.2).

L'unica reazione che avviene in questa fase iniziale è quella che trasforma I in R , cioè la reazione $I \xrightarrow{k_2} R$, mentre la reazione $S + I \xrightarrow{k_1} 2I$ ovviamente non avviene perché non c'è ancora nessun punto dello spazio che ha una compresenza della specie chimica I ed S e, quindi, la reazione non può innescarsi (figura 2.2).

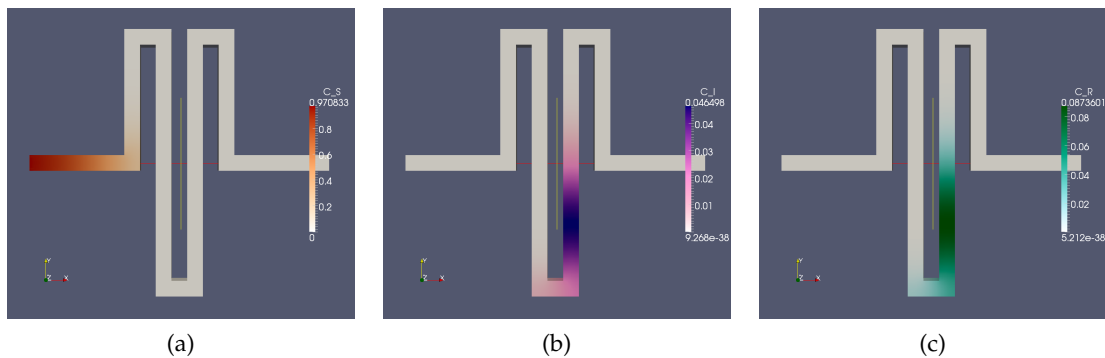


Figura 2.2: Concentrazione di S , I ed R all'istante $t \approx 10.5$ s

Queste dinamiche proseguono in modo indisturbato fino a che non avviene l'innescò dell'autocatalisi, ossia quando la specie chimica S "avverte" la presenza di I ; a questo punto infatti, oltre alla reazione $I \xrightarrow{k_2} R$, si avvia la reazione $S + I \xrightarrow{k_1} 2I$ che porta ad una progressiva diffusione della specie chimica I nella specie S , con una velocità dovuta alla costante di diffusione che, in questo caso, riesce a risalire il campo di velocità \mathbf{v} lungo il circuito fino a raggiungere l'ingresso.

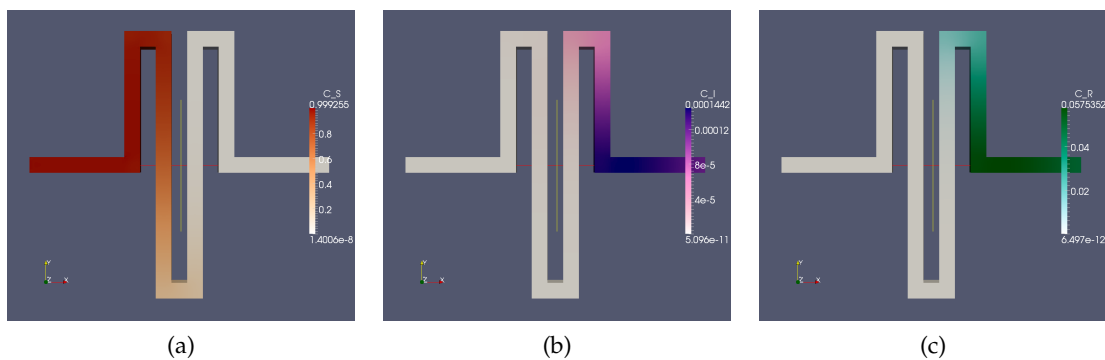


Figura 2.3: Concentrazione di S , I ed R all'istante $t \approx 60$ s

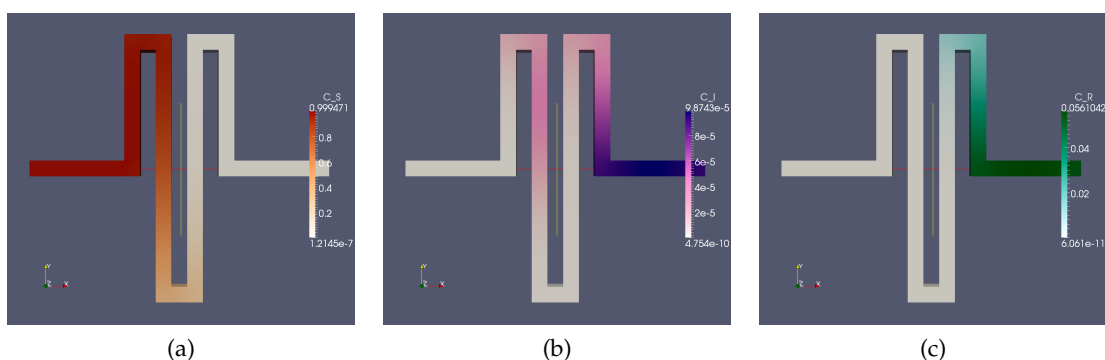


Figura 2.4: Concentrazione di S , I ed R all'istante $t \approx 63$ s

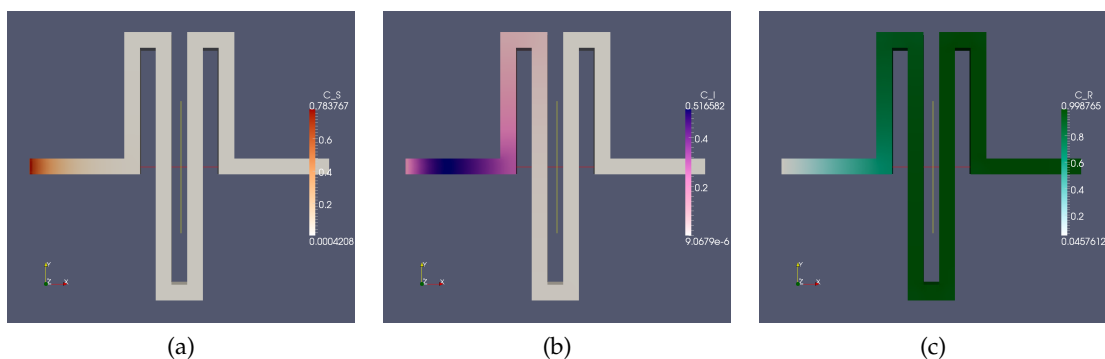


Figura 2.5: Concentrazione di S , I ed R all'istante $t \approx 210$ s

Come si nota, infatti, dal confronto tra il gruppo di figure 2.3 e il gruppo di figure 2.4, l'autocatalisi avviene circa a 1/3 del circuito e porta ad una progressiva diffusione di I a scapito della specie chimica S .

Siccome la reazione di autocatalisi è più "veloce" del campo di velocità \mathbf{v} , la specie chimica I , come già detto, riesce a risalire il circuito fino a posizionarsi subito dopo l'Inlet.

Nel resto del circuito, la seconda reazione ($I \xrightarrow{k_2} R$) fa sì che tutta la specie chimica I si trasformi in R . In pratica, ciò che avviene è che tutto il reagente S immesso nel microdispositivo viene trasformato nel prodotto R e la specie chimica I fa da catalizzatore ed è presente solo come transiente fra la specie S e la specie R (figura 2.5).

2.3 Condizioni d'innesco

Non tutte le combinazioni di coefficienti, velocità e geometrie, consentono di avere, come visto sopra, un innesco dell'autocatalisi che porta ad una produzione di R in uscita; ciò che ci aspettiamo di avere è che, man mano che aumenta il coefficiente di velocità di reazione k_2 , diminuiscono i casi in cui avviene l'autocatalisi, dato che ad una trasformazione veloce di I in R non ci sarebbe più I come catalizzatore per la prima reazione.

In più ci aspettiamo che, man mano che la velocità del flusso aumenta, la diffusione della reazione $S + I \xrightarrow{k_1} 2I$ sia più lenta del campo di velocità v e, quindi, non riesca a raggiungere l'ingresso del circuito per cui il fronte della reazione esce completamente dal circuito.

Per arrivare allo studio di queste casistiche si sono dapprima scelti dei parametri di k_1 , k_2 e della velocità v_{in} di ingresso seguendo una scala logaritmica e poco risolta cosicché da poter fare una esplorazione più ampia ed individuare, in un momento successivo, la zona di interesse e poter scegliere dei parametri più precisi che offrissero una migliore risoluzione aumentando la casistica.

Mostreremo qui di seguito i risultati ottenuti per la griglia più grossolana per evidenziare meglio il motivo della scelta dei parametri più precisi.

2.3.1 Risultati pilota

Per il primo set di simulazioni si sono scelti i seguenti valori:

- per la velocità in ingresso v_{in} , in mm/s, $v_{in} \in \{0.1; 1\}$
- per le due costanti di reazione k_1 e k_2 espresse in $\text{m}^3/\text{mol s}$, $k_{1,2} \in \{0.01; 0.1; 1\}$

ottenendo il seguente set di casi, dove il cerchio vuoto (\circ) corrisponde ad assenza di autocatalisi mentre il cerchio pieno (\bullet) corrisponde al verificarsi dell'autocatalisi:

velocità $v = 0.1$ mm/s				
	k_1	0.01	0.1	1
k_2				
0.01		\circ	\circ	\bullet
0.1		\circ	\circ	\bullet
1		\circ	\circ	\circ
velocità $v = 1$ mm/s				
	k_1	0.01	0.1	1
k_2				
0.01		\circ	\circ	\circ
0.1		\circ	\circ	\circ
1		\circ	\circ	\circ

Queste casistiche sono uguali per tutte e tre le geometrie: ossia, fissata una velocità, il realizzarsi o meno dell'autocatalisi, e quindi della reazione $S + I \xrightarrow{k_1} 2I$, è stato indipendente dalla particolare geometria del microdispositivo.

Ciò che si nota, guardando il grafico 2.6 del numero di moli in funzione del tempo di R , è che,

variando k_1 e mantenendo k_2 e v_{in} costante, gli andamenti dell'accumulo del prodotto R si dispongono sullo stesso "ramo"; ciò si evince dal fatto che, prescindendo dall'autocatalisi o meno, il prodotto dovuto alla concentrazione iniziale depositata sul circuito della specie chimica I è sempre uguale.

Il grafico inoltre fa notare che il gap in altezza dei dati appartenenti al gruppo relativo ad una $k_2 = 1$ e il gruppo $k_2 = 0.1$ è molto più piccolo del gap fra il gruppo $k_2 = 0.1$ e quello con $k_2 = 0.01$; ciò è dovuto al fatto che la concentrazione iniziale di I è sempre la stessa e quindi, al più, mandando $k_2 \rightarrow \infty$ otterrei un'altezza limite in ordinata corrispondente ad una conversione totale della concentrazione di I iniziale nel prodotto R .

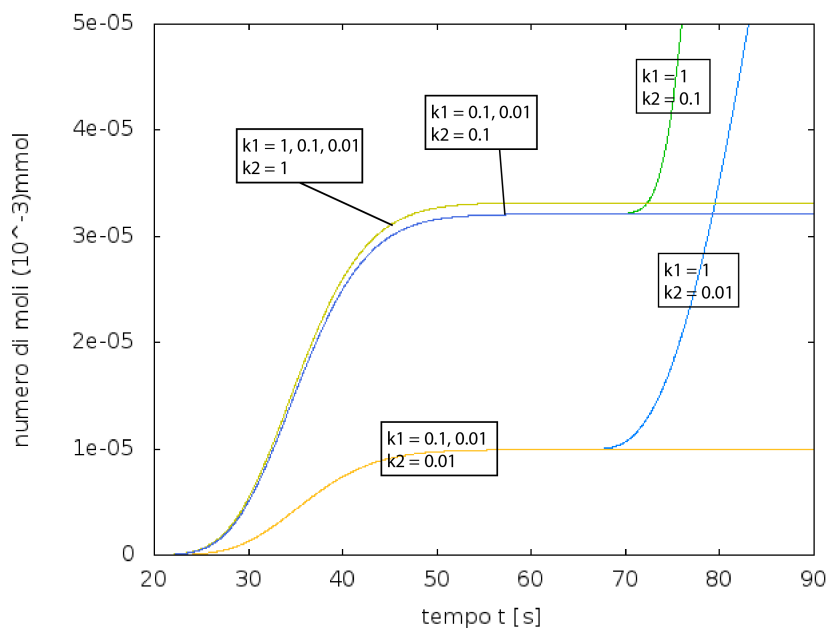


Figura 2.6: Grafico del flusso integrato nel tempo di R , con velocità $v = 0.1$ mm/s

Come si può vedere con questa scelta dei parametri per la velocità $v = 1$ mm/s non si verifica mai il caso in cui la specie I , incontrando la specie S , dia vita alla corrispondente reazione; ciò è dovuto al fatto che la velocità è troppo elevata e non permette l'incontro tra le due specie chimiche all'interno del microdispositivo.

Osservando come si dispongono i casi in cui avviene l'autocatalisi, si può dedurre che essa può avvenire solo per combinazioni di k_1 e k_2 che permettono una ridotta trasformazione di I in R (k_2 basso) e che, pertanto, I , rimanendo e diffondendosi nel circuito, può dare vita all'innesco della reazione in casi in cui la k_1 sia elevata.

2.3.2 Risultati

Dopo aver fatto tutte queste considerazioni, si è giunti alla conclusione che, risolvendo con più precisione la griglia (restringendo il *range* ma aumentando le scelte di k_1 e k_2) attorno alla zona di distinzione fra i casi in cui avviene l'innesco e i casi in cui non avviene, si sarebbe potuto osservare un *pattern* a scalino nella distribuzione dei casi in cui le combinazioni di v_{in} , k_1 e k_2 danno vita all'autocatalisi.

A tale proposito sono stati scelti i seguenti parametri:

- per la velocità in ingresso v_{in} , espressa in mm/s, $v_{in} \in \{0.05; 0.1; 0.15\}$
- per le due costanti di reazione k_1 e k_2 espresse in $\text{m}^3/\text{mol s}$, $k_{1,2} \in \{0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9; 1.1\}$

Mantenendo la notazione utilizzata prima e introducendo il nuovo simbolo \odot che indica il caso in cui la reazione autocatalitica si avvera ma per la limitatezza del tempo non viene rilevata all'uscita, si ottiene quanto segue:

Geometria 1							
velocità $v = 0.05$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		○	●	●	●	●	●
0.3		○	○	●	●	●	●
0.5		○	○	○	●	●	●
0.7		○	○	○	○	●	●
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○
velocità $v = 0.1$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		○	○	○	●	●	●
0.3		○	○	○	○	●	●
0.5		○	○	○	○	○	●
0.7		○	○	○	○	○	○
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○
velocità $v = 0.15$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		○	○	○	○	○	●
0.3		○	○	○	○	○	○
0.5		○	○	○	○	○	○
0.7		○	○	○	○	○	○
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○

Geometria 2							
velocità $v = 0.05$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		○	●	●	●	●	●
0.3		○	○	●	●	●	●
0.5		○	○	○	●	●	●
0.7		○	○	○	○	⊙	●
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○
velocità $v = 0.1$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		○	○	○	●	●	●
0.3		○	○	○	○	●	●
0.5		○	○	○	○	○	●
0.7		○	○	○	○	○	○
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○
velocità $v = 0.15$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		○	○	○	○	○	●
0.3		○	○	○	○	○	○
0.5		○	○	○	○	○	○
0.7		○	○	○	○	○	○
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○

Geometria 3							
velocità $v = 0.05$ mm/s							
k_2	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
0.1		○	●	●	●	●	●
0.3		○	○	●	●	●	●
0.5		○	○	○	⊙	●	●
0.7		○	○	○	○	⊙	●
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○
velocità $v = 0.1$ mm/s							
k_2	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
0.1		○	○	○	●	●	●
0.3		○	○	○	○	●	●
0.5		○	○	○	○	○	●
0.7		○	○	○	○	○	○
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○
velocità $v = 0.15$ mm/s							
k_2	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
0.1		○	○	○	○	○	●
0.3		○	○	○	○	○	○
0.5		○	○	○	○	○	○
0.7		○	○	○	○	○	○
0.9		○	○	○	○	○	○
1.1		○	○	○	○	○	○

Si può notare che, come ci si aspettava, le combinazioni di k_1 e k_2 che presentano il verificarsi dell'autocatalisi, a velocità fissate, si dispongono in modo triangolare: man mano che k_2 aumenta, e che quindi è meno probabile l'innesco dell'autocatalisi a causa della scarsa presenza di I nel circuito, k_1 deve essere via via sempre maggiore per poter compensare.

Un'altra cosa che si nota è che, aumentando la velocità, com'era successo per il *test pilota*, diminuiscono i casi in cui avviene l'innesco.

Si osserva che la geometria del microdispositivo è quasi del tutto ininfluenza per il verificarsi o meno dell'autocatalisi: ciò che accade è che, allungando il circuito, il prodotto R dovuto all'autocatalisi impiega più tempo per essere espulso dall'uscita (e quindi poter essere rilevato), e, nei casi in cui non faccia in tempo ad uscire, come già anticipato prima, come ad esempio nel caso con $k_1 = 0.9$, $k_1 = 0.7$, $v = 0.05$ mm/s della Geometria 2, non viene rilevato all'uscita pur essendo prodotta all'interno del circuito; in questo particolare caso il prodotto R , dovuto all'autocatalisi, viene effettivamente creato ma, data la limitatezza del tempo, non viene rilevato all'uscita.

2.4 Tempi di reazione e stazionarietà

Un altro aspetto molto interessante dello studio è stato quello di comprendere quali fossero i tempi di reazione che davano vita all'autocatalisi e confrontarli.

I tempi di riferimento sono stati scelti in base ai dati riguardanti il flusso di R nel tempo: come mostrato in figura 2.7, si possono notare due zone distinte, A e B, dove avviene un flusso in uscita della specie chimica R :

- nella zona A, la curva a campana rappresenta il flusso in uscita della concentrazione di R dovuta unicamente alla presenza iniziale della specie chimica I all'interno del circuito; essa infatti presenta un aumento, un picco e una discesa fino ad arrivare a 0;
- nella zona B, l'aumento è relativo ad un flusso in uscita di R dovuto all'innesco all'interno del circuito della reazione autocatalitica che, come spiegato sopra, porta ad un flusso costante di R in uscita; quest'ultimo ramo ovviamente non è sempre presente, dato che non tutte le combinazioni di k_1 e k_2 portano ad un innesco della reazione autocatalitica.

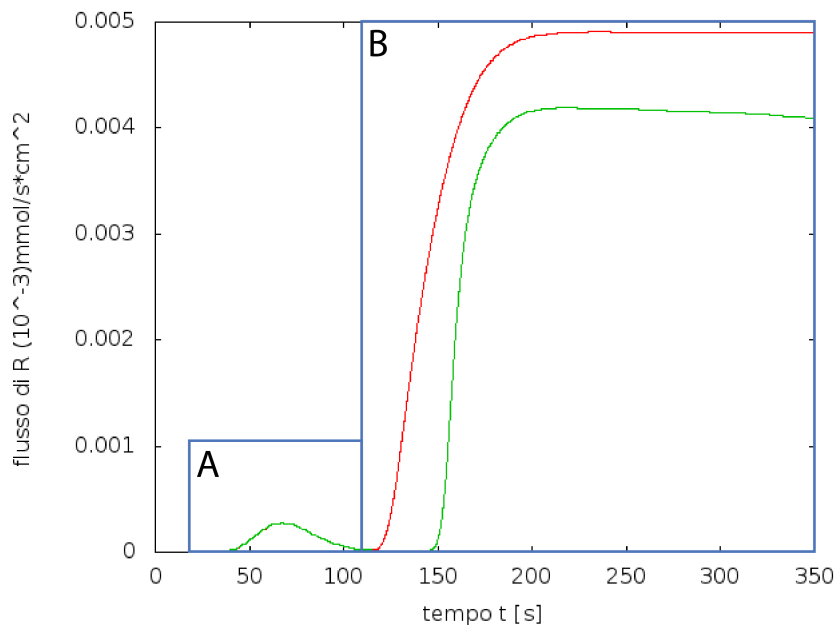


Figura 2.7: Grafico del flusso istantaneo di R , con velocità $v = 0.05$ mm/s, $k_1 = 0.7$, in rosso con $k_2 = 0.1$ e in verde il caso con $k_2 = 0.3$

Come ci si poteva aspettare, inoltre, la curva *rossa* corrispondente ad un $k_2 = 0.1$ è al di sopra di quella *verde* corrispondente ad un $k_2 = 0.3$: ciò si spiega con il fatto che, mantenendo k_1 costante, ad una produzione maggiore di R da I ($I \xrightarrow{k_2} R$) corrisponde una minore produzione di I da S ($S + I \xrightarrow{k_1} 2I$) e quindi, di riflesso, una minore quantità in uscita di R .

Sono dunque stati individuati due tempi distinti, dovuti alle due differenti cause di flusso in uscita della specie chimica prodotto, R :

- t_1 è il tempo relativo al primo incremento dovuto alla concentrazione iniziale di I nel circuito
- t_2 è il tempo relativo al secondo incremento dovuto all'innesco della reazione autocatalitica (non sempre presente)

Riportiamo qui di seguito i tempi t_1 e t_2 raggruppandoli in modo schematico per semplificare la lettura.

Ricordando che il tempo t_1 è indipendente dalle costanti k_1 e k_2 , riportiamo nelle seguenti tabelle il tempo t_1 , espresso in secondi, in funzione delle diverse geometrie e delle diverse velocità:

velocità mm/s	Geometria 1	Geometria 2	Geometria 3
0.05	36	61	87
0.1	20	33	47
0.15	14	23	33

Quindi, si ha che, a geometria e velocità fissata, il tempo t_1 rimane invariato per tutte le combinazioni possibili di k_1 e k_2 ; ricordiamo che ciò è dovuto al fatto che l'uscita del prodotto R iniziale è caratterizzata solamente dalla velocità di ingresso (e quindi dal campo di velocità individuato dalla velocità di ingresso) e dalla forma geometrica del microdispositivo (più o meno lungo).

Di seguito riportiamo i valori del tempo t_2 che variano, come si può vedere, in funzione della geometria, della velocità e delle diversi costanti k_1 e k_2 :

Geometria 1							
Tempo t_2 espresso in secondi							
velocità $v = 0.05$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	165	130	117	109	106
0.3		-	-	232	144	125	115
0.5		-	-	-	329	157	131
0.7		-	-	-	-	462	169
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-
velocità $v = 0.1$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	-	-	77	70	67
0.3		-	-	-	-	89	197
0.5		-	-	-	-	-	112
0.7		-	-	-	-	-	-
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-
velocità $v = 0.15$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	-	-	-	-	52
0.3		-	-	-	-	-	-
0.5		-	-	-	-	-	-
0.7		-	-	-	-	-	-
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-

Geometria 2							
Tempo t_2 espresso in secondi							
velocità $v = 0.05$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	246	191	170	164	161
0.3		-	-	347	211	183	174
0.5		-	-	-	507	229	194
0.7		-	-	-	-	-	483
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-
velocità $v = 0.1$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	-	-	114	105	99
0.3		-	-	-	-	134	276
0.5		-	-	-	-	-	173
0.7		-	-	-	-	-	-
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-
velocità $v = 0.15$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	-	-	-	-	78
0.3		-	-	-	-	-	-
0.5		-	-	-	-	-	-
0.7		-	-	-	-	-	-
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-

Geometria 3							
Tempo t_2 espresso in secondi							
velocità $v = 0.05$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	324	252	229	218	217
0.3		-	-	464	277	244	229
0.5		-	-	-	-	300	256
0.7		-	-	-	-	-	323
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-
velocità $v = 0.1$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	-	-	151	139	132
0.3		-	-	-	-	179	278
0.5		-	-	-	-	-	231
0.7		-	-	-	-	-	-
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-
velocità $v = 0.15$ mm/s							
	k_1	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.1
k_2							
0.1		-	-	-	-	-	103
0.3		-	-	-	-	-	-
0.5		-	-	-	-	-	-
0.7		-	-	-	-	-	-
0.9		-	-	-	-	-	-
1.1		-	-	-	-	-	-

Per rendere più facile la visualizzazione di come il tempo t_2 cambi attraverso le varie casistiche, proponiamo il seguente insieme di grafici che mostrano il tempo t_2 in funzione dei parametri k_1 e k_2 per tutte le geometrie e velocità studiate (figura 2.8).

I grafici sono titolati utilizzando la seguente notazione: X_Y ove $X \in \{1; 2; 3\}$ indica il tipo di geometria, come in figura 1.2, mentre $Y \in \{5; 10; 15\}$ indica la velocità di ingresso espressa in 100 mm/s.

La prima cosa che si può notare, mantenendo la velocità fissa a $v = 0.05$ mm/s, è che:

- spostandosi dalla geometria 1 alla geometria 2 il tempo relativo all'autocatalisi della combinazione $k_1 = 0.9, k_2 = 0.7$ scompare
- mentre, spostandosi dalla geometria 2 alla geometria 3, a scomparire è il tempo relativo all'autocatalisi della combinazione $k_1 = 0.7, k_2 = 0.5$.

Ciò significa che il tempo t_2 , relativo all'inizio della fuoriuscita dall'Outlet del prodotto R dovuto all'autocatalisi, è troppo grande e il programma utilizzato, per motivi di tempistica di calcolo, si è fermato prima con la simulazione.

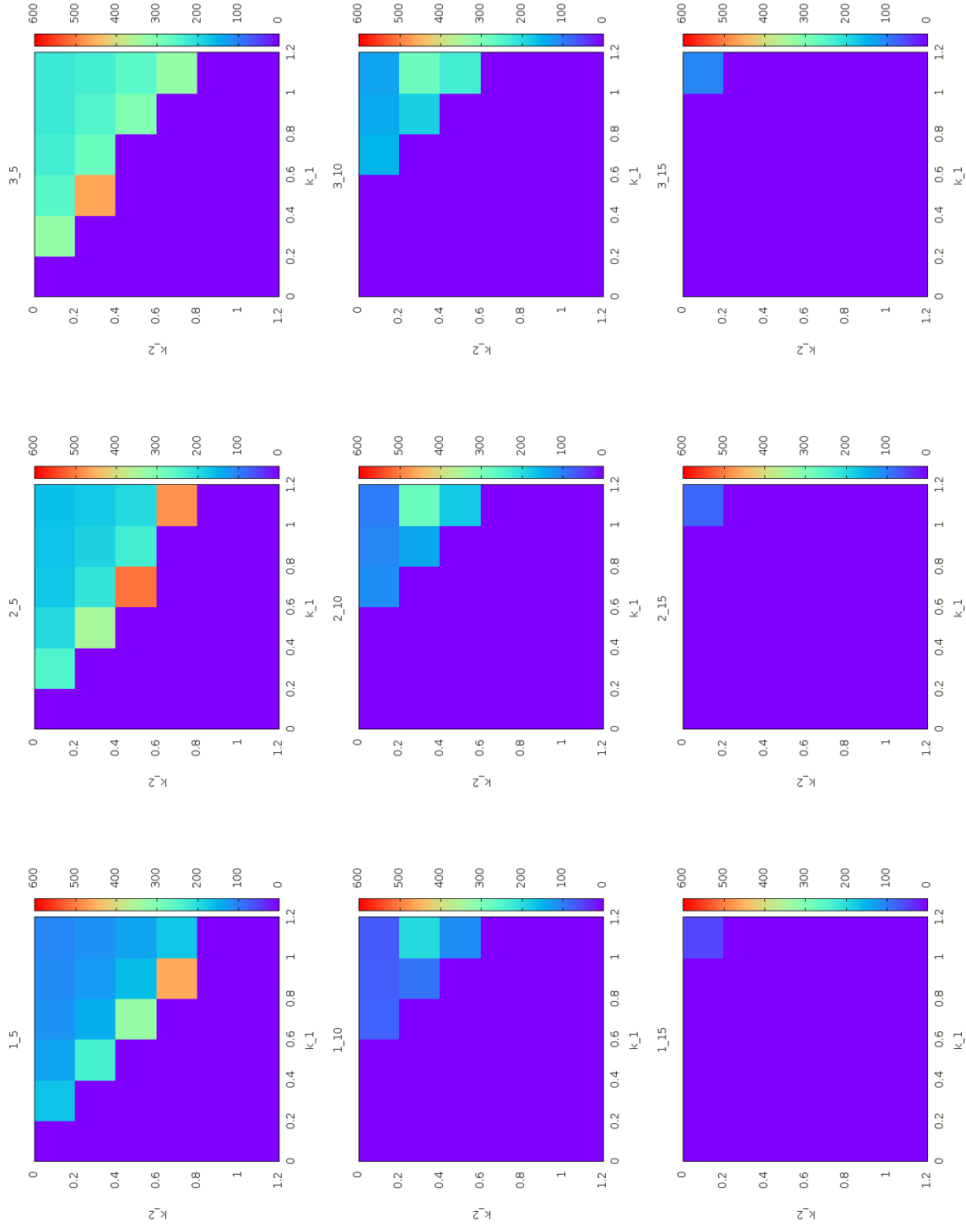


Figura 2.8: Grafici del tempo t_2 in funzione di k_1, k_2 per ogni geometria e velocità

2.5 Sommario e conclusioni

In questo studio si è analizzato sistematicamente, tramite simulazioni numeriche, come cambia l'evoluzione di una reazione autocatalitica semplice, adottando il modello epidemiologico SIR, variando le proprietà statiche e dinamiche di un circuito microfluidico come il modulo della velocità in ingresso v_{in} , le costanti cinetiche della reazione k_1 e k_2 e la geometria del dispositivo.

Per risolvere le equazioni di Navier-Stokes (1.9) e di advezione, diffusione e reazione (1.10) si è assunto che il campo di velocità non interagisca con le concentrazioni delle specie chimiche, trascurando, ad esempio, effetti termici dovuti all'entalpia di reazione; questa assunzione è stata valida nel nostro caso perché si è lavorato in presenza di soluzioni molto diluite e perché l'equilibrio termico è raggiunto molto velocemente per mezzo dell'elevato rapporto superficie/volume. Per risolvere l'equazione di NS è stato utilizzato il risolutore SIMPLE della libreria OpenFOAM 2.1.0 [7], che permette di trattare fluidi incomprimibili, non turbolenti e stazionari; e, una volta ottenuto in output il campo di velocità stazionario \mathbf{v} , lo si è utilizzato come input per le equazioni ADR, risolvendo queste ultime utilizzando un approccio agli operatori splittati che ci permette di scomporre il problema in 3 sottoproblemi: uno riguardante l'avvezione, uno la diffusione e uno la reazione.

La parte advettiva è stata risolta utilizzando lo schema di Kucharik [9] assieme ad un imitatore di flusso *superbee* [10], ovviando ai problemi di instabilità soddisfacendo la condizione di Courant-Friedrichs-Lewy (CFL). La diffusione è stata descritta utilizzando lo schema ADI sviluppato da Douglas [11] che ha permesso di descrivere fenomeni generali di carattere diffusivo. Infine la reazione è stata risolta adottando uno schema esplicito di Runge-Kutta 3/8 il cui costo computazionale è stato irrisorio perché esplicito e al quarto ordine.

Lo studio, condotto sistematicamente, è stato suddiviso in due parti: la prima, utilizzando un ampio range di velocità iniziali v_{in} e di costanti k_1 e k_2 , è servita per individuare le zone di interesse dove si poteva notare una variazione del comportamento tra i casi in cui si verificava l'autocatalisi e i casi in cui non si avverava; mentre la seconda parte, una volta individuata la zona d'interesse, si è potuta sviluppare in uno studio sistematico delle simulazioni variando v_{in} , k_1 e k_2 , attraverso le tre geometrie, più volte, in un range più piccolo.

La prima parte è stata condotta in una maniera più qualitativa, dato che l'informazione che ci interessava era capire dove focalizzarci nello spazio individuato dai tre parametri v_{in} , k_1 e k_2 ; mentre la seconda parte è stata affrontata anche in modo quantitativo. A tale proposito sono stati scelti i dati relativi al flusso istantaneo in uscita dall'Outlet della specie chimica R , il numero di moli ottenute in uscita al trascorrere del tempo t , sempre della specie R e i tempi t_1 e t_2 relativi alla fuoriuscita del prodotto R : il primo inerente alla specie chimica R prodotta dalla specie I inizialmente posizionata all'interno del circuito al tempo $t = 0$; il secondo relativo all'uscita del prodotto R dovuta all'innesco successivo dell'autocatalisi.

E' stato osservato che i casi in cui avviene l'autocatalisi, nello spazio individuato dalle costanti k_1 e k_2 , a velocità v_{in} fissata, si dispongono in modo triangolare: man mano che k_2 aumenta, e che quindi è meno probabile l'innesco dell'autocatalisi a causa della scarsa presenza di I nel circuito, k_1 deve essere via via sempre maggiore per poter compensare. Si nota che la lunghezza o meno della geometria è ininfluenza per il verificarsi o meno dell'autocatalisi, ciò che differisce fra le varie geometrie, guardando ai dati raccolti relativi ai tempi t_1 e t_2 , è che, banalmente, si ottengono tempi via via più dilatati all'aumentare della lunghezza del dispositivo (quindi passando dalla geometria 1 alla geometria 3).

Un altro aspetto interessante da sottolineare è stato che i dati relativi al numero di moli del prodotto R in funzione del tempo t si dispongono sugli stessi rami in base alla costante cinetica k_2 (mantenendo, ovviamente, velocità v_{in} e geometria fissate); infatti la prima produzione di R che si osserva uscire è dovuta unicamente alla concentrazione iniziale della specie chimica I all'interno del circuito al tempo $t = 0$, che è uguale per tutte le combinazioni di k_1 con k_2 fissato; al più, aumentando o diminuendo k_2 si è notato uno shift in altezza dei punti nello spazio, mantenendo uguale la posizione in ascissa (*figura 2.6*).

Guardando sempre ai tempi t_2 si è notato anche che, nel passaggio tra la geometria 1 e 2, e nel passaggio tra la geometria 2 e 3, due tempi, relativi a due diversi inneschi dell'autocatalisi, spariscono: ciò si spiega semplicemente guardando all'immagine 2.8 e osservando che effettivamente i due casi ($(k_1; k_2) = (0.9; 0.7)$ tra la geometria 1 e 2 e ($(k_1; k_2) = (0.7; 0.5)$ tra la geometria 2 e 3) hanno un tempo t_2 molto elevato, e, per ragioni di tempistiche di calcolo eseguito dal programma, l'autocatalisi, pur verificandosi all'interno del microdispositivo, non viene rilevata all'uscita.

Bibliografia

- [1] Whitesides GM (2006) "The origins and the future of microfluidics" *Nature* 442:368-373
- [2] Mark D., Haeberle S., Roth G., Von Stetten F., Zengerle R. (2010) "Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications" *Chem Soc Rev* 39:1153-1182
- [3] Ronald Imbihl e Gerhard Ertl, "Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis" *Chem. Rev.* 1995, 95, 697-733
- [4] M. C. Cross and P. C. Hohenberg, "Pattern formation outside of equilibrium", *Rev. Mod. Phys.* 65-851
- [5] K.O. Kermack, A.G. McKendrick, "A Contribution to the Mathematical Theory of Epidemics" (1927)
- [6] I. Fortunati et al. Strategy for the improvement of mixing in microdevices, *Houille Blanche- Revue Internationale de L'Eau*, 4 (2011) 79-85; M. Torsello, "Relazione II anno Scuola di Dottorato in Scienze Molecolari 2014 e comunicazione privata"
- [7] <http://www.openfoam.com/>
- [8] Wang, T.-Y.; Chen, C. C.-P. "3-D Thermal-ADI: A linear-time chip level transient thermal simulator" *IEEE Trans. on CAD* (2007) 21 12 325-334 T.-Y. Wang and C. C.-P. Chen, *IEEE Trans. Comput.-Aided Des.* 21, 1434 (2002)
- [9] M. Kucharik , R. Liska, S. Steinberg , B. Wendroff "Optimally-stable second-order accurate difference schemes for non-linear conservation laws in 3D", *Applied Numerical Mathematics* 56 (2006) 589-607
- [10] Roe, P.L. "Characteristic-based schemes for the Euler equations", *Ann. Rev. Fluid Mech.* (1986) 18 337-365
- [11] J. Douglas Jr. "Alternating Direction Methods for Three Space Variables" *Numerische Mathematik* (1962) 4 41-63
- [12] Thomas, J. H. "Numerical Partial Differential Equations: Finite Difference Methods", *Texts in Applied Mathematics*, Vol. 22, Springer Verlag, NY, 1999.