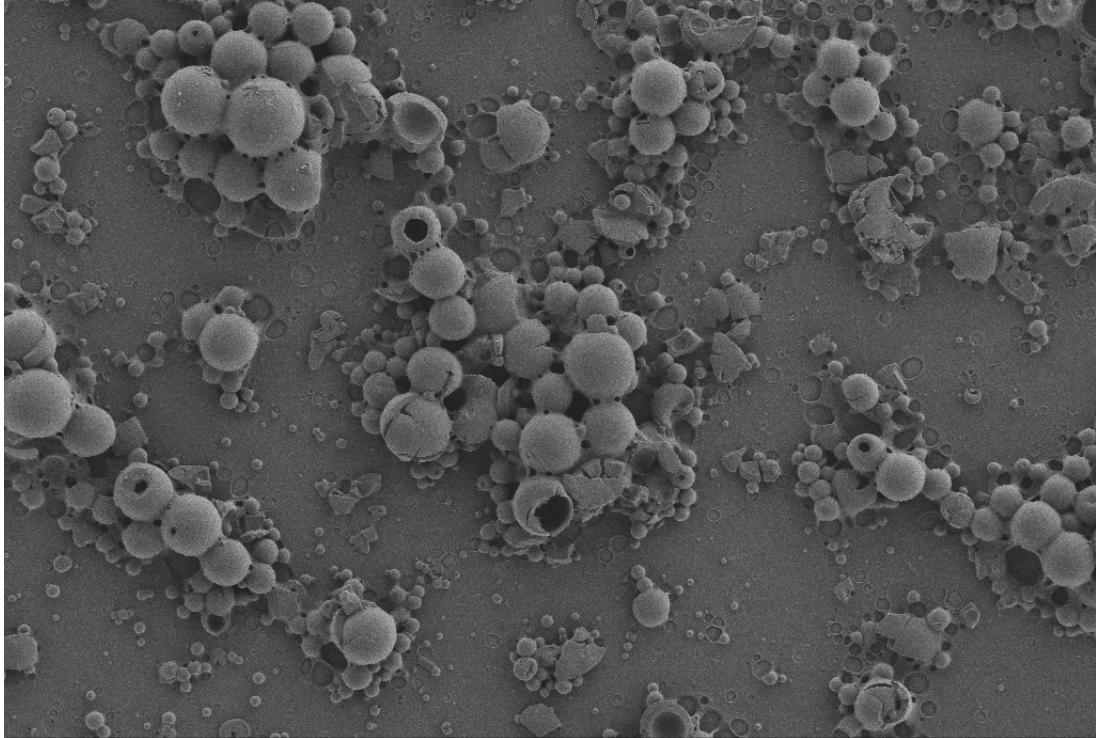




**CHALMERS**



# **Modellering av och frisättning från mikrokapslar av core-shell morfologi**

Kandidatarbete KBTX16-VT24-01

Majken Backman  
Gustav Ekman  
Elin Lager  
Natalia Lugowska  
Emma Nilsson  
Gabriella Nilsson

**INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK**

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA  
Göteborg 2024  
[www.chalmers.se](http://www.chalmers.se)



KANDIDATARBETE 2024

Modellering av och frisättning från  
mikrokapslar av *core-shell* morfologi

Majken Backman

Gustav Ekman

Elin Lager

Natalia Lugowska

Emma Nilsson

Gabriella Nilsson



**CHALMERS**

Institutionen för kemi och kemiteknik

*Avdelningen för tillämpad kemi*

CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige 2024

Modellering av och frisättning från mikrokapslar av *core-shell* morfologi

MAJKEN BACKMAN  
GUSTAV EKMAN  
ELIN LAGER  
NATALIA LUGOWSKA  
EMMA NILSSON  
GABRIELLA NILSSON

© Majken Backman  
Gustav Ekman  
Elin Lager  
Natalia Lugowska  
Emma Nilsson  
Gabriella Nilsson, 2024.

Handledare: Lars Evenäs, Viktor Eriksson, Markus Andersson Trojer  
Examinator: Nikola Marković

Examensarbete 2024  
Institutionen för kemi och kemiteknik  
Avdelning för tillämpad kemi  
Chalmers tekniska högskola  
SE-412 96 Göteborg  
Telefon +46 31 772 1000

Omslagsbild: Svepelektronmikroskopibild på mikrokapslar av morfologin *core-shell* med poly(mjölksyra-ko-glykolsyra) och n-hexadekan med pyren-1-karboxylsyra, förstorat 1000x.

Typsatt i L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X  
Göteborg, Sverige 2024

## Förord

Vi vill tacka professor Lars Evenäs och doktor Markus Andersson Trojer för deras engagemang och tålamod under projektets gång. Ett stort tack till doktor Viktor Eriksson för din vägledning och förmåga att dyka upp på rätt plats vid rätt tidpunkt.

Vi riktar även ett tack till doktor Mats Hulander för tid och hjälp. Avslutningsvis vill vi tacka avdelningen tillämpad kemi för ett trevligt bemötande.

Författarna, Göteborg, maj 2024

Modellering av och frisättning från mikrokapslar av *core-shell* morfologi

MAJKEN BACKMAN

GUSTAV EKMAN

ELIN LAGER

NATALIA LUGOWSKA

EMMA NILSSON

GABRIELLA NILSSON

Institutionen för kemi och kemiteknik

Chalmers tekniska högskola

## Sammanfattning

Antimikrobiella substanser används för att motverka oönskad tillväxt av mikroorganismer. När antimikrobiella substanser används i produkter är det viktigt att tillräckligt hög ytkoncentration erhålls under hela produktens livslängd, för att bibehålla antimikrobiell funktion. Frisättningen från produkten, som är den antimikrobiella substansens transport ut ur materialet, kan kontrolleras genom att innesluta substansen i mikrokapslar. En mikrokapsel är en sfärisk partikel som fungerar som en reservoar för en substans och som kan appliceras i olika produkter såsom sårvård och målarfärg.

I projektet undersöktes frisättning av substanser av varierande hydrofobicitet som inkapslats i mikrokapslar. Det finns flera olika morfologier av mikrokapslar, varav de som undersöktes var av morfologierna mikrosfär respektive *core-shell*. Mikrokapslarna formulerades med polymeren poly(mjölksyra-ko-glykolsyra) och som oljekärna för *core-shell* morfologin användes n-hexadekan. Substanserna som användes var av modellkaraktär och utgjordes av pyren samt två olika pyren-derivat. Experimentella studier och modellanpassning utfördes för att erhålla fysikaliska parametrar för morfologin mikrosfärer. Parametrarna användes sedan för att simulera frisättningen i COMSOL och jämföra med frisättningsstudier av morfologin *core-shell*.

Resultaten visade att modellering och simulering av mikrosfärer överensstämde med varandra och den experimentellt uppmätta frisättningen. Däremot avvek simuleringen för *core-shell* från experimentellt framtagen frisättning. Då simuleringen för *core-shell* bygger på fysikaliska parametrar från mikrosfärer tyder det på att en eller flera av parametrarna skiljer sig åt med avseende på morfologierna mikrosfär samt *core-shell*. En första hypotes var därför att oljekärnan ersätts med vatten under frisättningen, men hypotesen förkastades efter ytterligare experimentella studier. En ny hypotes har därför formulerats, vilken innebär att oljefasen mjukgör polymeren. Ett förslag till att på så sätt undersöka hur oljefasen påverkar polymeren vore att studera frisättning från mikrosfärer till en olja.

**Nyckelord:** mikrokapslar, mikrosfärer, *core-shell*, pyren-1-karboxylsyra, pyren, 2,7-di-tert-butylpyren, PLGA, COMSOL

## Modeling of and release from microcapsules of core-shell morphology

MAJKEN BACKMAN

GUSTAV EKMAN

ELIN LAGER

NATALIA LUGOWSKA

EMMA NILSSON

GABRIELLA NILSSON

Department of Chemistry and Chemical Engineering

Chalmers University of Technology

### **Abstract**

Antimicrobial substances are used to counteract the unwanted growth of microorganisms. When antimicrobial substances are used in products, it is important that a sufficiently high surface concentration is obtained throughout the life of the product, in order to maintain antimicrobial function. The release from the product, which is the transport of the antimicrobial substance out of the material, can be controlled by enclosing the substance in microcapsules. A microcapsule is a spherical particle that acts as a reservoir for a substance, that can be applied in various products such as wound care and paint.

In the project the release of substances of varying hydrophobicity, that were encapsulated in microcapsules, was investigated. There are several different morphologies of microcapsules, of which the ones investigated were of the morphologies microsphere and core-shell. The microcapsules were formulated with the polymer poly(lactic-co-glycolic acid) and the oil core for the core-shell morphology was made of n-hexadecane. The substances used were of a model nature and consisted of pyrene and two different pyrene derivatives. Experimental studies and model fitting were conducted to obtain physical parameters for the morphology of microspheres. The parameters were then used to simulate the release in COMSOL and compared with release studies of the core-shell morphology.

The results showed that modeling and simulation of microspheres were consistent with each other and the experimentally measured release. In contrast, the simulation for core-shell deviated from the experimentally produced release. Since the simulation for core-shell is based on physical parameters from microspheres, it indicates that one or more of the parameters differ with respect to the microsphere and core-shell morphologies. A first hypothesis was therefore that the oil core was replaced by water during the release, but the hypothesis was rejected after further experimental studies. A new hypothesis has therefore been formulated, which means that the oil phase softens the polymer. A proposal to investigate how the oil phase affects the polymer in this way would be to study release from microspheres into an oil.

**Keywords:** microcapsules, microspheres, core-shell, pyrene-1-carboxylic acid, pyrene, 2,7-di-tert-butyl-pyrene, PLGA, COMSOL

# Innehåll

---

<b>Figurer</b>	<b>ix</b>
<b>Tabeller</b>	<b>xii</b>
<b>1 Inledning</b>	<b>1</b>
1.1 Syfte och mål . . . . .	2
1.1.1 Avgränsningar . . . . .	3
<b>2 Teori</b>	<b>4</b>
2.1 Mikroinkapsling . . . . .	4
2.2 Substanser . . . . .	5
2.2.1 Pyren-karboxylsyra . . . . .	6
2.2.2 Pyren . . . . .	6
2.2.3 Di-tert-butylpyren . . . . .	6
2.2.4 n-hexadekan . . . . .	6
2.2.5 Poly(mjölksyra-ko-glykolsyra) . . . . .	7
2.2.6 Polyvinylalkohol . . . . .	7
2.2.7 Lösningsmedel . . . . .	7
2.3 Frisättning . . . . .	8
2.4 Diffusionsmodeller . . . . .	9
2.4.1 Anpassning för <i>core-shell</i> mikrokapslar . . . . .	10
2.5 Analysmetoder . . . . .	11
2.5.1 UV/Vis-spektrofotometri . . . . .	11
2.5.2 Minsta-kvadratmetoden . . . . .	12
<b>3 Material och metoder</b>	<b>13</b>
3.1 Material . . . . .	13
3.2 Kalibreringskurvor . . . . .	13
3.3 Mikroinkapsling . . . . .	14
3.3.1 Beredning av stamlösningar . . . . .	14
3.3.2 Jämviktsbestämning . . . . .	14
3.3.3 Beredning av mikrokapslar . . . . .	15
3.3.4 Ljus- och fluorescensmikroskopi . . . . .	16
3.4 Storleksfördelning . . . . .	16
3.5 Frisättning . . . . .	16
3.5.1 Förväntat jämviktsläge . . . . .	17
3.6 Diffusion av olja ur <i>core-shell</i> mikrokapslar . . . . .	17
3.7 Modellering och simulering . . . . .	18
<b>4 Resultat och diskussion</b>	<b>19</b>
4.1 Jämviktsbestämning . . . . .	19
4.2 Mikroinkapsling . . . . .	20
4.2.1 Mikrosfärer . . . . .	20

4.2.2	<i>Core-shell</i> . . . . .	21
4.3	Storleksfördelning . . . . .	22
4.4	Frisättningsstudier . . . . .	23
4.5	Modellering . . . . .	24
4.5.1	Mikrosfärer . . . . .	24
4.5.2	<i>Core-shell</i> . . . . .	25
4.5.3	Förväntat jämviktsläge . . . . .	26
4.5.4	Anpassning av $K_{op}$ . . . . .	26
4.6	Diffusion från oljekärna . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Slutsats</b>	<b>28</b>
<b>A</b>	<b>Kalibrering</b>	<b>I</b>
<b>B</b>	<b>Mikroskopi</b>	<b>III</b>
B.1	Pyren-COOH . . . . .	III
B.2	Pyren . . . . .	IV
B.3	Pyren-dtBu . . . . .	V
B.4	<i>Core-shell</i> med pyren-dtBu och fluorescein . . . . .	VI
<b>C</b>	<b>Matlab kod</b>	<b>VII</b>

# Figurer

---

1.1	Ytflux över tid då den aktiva substansen är fritt dispergerad i produkten (—), en högre initialkoncentration (—) och då den aktiva substansen är inkapslad (—). Den lägsta men fortfarande funktionsdugliga koncentrationen av den aktiva substansen representeras av den streckade linjen. Den röda respektive den gula linjen har samma totalkoncentration. . . . .	2
2.1	Schematisk illustration av möjliga morfologier som mikrokapslar kan bilda. Polymer representeras av blå och olja av röd [3]. Omarbetad med tillstånd. . . . .	5
2.2	Schematiska bilder på molekylstrukturen av samtliga modellsubstanser; pyren-COOH, pyren och pyren-dtBu. . . . .	6
2.3	Schematiska bilder på molekylstrukturen för olja respektive polymer. . . . .	7
2.4	Schematiska illustrationer på molekylstrukturen för PVA, DCM och aceton. . . . .	8
2.5	En <i>core-shell</i> mikrokapsel med markerade jämviktskonstanter mellan de olika faserna. $K_{op}$ är mellan olje- och polymerfas och $K_{pw}$ är mellan skal och det omgivande mediet. . . . .	9
2.6	En illustrativ beskrivning av frisättning med burst. Frisättningen fram till den streckade linjen är burst och frisättningen efter är burst och diffusion. . . . .	10
2.7	Principiella figurer för hur frisättningen förändras när $D$ , $K_{op}$ och $K_{pw}$ förändras. . . . .	11
3.1	Teflonskål som användes vid jämviktsbestämning. . . . .	15
3.2	Schematisk bild över hur tillverkningen av mikrokapslar går till [3]. Återgiven med tillstånd. . . . .	16
3.3	Schematiska bilder från COMSOL där (a) visar frisättningen över tid och (b) visar beräkningsnätet och därmed noderna i vilka beräkningar utförs. . . . .	18
4.1	Jämviktsbestämning för pyren-dtBu (■), pyren (▶), och pyren-COOH (●) över tid. . . . .	19
4.2	Fotografier på MS för (a) pyren-COOH, (b) pyren, och (c) pyren-dtBu, visualiserade med <i>bright-field</i> (överst) och fluorescensmikroskopi (nederst). Referenslängden för bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	20
4.3	Fotografier på CS för (a) pyren-COOH, (b) pyren, och (c) pyren-dtBu, visualiserade med <i>bright-field</i> (överst) och fluorescensmikroskopi (nederst). Referenslängden för bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	21
4.4	Storleksfördelningar för pyren-COOH(●), pyren (▶) och pyren-dtBu (■). . . . .	22

4.5	Frisättningsstudier för pyren-COOH (●), pyren (▶) och pyren-dtBu (■) i 6 vikt-% Brij L23-vatten med anpassningar till Cranks modell (linjer). De streckade linjerna i början av frisättningen representerar burst effekten medan de i slutet är trendlinjer där experimentella datapunkter saknas. De icke ifyllda punkterna är inte en del av anpassningen till Cranks modell. . . . .	23
4.6	COMSOL-simulering (—) samt Cranks modell för frisättning från MS med pyren-COOH (●), pyren (▶) och pyren-dtBu (■). . . . .	25
4.7	COMSOL-simulering (—) för frisättning från CS med pyren-COOH (●), pyren (▶) och pyren-dtBu (■). . . . .	25
4.8	COMSOL-simulering (—) för frisättning från CS där $K_{op}$ antas vara oändligt litet med modells substanserna pyren-COOH (●), pyren (▶), pyren-dtBu (■). . . . .	26
4.9	En förstorad CS innehållande pyren-dtBu efter frisättning i två dygn i 37 °C. <i>Bright-field</i> (a), fluorescens med filterset 49 (b) och med filterset 38 HE (c). . . . .	27
A.1	Kalibreringskurvor för pyren (▶) med $\lambda_{max} = 335$ nm, 2,7-di-tert-butylpyren (■) med $\lambda_{max} = 338$ nm och pyren-1-karboxylsyra (●) med $\lambda_{max} = 348$ nm i lösningsmedlet acetone. . . . .	I
A.2	Kalibreringskurvor för pyren (▶) med $\lambda_{max} = 337$ nm, 2,7-di-tert-butylpyren (■) med $\lambda_{max} = 340$ nm och pyren-1-karboxylsyra (●) med $\lambda_{max} = 353$ nm i lösningsmedlet ETOH-Brij L23. . . . .	II
A.3	Kalibreringskurvor för pyren (▶) med $\lambda_{max} = 335$ nm, 2,7-di-tert-butylpyren (■) med $\lambda_{max} = 338$ nm och pyren-1-karboxylsyra (●) med $\lambda_{max} = 345$ nm i lösningsmedlet Brij L23. . . . .	II
B.1	Fotografier på MS med 1 vikt-% pyren-COOH visualiserade med <i>bright-field</i> (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	III
B.2	Fotografier på CS med 1 vikt-% pyren-COOH visualiserade med <i>bright-field</i> (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	III
B.3	Fotografier på MS med 1-vikt% pyren visualiserade med <i>bright-field</i> (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	IV
B.4	Fotografier på CS med 1 vikt-% pyren visualiserade med <i>bright-field</i> (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	IV
B.5	Fotografier med MS med 1 vikt-% pyren-dtBu visualiserade med <i>bright-field</i> (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	V

B.6	Fotografier på CS med 1 vikt-% pyren-dtBu visualiserade med <i>bright-field</i> (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	V
B.7	<i>Core-shell</i> med 1 vikt-% pyren-dtBu efter två dygns frisättning i vatten med 6 vikt-% Brij <sup>®</sup> L23 och fluorescein. Bilden har tagits med fluorescensmikroskopi genom filterseten 38 HE samt 49. Referenslängden i bilden är 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	VI

# Tabeller

---

3.1	Sammanställning av våglängder till kalibreringskurvorna för respektive modellsubstans och lösningsmedel. . . . .	14
4.1	Medelvärde på jämviktskonstanten mellan olja och polymer för respektive modellsubstans. . . . .	19
4.2	Medelvärden och standardavvikelser för mikrosfärernas radier för en lognormalfördelad kurva. . . . .	22
4.3	Medelvärden och standardavvikelser för <i>core-shell</i> mikrokapslarnas radier i en lognormalfördelad kurva. . . . .	22
4.4	Diffusionskoefficienten, $D$ , genom mikrokapseln och jämviktskonstanten, $K_{pw}$ , mellan polymer och frisättningsbad för respektive modellsubstans samt minsta kvadratfelet, $\epsilon_k$ för Cranks anpassning till mikrosfärer och <i>core-shell</i> mikrokapslar. . . .	24
4.5	Minsta kvadratfelet för anpassningen till Cranks modell samt COMSOLS simulering av mikrosfärer. . . . .	25
4.6	Minsta kvadratfelet för Cranks anpassning och COMSOLS simulering av <i>core-shell</i> mikrokapslar. . . . .	26
4.7	Förväntat jämviktsläge efter lång tid för <i>core-shell</i> mikrokapslar. . . .	26
4.8	Minsta kvadratfelet för COMSOLS simulering av <i>core-shell</i> mikrokapslar med anpassat $K_{op}$ . . . . .	27
A.1	En sammanställning över lutningarna för varje modellsubstans i varje lösningsmedium. . . . .	II

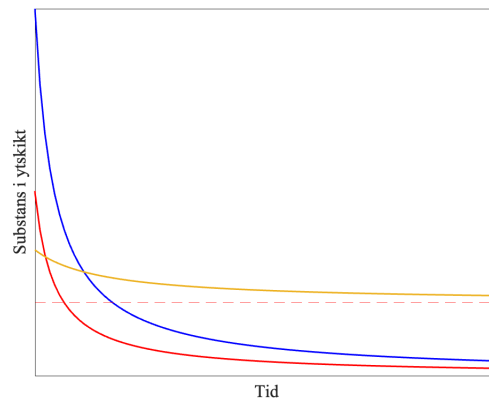
# 1. Inledning

---

Idag används en stor mängd antimikrobiella substanser i produkter där oönskad tillväxt av mikroorganismer kan uppstå, exempelvis i sårvårdsprodukter och fasad- och båtbottenfärg. Den oönskade tillväxten på ett fartyg av bland annat alger, sjögräs och havstulpaner bidrar till högre friktion mot vattnet vilket medför en ökad bränslekonsumtion och således större utsläpp av växthusgaser. Dessutom krävs mer tid för underhåll av båtskrov, vilket ger ekonomiska konsekvenser. För färg till husfasader tillför de antimikrobiella substanserna att missfärgning och skada på fasaden förebyggs och därmed att fasaden får en längre livslängd [1, 2]. Till följd av stora utsläpp av antimikrobiella substanser till omgivningen uppstår risker med antimikrobiell multiresistensutveckling. Riskerna uppkommer eftersom mikroorganismer utvecklar resistens vid kontinuerlig exponering av låga nivåer av antimikrobiella ämnen [3].

Antimikrobiella substanser är ofta små molekyler som har en hög diffusivitet och diffunderar ut från ett poröst material till en yta för att förhindra oönskad tillväxt av mikroorganismer. Ett problem är däremot att det sker snabbt och okontrollerat, så att den antimikrobiella funktionen försvinner efter kort tid. För att upprätthålla den antimikrobiella funktionen används därför höga koncentrationer [1]. Användning av stora mängder antimikrobiella substanser kan innebära konsekvenser för miljön och hälsan eftersom de kan vara giftiga och farliga. Därmed regleras utsläppen av antimikrobiella substanser av flera EU-förordningar. Enligt förordningarna är antimikrobiella substanser nödvändiga men måste godkännas för att säkerställa en hög skyddsnivå för miljön, människor och djur [4–6]. Höga koncentrationer av antimikrobiella ämnen i ett material kan även innebära materialtekniska problem såsom makroskopisk fassetparation, vilket påverkar de mekaniska egenskaperna hos filmen [1].

Ett alternativ för en mer kontrollerad frisättning är inkapsling av antimikrobiella substanser i så kallade mikrokapslar. En mikrokapsel är en sfärisk partikel som fungerar som en reservoar för en substans. Figur 1.1 visar hur koncentrationen av antimikrobiell substans minskar med tiden i ett ytskikt. Den röda och blå kurvan beskriver hur en fritt dispergerad substans minskar över tid och går under den lägsta funktionsdugliga koncentrationen, som representeras av den streckade linjen. En ideal koncentrationsminskning, ses som den gula kurvan i figuren, där funktionsduglig koncentration behålls över lång tid. Det är önskvärt att optimera startkoncentrationen samt behålla en funktionsduglig koncentration över tid.



**Figur 1.1:** Ytflux över tid då den aktiva substansen är fritt dispergerad i produkten (—), en högre initialkoncentration (—) och då den aktiva substansen är inkapslad (—). Den lägsta men fortfarande funktionsdugliga koncentrationen av den aktiva substansen representeras av den streckade linjen. Den röda respektive den gula linjen har samma totalkoncentration.

Den kontrollerade frisättningen varierar beroende på mikrokapselns olika material och deras egenskaper. Det är därför fördelaktigt att utforma modeller som kan förutspå frisättningsprofiler utifrån materialegenskaperna, eftersom en sådan modell skulle kunna ersätta tidskrävande experimentella försök.

Att lösa problemet med okontrollerad frisättning av antimikrobiella substanser skulle bidra positivt till några av FN:s globala mål för hållbar utveckling som är uppsatta att nås år 2030 [7]. Genom att uppnå mer kontrollerade utsläpp av antimikrobiella substanser krävs en lägre koncentration samtidigt som tillväxten av mikroorganismer hämmas under en längre tid. För användning i båtfärg bidrar det till mindre utsläpp av antimikrobiella substanser i havet samtidigt som det minskar bränslekonsumtion för båtar. Därmed bidrar det till mål 13 som handlar om att bekämpa klimatförändringar och dess effekter och även mål 14 som innebär att hållbart använda och bevara haven. Eftersom koncentrationen kan hållas över den funktionsdugliga koncentrationen minskar också risken för utveckling av resistens av mikroorganismer. Således bidrar det också till mål 3 som fokuserar på god hälsa och välbefinnande [7].

### 1.1 Syfte och mål

Kontrollerad frisättning av aktiva ämnen behövs för att få en långvarig effekt utan att använda stora mängder kemikalier. Ett alternativ är att använda mikrokapslar för kontrollerad frisättning. Syftet med projektet är att undersöka hur väl modellering överensstämmer med experimentella observationer av frisättning från mikrokapslar med *core-shell* morfologi.

Målet för projektet är uppdelat i tre delar: (I) bestämma de fysikaliska parametrar som ska användas för modellering av frisättning från *core-shell* mikrokapslar, (II) undersöka hur olika hydrofobicitet hos den aktiva substansen påverkar frisättningen

och (III) undersöka hur väl diffusionsbaserade frisättningsmodeller stämmer överens med experimentell frisättningsdata för mikrokapslar av morfologin *core-shell*.

### 1.1.1 Avgränsningar

Omfattningen av projektet bestämdes utifrån den tidsplan som är avsatt för kandidatarbetet och med det tillkom en del avgränsningar för att möjliggöra projektet. Det huvudsakliga fokuset för projektet var på frisättningen av tre modellsubstanser med olika hydrofobicitet genom *core-shell* mikrokapslar med skal av poly(mjölksyra-ko-glykolsyra). Tidigare kandidatarbeten från samma forskargrupp användes som grund och byggdes vidare på.

Kandidatarbetet från 2022 fastställde att en temperatur på 37 °C för frisättningen erhöll en tidsram som fungerade bra med avsatt tid för kandidatarbetet [8]. Dessutom är temperaturen lämplig för parallell forskning om sårvård eftersom den ska vara anpassad till kroppstemperatur. För att hydrofoba modellsubstanser skulle kunna frisättas tillsattes en tensid, vilken hjälpte till att lösa substansen i vattnet. Kandidatarbetet från 2023 bestämde att en tensidkoncentration i frisättningsmediet på 6 vikt-% behövdes för att 2,7-di-tert-butylpyren ska frisättas [9]. Därmed användes den koncentrationen för samtliga modellsubstanser.

Mikrokapslar kan tillverkas genom olika metoder men begränsades i projektet till *internal phase separation by solvent evaporation*, intern faseparation genom avdunstning av lösningsmedel. Likt projektet 2023 undersöktes frisättning från mikrosfärer först för varje modellsubstans för att beräkna diffusionskoefficienter och jämviktskonstanter mellan polymer- och vattenfas [9]. I projektet användes även en ny metod för jämviktskonstanter mellan olje- och polymerfas. De fysikaliska parametrarna användes sedan för modellering av frisättning av *core-shell* mikrokapslar.

## 2. Teori

---

I följande kapitel presenteras teorin kring mikrokapslar och väsentliga substanser som används vid formulering. Det innehåller även relevanta fysikaliska ekvationer tillhörande frisättning, storleksfördelning och diffusionsmodeller. Slutligen berörs bakgrunden till analysmetoderna UV/Vis-spektrofotometri och minsta-kvadratmetoden.

### 2.1 Mikroinkapsling

Inkapsling av en antimikrobiell substans i en mikrokapsel medför en kontrollerad och jämn frisättning av den aktiva substansen. En typisk mikrokapsel formuleras genom att bilda en olja-i-vatten emulsion där oljefasen består av en polymer, en aktiv substans och en hydrofob olja, där samtliga komponenter är upplösta i ett flyktigt lösningsmedel. Både polymer och olja ska vara lösliga i lösningsmedlet, ha låg löslighet i vatten och inte lösa sig i varandra [10, 11].

En mikrokapsel bestående av polymer och olja formuleras via intern fassetparation genom avdunstning av lösningsmedel (*internal phase separation by solvent evaporation*) [11]. Under fassetparationen separeras polymeren och oljan internt inne i emulsionsdropparna medan det flyktiga lösningsmedlet avdunstar bort. Emulsionen blir då till en suspension.

När lösningsmedlet är avdunstat och huvudkomponenterna i partikeln är polymer och olja kan det teoretiskt bildas flera olika morfologier, vilka visas i figur 2.1. De olika morfologierna förutses genom termodynamiska samband med spridningskoefficienten,  $S$ . Spridningskoefficienten beror i sin tur på gränsskiktsspänningen mellan de olika faserna i den slutgiltiga vattensuspensionen, det vill säga olja-vatten, polymer-vatten och olja-polymer [3, 10, 12]. Spridningskoefficienten kan skrivas enligt ekvation 2.1

$$S_i = \gamma_{jk} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ik}) \quad (2.1)$$

där  $\gamma$  är gränsskiktsspänningen mellan faserna  $i$ ,  $j$  och  $k$ .

Det finns fyra olika spridningsförhållanden, enligt ekvation 2.2-2.5, som bildar olika morfologier för en typisk mikrokapsel med en oljefas, en polymerfas samt en omgivande vattenfas. Spridningsförhållandena formuleras utifrån ekvation 2.1.

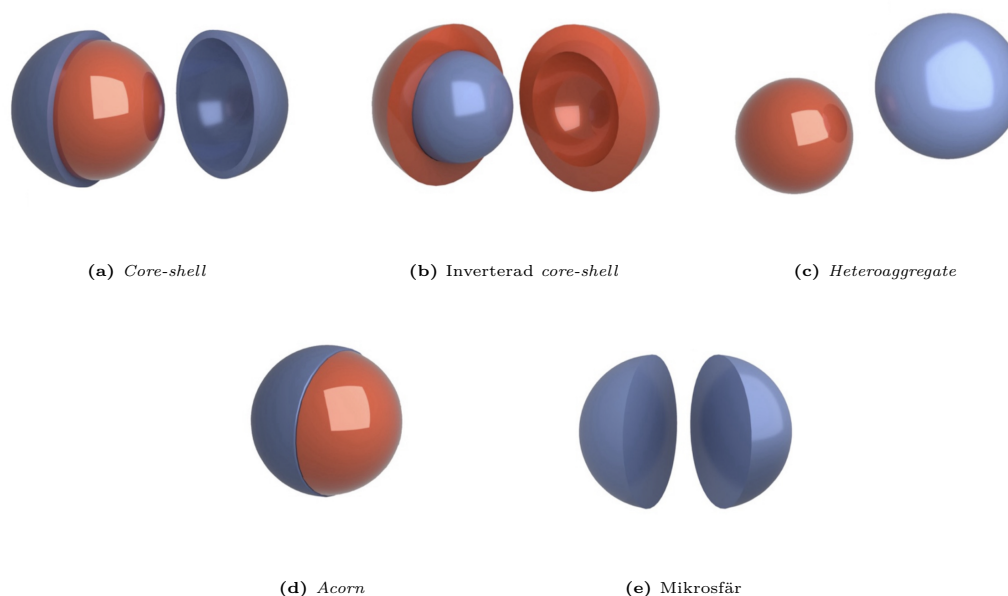
$$S_o < 0; \quad S_w < 0; \quad S_p > 0, \quad (2.2)$$

$$S_o > 0; \quad S_w < 0; \quad S_p < 0, \quad (2.3)$$

$$S_o < 0; \quad S_w > 0; \quad S_p < 0, \quad (2.4)$$

$$S_o < 0; \quad S_w < 0; \quad S_p < 0. \quad (2.5)$$

I de olika spridningsförhållandena står  $o$ ,  $w$  och  $p$  för de tre faserna olja, vatten respektive polymer. För tillståndet som beskrivs av ekvation 2.2 bildas *core-shell*. En *core-shell* mikrokapsel, förkortad CS, visas i figur 2.1a och består av en inre kärna av olja och yttre skal av polymer. För att morfologin ska bildas krävs således att polymeren kan väta oljan i vattenfasen [13]. Från ekvation 2.3 förutses morfologin som är den inverterade formen av CS, illustrerad i figur 2.1b. I figur 2.1c visas morfologin *heteroaggregate* som förutses från ekvation 2.4 och resulterar i separata oljedroppar och polymerpartiklar. *Acorn*-morfologin, svenskans ekollon, förutses från ekvation 2.5. Morfologin ger mikrokapslar med en separat olje- och polymerdel, vilket visas i figur 2.1d. I figur 2.1e visas en mikrosfär som, till skillnad från resterande morfologier, enbart består av en polymermatris. Vid bildandet av enbart mikrosfärer, förkortad MS, utesluts olja i formuleringen [11].



**Figur 2.1:** Schematisk illustration av möjliga morfologier som mikrokapslar kan bilda. Polymer representeras av blå och olja av röd [3]. Omarbetad med tillstånd.

Frisättningen av aktiva substanser påverkas av mikrokapslarnas storlek och morfologi samt av den aktiva substansens diffusivitet och fördelning i de olika materialen. För CS kommer den aktiva substansen diffundera ut från oljan, genom skalet och ut i det omgivande mediet. [3].

## 2.2 Substanser

I kommande avsnitt beskrivs teorin för de substanser som användes vid formuleringen av mikrokapslar i detta projekt.

### 2.2.1 Pyren-karboxylsyra

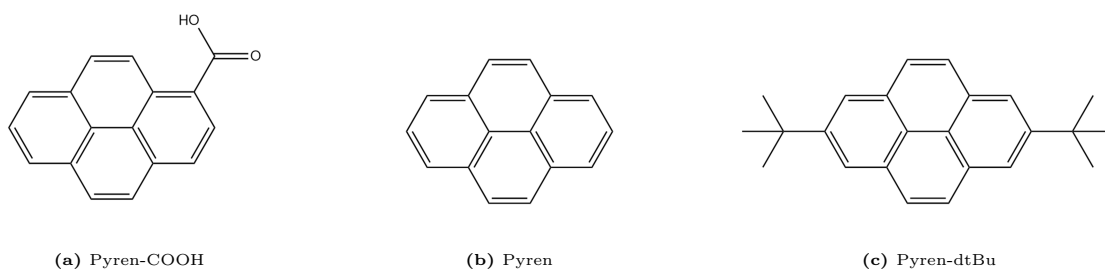
Pyren-1-karboxylsyra, förkortat pyren-COOH, är ett karboxylsyra-derivat av pyren som visas i figur 2.2a. Molekylen är amfil med en hydrofob huvuddel och en hydrofil funktionell grupp [14]. Den uppskattade fördelningskoefficienten mellan oktanol och vatten,  $\log K_{ow}$  [15], för pyren-COOH är 4.81 [16]. Pyren-COOH har hög molär absorptivitet i vatten i UV-området och uppvisar absorptionsmaxima i diklormetan vid 351, 374 och 382 nm [17].

### 2.2.2 Pyren

Pyren är ett polycykliskt aromatiskt kolväte som består av fyra sammansatta bensenringar, enligt figur 2.2b. Det är en hydrofob molekyl med ett uppskattat  $\log K_{ow}$ -värde på 4,93 [18] vilket tyder på en högre hydrofobicitet i jämförelse med pyren-COOH. Pyren fluorescerar runt 400 nm och emitterar därmed blått ljus [19]. Molekylens fluorescensegenskaper gör att pyren har använts som färgämne i fluorescensmärkta polymerer de senaste 50 åren [20]. Pyren uppvisar hög molär absorptivitet i vatten i UV-området med absorptionsmaxima vid 242, 274 och 337 nm [21].

### 2.2.3 Di-tert-butylpyren

Ett annat derivat av pyren är 2,7 di-tert-butylpyren, förkortat pyren-dtBu, med en cyklisk molekylstruktur med två tert-butylföreningar enligt figur 2.2c [22]. Molekylens uppskattade  $\log K_{ow}$ -värde är 8,75 [23] och är därför, i jämförelse med pyren och pyren-COOH, mest hydrofob. Pyren-dtBu har ett absorptionsmaximum vid 340 nm i lösningsmedlet diklormetan [22] och uppvisar hög molär absorptivitet i vatten i UV-området.



**Figur 2.2:** Schematiska bilder på molekylstrukturen av samtliga modellsubstanser; pyren-COOH, pyren och pyren-dtBu.

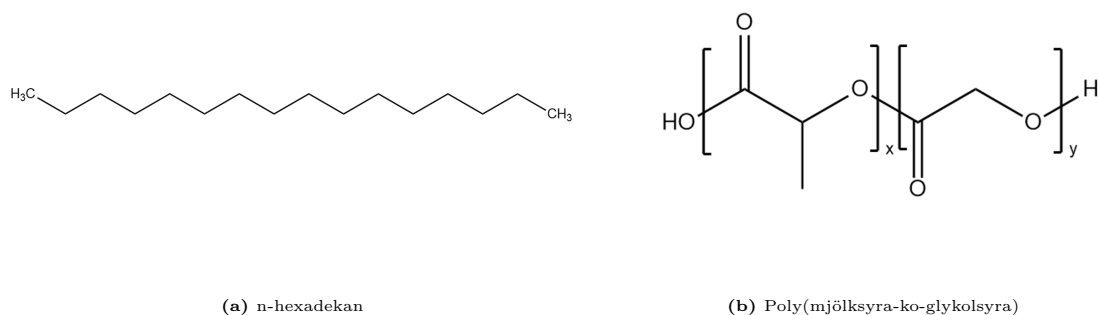
### 2.2.4 n-hexadekan

För att uppfylla ekvationerna 2.2-2.5 krävs en tillräckligt hydrofob oljefas i jämförelse med materialet till det yttre polymerskalet [24]. Därmed är långa och alifatiska kolväten lämpliga alternativ. n-hexadekan är en rak, mättad alkankedja med 16 kolatomer i formen av en färglös olja [25]. Den har ett  $\log K_{ow}$ -värde på 6,42 [26] och är därmed av hydrofob karaktär vilket är passande för formulering av CS.

### 2.2.5 Poly(mjölksyra-ko-glykolsyra)

Poly(mjölksyra-ko-glykolsyra), PLGA, är en alifatisk polymer som går att tillverka av biobaserade råvaror och är godkänd av FDA (*U.S. Food and Drug Administration*) och EMA (*European Medicines Agency*) [27]. Polymeren är bionedbrytbar och kan därför användas för kliniska ändamål som exempelvis implantat och läkemedelstransport [28, 29]. PLGA, som visas i figur 2.3b, är en sampolymer av de två monomererna mjölksyra och glykolsyra. Sammansättningen av monomererna kan variera och påverkar nedbrytningen av polymeren, där sammansättningar med högre andel mjölksyra har långsammare nedbrytning [30].

Glasövergångstemperaturen, vilket är den temperatur då en amorf polymer övergår från glastillstånd till ett mer visköst gummitillstånd [31], för PLGA ändras mellan 40 °C och 65 °C [32]. Glasövergångstemperaturen,  $T_g$ , påverkas främst av förhållandet mellan de två monomererna där  $T_g$  blir högre med större andel glykolsyra. Det har visats att  $T_g$  sänks med 10-12 °C i vatten [32]. PLGA absorberar vatten vilket sänker  $T_g$  proportionellt mot mängden vatten i matrisen [33]. Polymeren kan svälla 50-80% i dess radiella riktning efter 30 dagars exponering, beroende på bland annat temperatur och storlek hos mikrokapseln [28].



**Figur 2.3:** Schematiska bilder på molekylstrukturen för olja respektive polymer.

### 2.2.6 Polyvinylalkohol

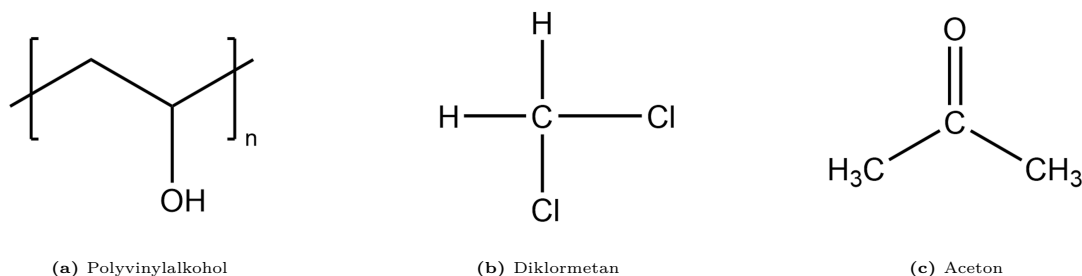
Polyvinylalkohol, PVA, är en syntetisk linjär polymer tillverkad från hydrolyserad polyvinylacetat vars monomerstruktur innehar en hydroxylgrupp, synligt i figur 2.4a [34, 35]. Den har därmed hydrofila egenskaper och är löslig i vatten. PVA är en ytaktiv polymer och kan användas för att stabilisera gränssytor i kolloider utan att sänka gränsskiktsspänningen mellan olja och vatten. Gränsskiktsspänningen mellan olja-vatten sänks utan att förhindra att bildningen av *core-shell* morfologin sker [36]. Polymeren kan användas som dispergeringsmedel och stabilisator för emulsioner när mikrokapslar tillverkas [36, 37].

### 2.2.7 Lösningsmedel

Diklormetan, förkortat DCM, är ett klorerat lösningsmedel med hög flyktighet. Vätskan är färglös och används inom forskning i kemi- och läkemedelsindustrin,

samt återfinns bland annat i bekämpningsmedel och vissa aerosoler. Substansen misstänks vara carcinogen, orsaka yrsel vid inandning och är irriterande för hud och ögon [38, 39].

Ett annat färglöst och flyktigt lösningsmedel är acetone. Lösningsmedlet misstänks orsaka yrsel samt irritation på hud och i ögon. Aceton används exempelvis vid tillverkning av plast och fibrer men även till att lösa upp olika substanser. Lösningsmedlet är mycket brandfarligt och ska användas med försiktighet [40, 41].



Figur 2.4: Schematiska illustrationer på molekylstrukturen för PVA, DCM och acetone.

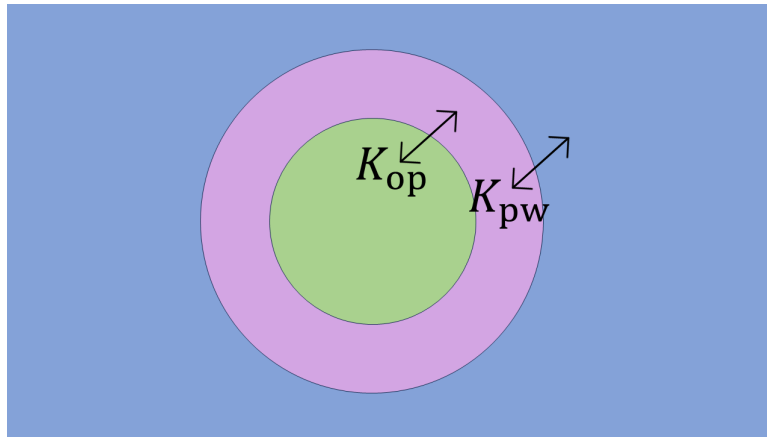
## 2.3 Frisättning

Frisättning av aktiv substans från mikrokapslar kan ske genom exempelvis framkallad eller förlängd frisättning. Framkallad frisättning sker direkt genom exempelvis förändrat pH eller temperatur i omgivningen medan förlängd frisättning sker kontinuerligt över tid. Rapporten undersöker förlängd frisättning. Den aktiva substansens totala frisättning beror på diffusiviteten och substansens fördelning i mikrokapselns olika skikt. För CS finns det tre olika skikt: en oljebaserad kärna, skal av polymer och ett omgivande medium, medan MS endast består av polymer och det omgivande mediet [42]. Fördelningen av aktivt ämne mellan olika faser kan beskrivas med en fördelningskonstant,  $K_{ij}$ , och uttrycks genom ekvation 2.6.

$$X(i) \rightleftharpoons X(j), \quad K_{ij} = \frac{[X]_i}{[X]_j} \quad (2.6)$$

I ekvation 2.6 är  $X(i)$  och  $X(j)$  mängden aktiv substans i fas  $i$  respektive  $j$  medan  $[X]_i$  och  $[X]_j$  är jämviktskoncentrationerna för respektive fas [42].

I figur 2.5 visas en schematisk bild av CS med utmarkerade jämviktskonstanter.  $K_{op}$  är jämviktskonstanten mellan olje- och polymerfas och  $K_{pw}$  är jämviktskonstanten mellan polymerfas och det omgivande mediet.



**Figur 2.5:** En *core-shell* mikrokapsel med markerade jämviktskonstanter mellan de olika faserna.  $K_{op}$  är mellan olje- och polymerfas och  $K_{pw}$  är mellan skal och det omgivande mediet.

## 2.4 Diffusionsmodeller

En modell för frisättningen från MS har härletts ur Ficks ekvationer. Modellen, vidare benämnd som Cranks modell, skrivs enligt ekvation 2.7 [43].

$$\frac{m(t)}{m_{tot}} = f(r, D, K, t) = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \left( 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{r^2}\right) \right) \quad (2.7)$$

I ekvation 2.7 är  $m(t)$  den frisatta massan aktivt ämne vid tiden  $t$ ,  $m_{tot}$  är den totala massan aktivt ämne,  $D$  är den effektiva diffusionskoefficienten för polymeren och  $r$  är radien av MS. Vidare uttrycks  $\alpha$ , enligt ekvation 2.8, som

$$\alpha = \frac{3V}{4\pi r^3 K} \quad (2.8)$$

där  $V$  är det omgivande mediets volym och  $K$  är fördelningskonstanten mellan MS och det omgivande mediet. Slutligen är  $q_n$  från ekvation 2.7 en enhetslös faktor, vilket är den  $n$ :te nollskilda roten till ekvation 2.9.

$$\tan(q_n) = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (2.9)$$

Mikrokapslar i ett prov har varierande radie, varvid en storleksfördelning krävs. En storleksfördelning för mikrokapslars radie kan antas följa en lognormalfördelning eftersom emulsioner har bevisats vara lognormalfördelade [24, 44]. Ekvation 2.7 kan skrivas om utifrån storleksfördelningen till

$$\frac{m(t)}{m_{tot}} = \frac{\int f(r, D, K, t) p(r) r^3 dr}{\int p(r) r^3 dr} \quad (2.10)$$

där  $p(r)$  är en sannolikhetsfunktion för storleksfördelningen som ges av ekvation 2.11

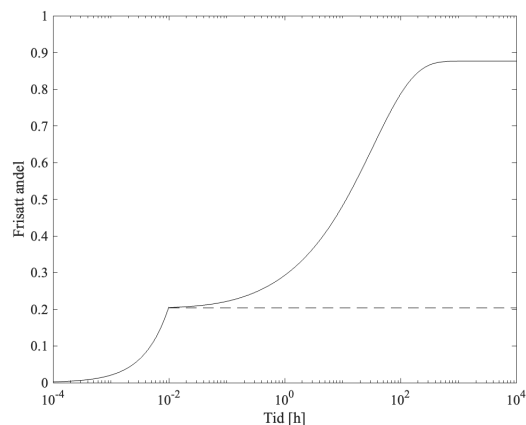
$$p(r) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.11)$$

där  $\mu$  och  $\sigma$  är logaritmiska medelvärdet respektive standardavvikelsen för radien [24].

### 2.4.1 Anpassning för *core-shell* mikrokapslar

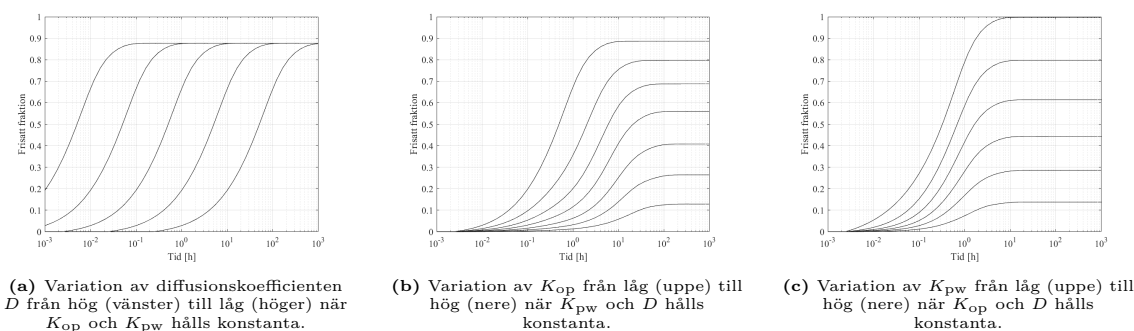
*Core-shell* mikrokapslar har till skillnad från mikrosfärer två faser vilket innebär att den aktiva substansen behöver transporteras genom två skikt för att frisättas till det omgivande mediet. Det ger upphov till två olika diffusionskoefficienter och jämviktskonstanter för CS. Därmed blir den analytiska lösningen till frisättningen mer omfattande. Det har formulerats analytiska lösningar för frisättningen, men de blir väldigt omfattande [45, 46]. Istället kan olika programvaror, till exempel COMSOL, användas för att modellera frisättningen med bestämda diffusionskoefficienter och jämviktskonstanter. Den effektiva diffusionskoefficienten är betydligt högre i en olja än i en polymer, vilket möjliggör att rörelsen genom oljan därför kan försummas.

En vanlig effekt i CS är *burst release*, härmed kallad burst. Burst uppstår när det finns frisatt aktiv substans i provet innan frisättningen påbörjas. Det kan uppstå av olika anledningar, exempelvis att all aktiv substans inte inkapslats utan finns upplöst i vattenfasen eller att kapslar gått sönder innan frisättningen påbörjas. Frisättningen från burst-effekten antas vara linjär [24]. I figur 2.6 visas en principiell skiss för hur burst-effekten kan se ut. Burst gör att frisättningen enligt Cranks modell, ekvation 2.7, flyttas uppåt i grafen.



**Figur 2.6:** En illustrativ beskrivning av frisättning med burst. Frisättningen fram till den streckade linjen är burst och frisättningen efter är burst och diffusion.

Beroende på den aktiva substansens egenskaper kommer frisättningen att se olika ut. Diffusionskoefficienten förändrar frisättningshastigheten vilket flyttar grafen i x-led. Olika värden på  $K_{op}$  flyttar grafens utseende i x- och y-led medan  $K_{pw}$  enbart flyttas i y-led. I figur 2.7 visas hur frisättningen förändras beroende på  $D$ ,  $K_{op}$  och  $K_{pw}$ .



Figur 2.7: Principiella figurer för hur frisättningen förändras när  $D$ ,  $K_{op}$  och  $K_{pw}$  förändras.

## 2.5 Analyismetoder

Inom projektet har flera analyismetoder använts för att få fram resultat. Nedan presenteras teorin bakom två metoder som är viktiga för analytisk kvantifiering av resultat respektive matematisk regressionsanalys.

### 2.5.1 UV/Vis-spektrofotometri

UV/Vis-spektrofotometri är en analytisk metod som ger kvalitativ och kvantitativ information om en given molekyl. En UV/Vis-spektrofotometer består av en ljuskälla, provhållare, detektor och filter. Ljuskällan har ultraviolett (UV) till synligt (Vis) ljus med våglängderna 200-800 nm. Ljuset passerar genom ett prov och den relativa intensiteten mäts genom transmissivitet [47, 48].

Transmissiviteten,  $T$ , visar förhållandet mellan den elektromagnetiska strålningens effekt ut ur provet,  $P_T$ , och den infallande effekten,  $P_0$ , och korrelerar med absorbansen,  $A$ , enligt ekvation 2.12 [49].

$$A = -\log T = -\log \frac{P_T}{P_0} = \log \frac{P_0}{P_T} \quad (2.12)$$

Ekvation 2.12 särskiljer inte på vilka sätt dämpningen av strålning sker. Därför används ett blankprov, som endast innehåller lösningsmedel för att kompensera för absorptionen som lösningsmedlet uppvisar på spektrat [47, 49]. Analytens absorbans kan sedan relateras till dess koncentration,  $c$ , via Beers lag vilken visas i ekvation 2.13

$$A = \epsilon lc \quad (2.13)$$

där  $\epsilon$  är molär absorptivitet och  $l$  är kyvettlängden. Beers lag antar ett linjärt samband mellan absorbans och koncentration som skär i origo [47, 49]. Det linjära sambandet ger möjligheten att mäta absorbans på prov med kända koncentrationer för att skapa kalibreringskurvor för substanser i ett lösningsmedel. Koncentrationer från okända prov kan därmed avläsas i kalibreringskurvan från uppmätta absorbanser [49].

### 2.5.2 Minsta-kvadratmetoden

För att kvalitativt bestämma hur bra ett set av datapunkter stämmer överens med en modell kan minsta-kvadratmetoden användas för att beräkna minsta kvadratfelet. Minsta kvadratfelet beräknas genom att den vertikala skillnaden mellan en datapunkt och modellen kvadreras och summeras för alla datapunkter [50]. Detta visas enligt ekvation 2.14.

$$\epsilon_k = \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{data}} - f^{\text{modell}}(x_i))^2 \quad (2.14)$$

I ekvation 2.14 är  $\epsilon_k$  minsta kvadratfelet,  $n$  är antalet datapunkter,  $y^{\text{data}}$  är värdena på datapunkterna och  $f^{\text{modell}}(x)$  är modellens datapunkter.

Ett lägre värde på  $\epsilon_k$  betyder att datapunkterna ligger närmare modellen än om  $\epsilon_k$  är högre. Det är därför önskvärt med ett lågt  $\epsilon_k$ -värde.

## 3. Material och metoder

---

I kommande avsnitt presenteras vilka kemikalier, material och programvaror som använts. Avsnittet innefattar även metoder för formulering och frisättning av mikrokapslar samt modellering.

### 3.1 Material

Kemikalier som användes var pyren-1-karboxylsyra (99,0%, Sigma Aldrich), pyren (99,9%, Sigma Aldrich), 2,7-di-tert-butylpyren (98,0%, Tokyo Chemical Industry), n-hexadekan (99,0%, Acros Organics), diklormetan (99,8%, Sigma Aldrich), aceton (99,8%, Fisher Scientific), poly(mjölksyra-ko-glykolsyra)(75:25 L:G, M 4-25 kDa), polyvinylalkohol (99+%, 95% hydrolyserad, Mv 95 kDa, Sigma Aldrich), Brij<sup>®</sup> L23 (C<sub>12</sub>E<sub>23</sub>, Sigma Aldrich), etanol (99,5%, Solveco), Milli-Q<sup>®</sup> vatten (resistivitet  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) och fluoresceinnatrium (97%, Sigma Aldrich).

Instrument som användes var mikroskop Axio Imager.Z2m (utrustad med ZEISS axiocam 506), homogenisator (POLYTRON<sup>®</sup> PT 1300 D och aggregat PT-DA 07 /2EC-F101, Kinematica), värmeskåp (Stuart SI60D Incubator), våg (Kern ABT 120-5DM), centrifug (VWR<sup>®</sup> Micro Star 17) och spektrofotometer (Hewlett Packard, 8453).

Programvaror som användes var MATLAB<sup>®</sup> 2021a, COMSOL *Multiphysics 6.2 with Matlab* och ImageJ [51–53].

### 3.2 Kalibreringskurvor

Kalibreringskurvor upprättades för samtliga modellsubstanser i tre olika lösningsmedel. De tre lösningsmedel som användes var aceton, vattenlösning med 6 vikt-% av tensiden Brij<sup>®</sup> L23, samt etanol och Brij<sup>®</sup> L23-vattenlösning (6 vikt-%) i 3:1 volymförhållande.

Stamlösningar för varje modellsubstans i respektive lösningsmedel skapades och användes till att bereda prover med koncentrationer i intervallet 0,1-6 mg/L. Provernas absorbans uppmättes med UV/Vis-spektrofotometri vid våglängderna som visas i tabell 3.1. Linjära regressioner gjordes därefter på de framtagna datapunkterna.

**Tabell 3.1:** Sammanställning av våglängder till kalibreringskurvorna för respektive modells substans och lösningsmedel.

	Våglängd [nm]		
	Aceton	6 vikt-% Brij <sup>®</sup> L23	EtOH + 6 vikt-% Brij <sup>®</sup> L23
Pyren-COOH	348	353	345
Pyren	335	337	338
Pyren-dtBu	338	340	338

## 3.3 Mikroinkapsling

I kommande avsnitt beskrivs formuleringen av mikrokapslar, hur jämviktsbestämningen genomfördes och hur ljus- och fluorescensmikroskopi användes.

### 3.3.1 Beredning av stamlösningar

Stamlösningar tillreddes för de tre modells substanserna. För pyren och pyren-dtBu bestod stamlösningarna av 1 vikt-% modells substans i n-hexadekan. För pyren-COOH användes aceton som lösningsmedel istället för n-hexadekan med koncentrationen 0,13 vikt-% pyren-COOH i aceton på grund av låg löslighet i n-hexadekan. Vid formulering av mikrosfärerna användes stamlösningar med aceton som lösningsmedel med 0,13 vikt-% modells substans i aceton.

### 3.3.2 Jämviktsbestämning

Jämviktskonstanten mellan olja och polymer,  $K_{op}$ , bestämdes genom att utföra en studie med ett 1:1 viktförhållande mellan polymer och olja. Det verkställdes genom att tillåta en bestämd mängd av olje- och polymerfas med tillsatt modells substans att helt fasset separera till jämvikt. Sedan mättes mängden modells substans som var kvar i oljefasen. Således bestämdes modells substansernas förskjutning mot kärna eller skal.

Jämviktsbestämningen utfördes genom att först tillsätta 0,040 g PLGA till en vial. Stamlösning av pyren och pyren-dtBu i n-hexadekan uppmättes till ett 1:1 förhållande med PLGA. För pyren-COOH vägdes 0,316 g av aceton-stamlösning upp varefter acetonet avdunstades med kvävgas för att sedan tillsätta 0,040 g n-hexadekan samt 0,040 g PLGA. Därefter tillsattes 400  $\mu$ l DCM och provet omrördes till dess att polymeren lösts fullständigt. Allt innehåll i vialen fördes över till en skål gjord av teflon, se figur 3.1, och lämnades i dragskåp, med aluminiumlock, för låta all DCM avdunsta och lämna två separata faser.

Prover på oljefasen togs efter 1 dag, 3 dagar, 7 dagar samt 14 dagar. 10  $\mu$ l pipetterades vid samtliga tidpunkter upp ur skålen och vägdes. Oljan spädades därefter i aceton och analyserades med UV/Vis-spektrofotometri.



Figur 3.1: Teflonskål som användes vid jämviktsbestämning.

#### 3.3.3 Beredning av mikrokapslar

Vid beredning av mikrokapslar med *core-shell* morfologi, CS, vägdes 0,075 g PLGA upp samt 0,025 g stamlösning med 1 vikt-% modellsubstans i n-hexadekan. Därefter tillsattes 2,4 ml DCM.

För pyren-COOH användes en alternativ metod för beredning av oljefasen, där 0,1975 g av stamlösning med aceton och pyren-COOH vägdes upp och aceton avdunstades med hjälp av kvävgas. Därefter tillsattes 0,075 g PLGA, 0,025 g av n-hexadekan och 2,4 ml DCM.

Homogeniseringen utfördes genom att tillsätta 2,5 ml vatten med 1 vikt-% polyvinylalkohol, PVA, i en rundkolv, för att sedan anslutas till homogenisatorn. Homogenisatorn startades med varvtal 4000 rpm och därefter tillsattes den tillredda oljefasen till rundkolven varsamt med en Hamiltonspruta och tilläts att homogeniseras i en timme. Under tiden tillslöts rundkolven och täcktes med aluminiumfolie för att undvika avdunstning av DCM. Vid behov blandades emulsionen manuellt med Hamiltonsprutan för att undvika eventuell makroskopisk fassparation. När homogeniseringen avslutades fördes emulsionen över till en vial och ytterligare 2,5 ml PVA-lösning adderades för att skölja ur rundkolven. Vialen stod sedan utan lock under omrörning i 15-20 timmar för att låta DCM avdunsta helt.

Mikrosfärerna, MS, formulerades på samma sätt som CS, men n-hexadekan i oljefasen ersattes med motsvarande mängd PLGA. För modellsubstanserna användes stamlösningar med aceton på samma sätt som för CS med pyren-COOH. Därefter tillsattes PLGA och DCM, och homogeniseringen utfördes som beskrivet för CS.



Figur 3.2: Schematisk bild över hur tillverkningen av mikrokapslar går till [3]. Återgiven med tillstånd.

### 3.3.4 Ljus- och fluorescensmikroskopi

För att analysera mikrokapslarna användes ett ljusmikroskop. Först inspekterades emulsionen som bildats efter homogeniseringen för att säkerhetsställa att homogeniseringen lyckats och att emulsionsdroppar i önskad storlek bildats. Efter avdunstning av lösningsmedel undersöktes de färdiga kapslarna med två olika belysningstekniker, *bright-field* och fluorescens.

Med *bright-field* kunde mikrokapslarnas form och struktur undersökas. Fluorescens användes för att visuellt fastställa hur modellsubstanserna fördelade sig i CS genom att undersöka skillnader i ljusintensitet mellan skal och kärna. För MS användes fluorescens för att verifiera att modellsubstans finns i mikrokapslarna.

## 3.4 Storleksfördelning

Storleksfördelningarna för mikrokapslarna bestämdes med hjälp av bildprocesseringsprogrammet IMAGEJ. I programmet användes ett filter där cirklar projicerades på varje kapsel och deras areor beräknades. Trasiga kapslar och kapslar som låg i för- och bakgrund uteslöts. För varje modellsubstans och morfologi analyserades 900-1100 kapslar. Sedan användes MATLAB för att anpassa en lognormalfördelad fördelning av radierna. Radien av oljekärnan i CS beräknades genom volymförhållandet mellan polymer och olja vid formuleringen.

I tidigare avsnitt presenterades ekvation 2.11 som beskriver lognormalfördelningen som beräknas av MATLAB.

$$p(r) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.11)$$

## 3.5 Frisättning

Frisättningsexperiment av mikrokapslar utfördes i ett frisättningsbad av vatten med 6 vikt-% Brij®L23. Frisättningsmätningarna utfördes i en inkubator med 37 °C

under konstant omrörning. Mängden tillsatta mikrokapslar till frisättningsbadet beräknades så att slutkoncentrationen av modellsubstans inte ska överskrida 6 mg/L.

Frisättningsmätningar utfördes genom att överföra 1,5 ml frisättningsprov till ett Eppendorfrör som sedan centrifugerades. Centrifugering vid 17 000 g utfördes i 2 minuter för att separera kapslarna från frisättningsbadet. När supernatanten skiljdes från pelleten ansågs frisättningen avslutad och tiden från start beräknades. Mätningarna gjordes så att tidsintervallen blev jämnt fördelade över en logaritmerad tidsskala. Supernatanten analyserades med UV/Vis-spektrofotometri för att beräkna koncentrationen av frisatt modellsubstans. Utifrån koncentrationen beräknades sedan den frisatta massan modellsubstans.

Första mätningen genomfördes efter 40 sekunder vilket betyder att ovanstående centrifugeringsmetod inte var lämplig. Därmed användes istället en spruta utrustad med ett 0,2  $\mu\text{m}$  PTFE-filter för att separera kapslar från frisättningsbadet.

För att beräkna massan vid maximal frisättning,  $m_{\text{tot}}$  i ekvation 2.7, blandades 0,5 ml frisättningsbad med 1,5 ml etanol i ett Eppendorfrör. Eppendorfröret placerades på ett skakbord över natten för att laka ur modellsubstansen ur kapslarna. Därefter centrifugerades provet och supernatanten analyserades på samma sätt som frisättningsmätningarna.

#### 3.5.1 Förväntat jämviktsläge

Det förväntade jämviktsläget är den nivå som frisättningsens platåvärde förväntas infinna sig på när jämvikt nås. Värdet på det förväntade jämviktsläget används för att kontrollera om  $K_{\text{op}}$  och  $K_{\text{pw}}$  stämmer överens med Cranks modell och COMSOLs simulering. Det förväntade jämviktsläget för respektive modellsubstans beräknades genom ett ekvationssystem med definitionerna av jämviktskonstanterna, de ingående volymerna av de olika faserna för frisättningen och den totala mängden aktiv substans. Jämviktskonstanterna definierades enligt ekvation 2.6 och ekvationssystemet löstes i MATLAB.

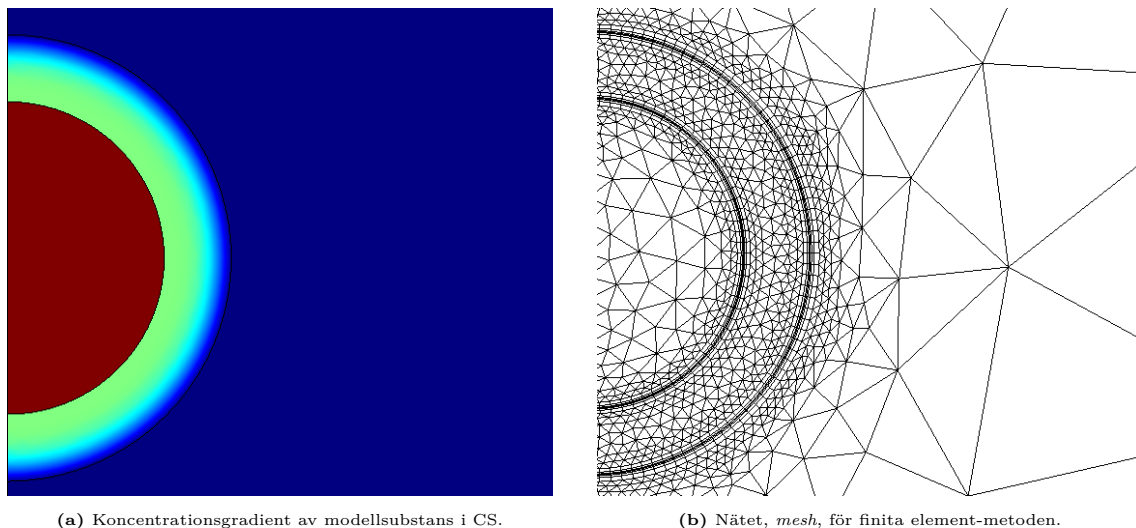
### 3.6 Diffusion av olja ur *core-shell* mikrokapslar

En studie utfördes för att undersöka om oljan bevaras i kärnan vid frisättning. I en vial blandades 3 ml av 6 vikt-% Brij<sup>®</sup> L23-lösning med det vattenlösliga färgämnet fluorescein. Till vialen tillsattes 350  $\mu\text{l}$  av suspension av *core-shell* mikrokapslar med pyren-dtBu. Efter 2 dygn i 37 °C centrifugerades 1 ml av lösningen vid 3 000 g i 5 minuter för att separera kapslarna från lösningen och pelleten löstes upp i 6 vikt-% Brij<sup>®</sup> L23-lösning. Kapslarna studerades med fluorescensmikroskopi innan och efter frisättning med filterset 49 och filterset 38 HE. Fluorescein fluorescerar då den lysas på genom filterset 38 HE men inte genom filterset 49.

### 3.7 Modellering och simulering

I MATLAB beräknades en bästa-approximations-lösning till Cranks modell utifrån frisättningsmätningarna. De parametrar som MATLAB varierade för att få fram den bästa lösningen var diffusionskoefficienten  $D$ , jämviktskonstanten  $K_{pw}$  och andelen burst. I MATLABs beräknade approximation för MS erhöles parametrarna  $D$  och  $K_{pw}$ . För CS gav MATLAB en effektiv diffusion genom kapseln och en jämviktskonstant för hela kapseln mot vattenfasen.

När resultat från frisättningen behandlades och numeriska värden på de fysikaliska parametrarna  $D$ ,  $K_{op}$ ,  $K_{pw}$ ,  $\mu$  och  $\sigma$  fastställdes för vardera modellsubstans, användes de för att skapa en förväntad frisättning. Beräkningen och simuleringen utfördes i programmet COMSOL, som skapar modeller och simuleringar baserat på finita element-metoden. I COMSOL ritades en 2D-bild av en ideal CS upp, figur 3.3a, vilken sedan byggdes upp till en 3D-modell. Beräkningar utfördes därefter för inmatade värden på de fysikaliska parametrarna i de noder som uppstått i beräkningsnätet (*mesh*) likt figur 3.3b. I noderna beräknades partiella differentialekvationer beroende av tiden med hjälp av COMSOLs paket för kemiska ämnen och reaktioner. Den specifika funktionen som användes var *transport of diluted species* och en *time dependent study* utfördes. De gränsvärden som ansattes var  $D$ ,  $K_{op}$ ,  $K_{pw}$ , förhållandet mellan radierna för kärna och skal samt  $\mu$  och  $\sigma$  som fås från ekvation 2.11.



**Figur 3.3:** Schematiska bilder från COMSOL där (a) visar frisättningen över tid och (b) visar beräkningsnätet och därmed noderna i vilka beräkningar utförs.

COMSOL styrdes med en *livelink* från MATLAB. I MATLAB skapades en kod som via simulering i COMSOL producerade grafer med beräknad fraktion frisatt ämne i olika tidssteg. Baserat på grafen som ritades upp beräknades minsta kvadratfelet för att kvalitativt uppskatta skillnaden mellan den uppmätta frisättningen och COMSOLs simulering.

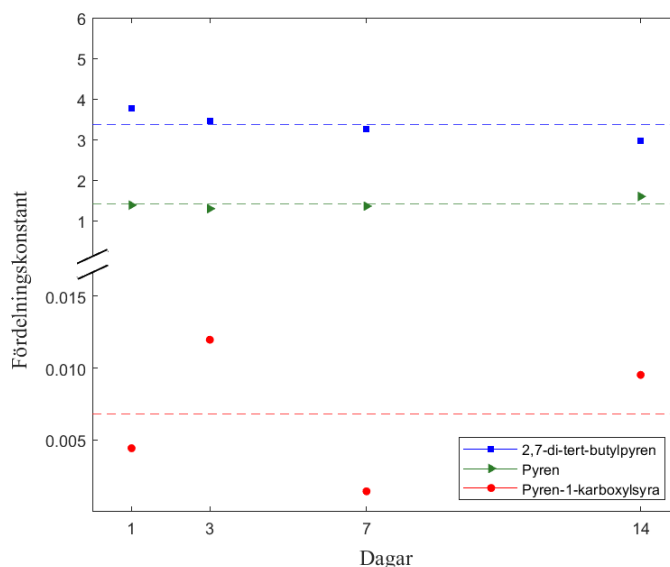
## 4. Resultat och diskussion

I kommande avsnitt presenteras och diskuteras resultat från projektet. Först redovisas resultaten från jämviktsbestämningen vilket följs av bilder på mikrokapslar av morfologierna mikrosfär (MS) och *core-shell* (CS). Därefter behandlas resultaten för storleksfördelningen. Avslutningsvis presenteras frisättningsstudien för både MS och CS samt modellering i COMSOL.

### 4.1 Jämviktsbestämning

I figur 4.1 redovisas jämviktskonstanten,  $K_{op}$ , mot olika tidpunkter för vardera modellsubstans. Ur figuren observeras lägst värden för pyren-COOH och högst värden för pyren-dtBu. Punkterna för pyren och pyren-COOH visar ingen tydlig trend, utan varierar istället kring ett visst värde. För pyren-dtBu minskar värdena i grafen för varje mätning.

Modellsubstansernas respektive medelvärde återfinns som streckade linjer i figur 4.1 samt i tabell 4.1 där ett värde över 1 innebär att modellsubstansen är förskjuten mot den hydrofoba kärnan.



**Figur 4.1:** Jämviktsbestämning för pyren-dtBu (■), pyren (▴), och pyren-COOH (●) över tid.

**Tabell 4.1:** Medelvärde på jämviktskonstanten mellan olja och polymer för respektive modellsubstans.

Modellsubstans	$K_{op}$
Pyren-COOH	$6,8 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-3}$
Pyren	$1,4 \pm 0,1$
Pyren-dtBu	$3,4 \pm 0,3$

Medelvärdena för respektive modells substans är i linje med dess ökande hydrofobicitet. Pyren-COOH, med hydrofil karaktär, förskjuter sig mot det hydrofila polymerskalet medan pyren-dtBu förskjuter sig mot den hydrofoba kärnan.

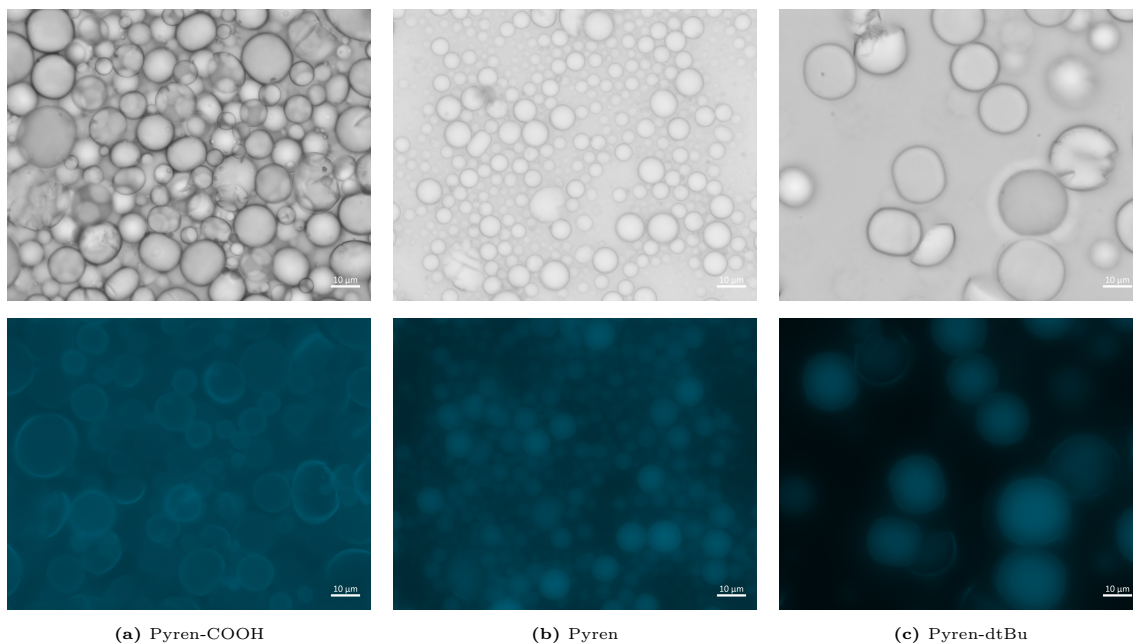
De varierande värdena som observeras i figur 4.1 är rimliga eftersom de följer den förväntade trenden i hydrofobicitet. När en jämvikt mellan olje- och polymerfas ställer in sig kommer jämviktskonstanten att variera till jämvikten är nådd. Det kan även bero på felkällor i metoden. En felkälla är exempelvis att PLGA bryts ned efter en tid i rumstemperatur, vilket därmed kan påverka hur modells substansen fördelar sig.

## 4.2 Mikroinkapsling

Nedan presenteras de formulerade mikrosfärerna och *core-shell* mikrokapslarna med bilder från ljus- och fluorescensmikroskop.

### 4.2.1 Mikrosfärer

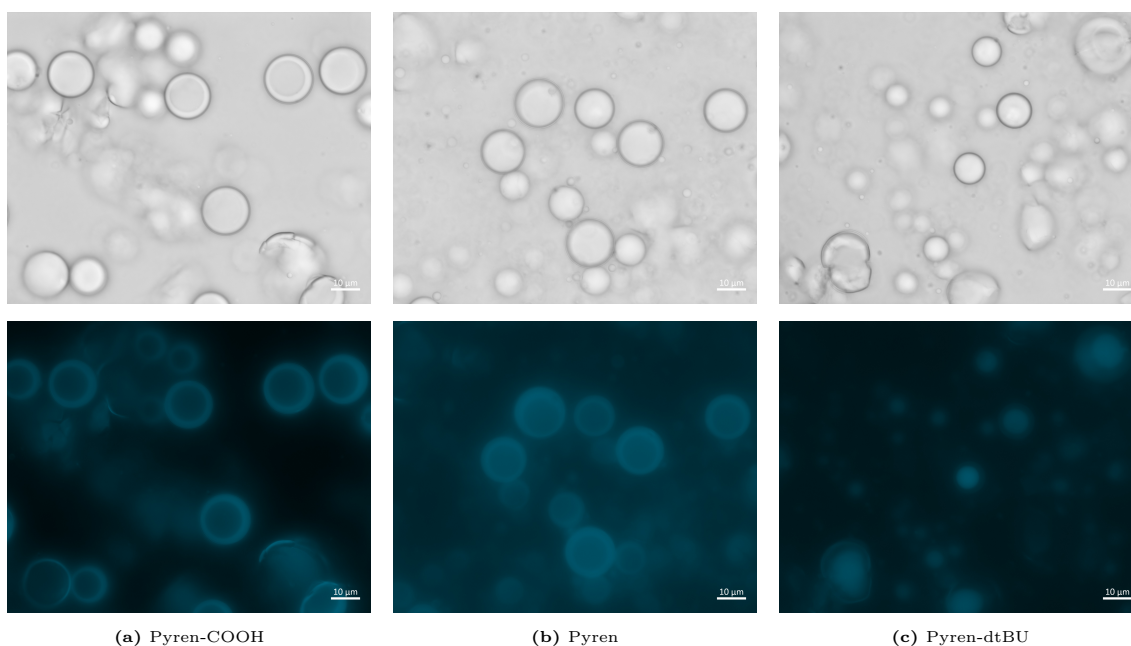
I figur 4.2a presenteras bilder på mikrosfärerna med ljusmikroskopet *bright-field* på den översta raden samt fluorescens under. *Bright-field* visar främst hur formen och storleken på MS ser ut, varav fluorescens visar hur modells substanserna distribueras över kapslarnas polymerfas. Bilderna bekräftar därmed att MS är sfäriska samt att modells substanserna har inkapslats.



**Figur 4.2:** Fotografier på MS för (a) pyren-COOH, (b) pyren, och (c) pyren-dtBu, visualiserade med *bright-field* (överst) och fluorescensmikroskopi (nederst). Referenslängden för bilderna är 10 µm.

### 4.2.2 Core-shell

De beredda *core-shell* mikrokapslarna för vardera modellsubstans presenteras med *bright-field* samt fluorescens i figur 4.3. I *bright-field* visas formen och strukturen för samtliga modellsubstanser. I fluorescensbilderna för pyren-COOH, i figur 4.3a, syns en tydlig förskjutning mot skalet, vilket utläses av en högre ljusintensitet runt kärnan. Pyren har en mindre distinkt skillnad mellan skal och kärna än för pyren-COOH, men har tillsynes en viss förskjutning mot skalet. Slutligen visar figur 4.3c att pyren-dtBu fluorescerar centrerat i kapseln, och har därmed en förskjutning mot kärnan.



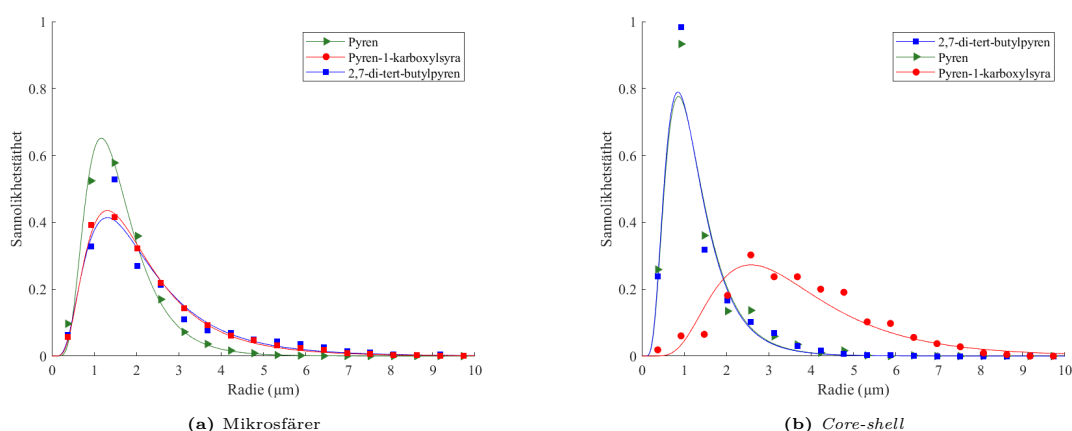
**Figur 4.3:** Fotografier på CS för (a) pyren-COOH, (b) pyren, och (c) pyren-dtBu, visualiserade med *bright-field* (överst) och fluorescensmikroskopi (nederst). Referenslängden för bilderna är 10 µm.

Att CS-kapslarna med pyren har en viss förskjutning mot skalet stämmer inte med resultaten från jämviktsbestämningen, som visade att pyren har en viss förskjutning mot kärnan. Bilderna skiljer sig även från tidigare års studier där bilder tagna på CS med pyren i fluorescens visade kapslar som liknade CS med pyren-dtBu, därmed med förskjutning mot kärnan [8, 9]. Förklaringen till fenomenet är att ett utbyte av ljuskällan i mikroskopet utförts, där den nya har en smalare bandbredd på 355-395 nm till skillnad från den tidigare som hade 300-395 nm. Det medför därmed att pyrens absorptionsmaxima ligger i det förlorade spektrat på 300-355 nm. Då emissionspektrumet förändras beroende på miljö leder det till att det ser ut som att fler fluoroforer, med den nya bandbredden, är i skalet än kärnan [54].

### 4.3 Storleksfördelning

Storleksfördelningarna för MS, som visas i figur 4.4a, är liknande för pyren-COOH och pyren-dtBu. Kurvan för pyren avviker med en smalare storleksfördelning. Medelvärden och standardavvikelse för vardera modellsubstans redovisas i tabell 4.2.

För CS har pyren och pyren-dtBu liknande storleksfördelning. Pyren-COOH särskiljer sig genom att kapslarna är större och har ett bredare sannolikhetsintervall för radien, vilket kan ses i figur 4.4b. Medelvärden och standardavvikelse för respektive modellsubstans redovisas i tabell 4.3.



Figur 4.4: Storleksfördelningar för pyren-COOH(●), pyren (▶) och pyren-dtBu (■).

Tabell 4.2: Medelvärden och standardavvikelse för mikrosfärernas radier för en lognormalfördelad kurva.

Modellsubstans	Mikrosfärer	
	Medelvärde [ $\mu\text{m}$ ]	Standardavvikelse [ $\mu\text{m}$ ]
Pyren-COOH	$1,85 \pm 0,02$	$1,80 \pm 0,01$
Pyren	$1,46 \pm 0,1$	$1,60 \pm 0,008$
Pyren-dtBu	$1,90 \pm 0,04$	$1,84 \pm 0,03$

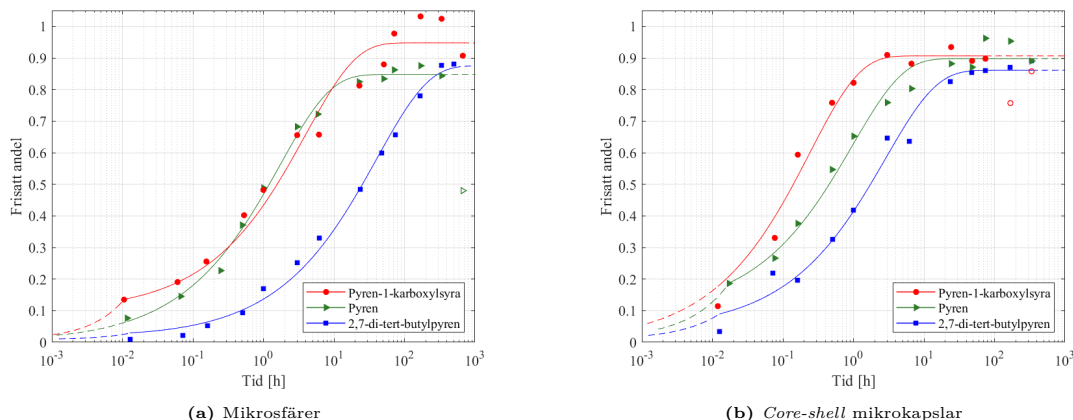
Tabell 4.3: Medelvärden och standardavvikelse för *core-shell* mikrokapslarnas radier i en lognormalfördelad kurva.

Modellsubstans	<i>Core-shell</i> mikrokapslar	
	Medelvärde [ $\mu\text{m}$ ]	Standardavvikelse [ $\mu\text{m}$ ]
Pyren-COOH	$3,31 \pm 0,2$	$1,65 \pm 0,05$
Pyren	$1,13 \pm 0,04$	$1,68 \pm 0,04$
Pyren-dtBu	$1,11 \pm 0,03$	$1,68 \pm 0,03$

Samtliga storleksfördelningar har standardavvikelse i samma storleksordning som medelvärdet. Detta speglar att det är en större variation av storlekar runt medelvärdet.

## 4.4 Frisättningsstudier

Frisättningsmätningarna tillsammans med MATLABs anpassningar till Cranks modell för MS och CS visas i figur 4.5. I figur 4.5a visas frisättningen av modells substans från MS där en större andel pyren-COOH frisätts än pyren-dtBu och minst andel pyren frisätts. I figur 4.5b visas andelen frisatt modells substans från CS som är i samma storleksordning som för MS.



**Figur 4.5:** Frisättningsstudier för pyren-COOH (●), pyren (►) och pyren-dtBu (■) i 6 vikt-% Brij L23-vatten med anpassningar till Cranks modell (linjer). De streckade linjerna i början av frisättningen representerar burst effekten medan de i slutet är trendlinjer där experimentella datapunkter saknas. De icke ifyllda punkterna är inte en del av anpassningen till Cranks modell.

Anpassningen till Cranks modell för MS i figur 4.5a ger diffusionskoefficienten,  $D$ , genom polymeren och jämviktskonstanten,  $K_{pw}$ , som visas i tabell 4.4.  $K_{pw}$  är störst för pyren och minst för pyren-COOH med pyren-dtBu i mitten. Eftersom pyren-dtBu är mest hydrofob bör det ge ett högre  $K_{pw}$  än det beräknade. Det kan bero på att det finns för få punkter för pyren eller pyren-dtBu vid plattån. Fler datapunkter hade kunnat visa på en trend där plattån för pyren ligger över plattån för pyren-dtBu, vilket hade varit det förväntade resultatet. Diffusionskoefficienten är ungefär lika stor för pyren-COOH och pyren medan pyren-dtBu är tio gånger mindre. Pyren-dtBu har två stora sidogrupper som gör att en lägre diffusionskoefficient är förväntad då en större molekyl har svårare att diffundera. Frisättningarna av pyren-dtBu går långsammare än för pyren och pyren-COOH, vilket styrker resonemanget.

Cranks modell utgår ifrån en homogen sfär medan CS har två faser vilket gör att frisättningen från CS beror på jämvikten mellan faserna och diffusionen genom två olika faser. Att det finns flera faser gör Cranks modell missvisande. För CS blir den effektiva diffusionskoefficienten högst för pyren-COOH och lägst för pyren-dtBu. Resultatet är förväntat då pyren-COOH, som är mest hydrofil, ligger i skalet och då också kommer frisättas snabbare medan pyren-dtBu, som ligger i kärnan, frisätts långsammare.

Vid jämförelse av värdena för MS och CS i tabell 4.4 observeras att frisättning av modells substans sker snabbare för CS morfologin i samtliga fall. Det är förväntat

för pyren-COOH eftersom all modells substans ligger i skalet istället för homogent fördelat i hela kapseln, därmed blir substansens transportsträcka till det omgivande mediet kortare. För en hydrofob substans, som är mer koncentrerad i kärnan, blir istället transportsträckan längre och en långsammare frisättning förväntas. Att frisättning av pyren och pyren-dtBu sker snabbare för CS än för MS stämmer därmed inte med det förväntade utfallet. Dessutom går det mot resultat från kandidatarbetet 2023, där CS med modells substanserna pyren och pyren-dtBu fick en långsammare frisättning jämfört med MS [9].

För att kvalitativt bestämma hur bra Cranks modell stämmer överens med frisättningen beräknas minsta kvadratfelet för modellen. Minsta kvadratfelet för Cranks anpassningar till den experimentella datan presenteras i tabell 4.4.

**Tabell 4.4:** Diffusionskoefficienten,  $D$ , genom mikrokapseln och jämviktskonstanten,  $K_{pw}$ , mellan polymer och frisättningsbad för respektive modells substans samt minsta kvadratfelet,  $\epsilon_k$  för Cranks anpassning till mikrosfärer och *core-shell* mikrokapslar.

Modells substans	Morfologi	$D \cdot 10^{17}$ [m <sup>2</sup> /s]	$K_{pw}$	$\epsilon_k$
Pyren-COOH	MS	$4,8 \pm 3,0$	$47 \pm 59$	0,0391
	CS	$190 \pm 110$	$50 \pm 29$	0,0156
Pyren	MS	$4,3 \pm 1,1$	$163 \pm 32$	0,0057
	CS	$5,6 \pm 2,8$	$57 \pm 25$	0,0162
Pyren-dtBu	MS	$0,48 \pm 0,12$	$89 \pm 36$	0,0067
	CS	$1,8 \pm 0,81$	$85 \pm 32$	0,0156

Utifrån värdena i tabell 4.4 syns det att Cranks modell fungerar bättre för MS än för CS med undantag för pyren-COOH. Att Cranks modell stämmer bättre överens med MS än CS är förväntat då modellen är framtagen för MS. En anledning till att pyren-COOH har en sämre anpassning för MS kan vara att mätningen av  $m_{tot}$ , som används i ekvation 2.7, var felaktig och på så sätt gett en högre frisättning. Hypotesen bekräftas av resultatet då det finns två experimentella punkter som ligger över ett i frisatt andel modells substans, vilket inte ska vara möjligt.

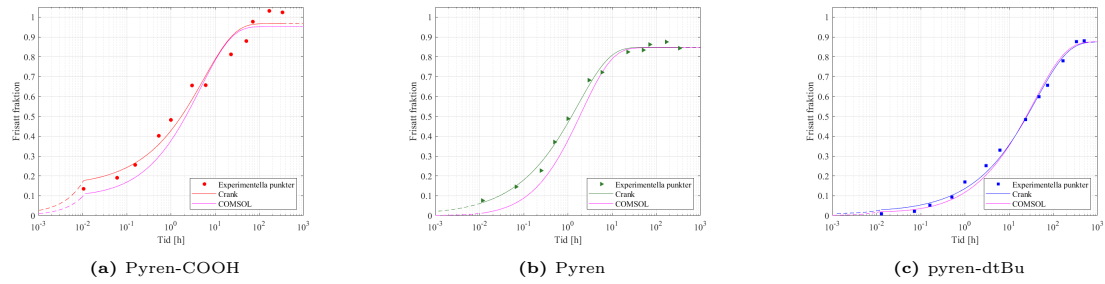
## 4.5 Modellering

I kommande avsnitt behandlas olika simuleringar som utförts i COMSOL.

### 4.5.1 Mikrosfärer

I figur 4.6 jämförs experimentella värden från frisättningen med anpassningen för Cranks modell och COMSOLs simulering för MS. Då båda modellerna utgår från Ficks lag bör de sammanfalla. För att jämföra Cranks modells och COMSOL-simuleringens avvikelser från experimentella data användes minsta kvadratmetoden och de beräknade värdena av minsta kvadratfelet återfinns i tabell 4.5.

## 4. Resultat och diskussion



**Figure 4.6:** COMSOL-simulering (—) samt Cranks modell för frisättning från MS med pyren-COOH (●), pyren (▶) och pyren-dtBu (■).

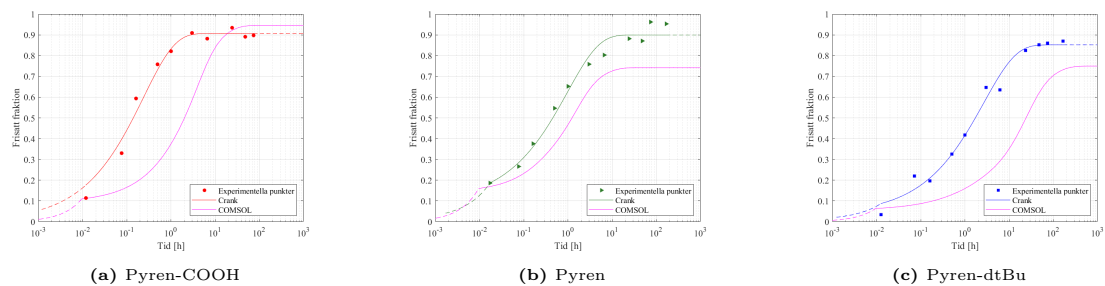
**Tabell 4.5:** Minsta kvadratfelet för anpassningen till Cranks modell samt COMSOLS simulering av mikrosfärer.

Modellsubstans	$\epsilon_k$ för Cranks modell	$\epsilon_k$ för COMSOLS simulering
Pyren-COOH	0,0355	0,0635
Pyren	0,0057	0,0515
Pyren-dtBu	0,0067	0,0107

Tabell 4.5 visar att Cranks modell generellt ger en bättre anpassning än COMSOLS simulering med avseende på  $\epsilon_k$ . Skillnaden kan bero på att Cranks modell är en analytisk metod medan COMSOLS simulering är en numerisk approximation med begränsad noggrannhet.

### 4.5.2 Core-shell

I figur 4.7 visas experimentella data från frisättningsförsöken som utförts tillsammans med modeller baserade på Cranks modell och COMSOLS simulering. Parametrarna i simuleringen är baserade på frisättning från MS. Även här har ett minsta kvadratfel beräknats för både Cranks modell och COMSOLS simulering jämfört med experimentella data. Värdena på minsta kvadratfelet återfinns för varje modellsubstans i tabell 4.6.



**Figure 4.7:** COMSOL-simulering (—) för frisättning från CS med pyren-COOH (●), pyren (▶) och pyren-dtBu (■).

Vid jämförelse av tabell 4.5 och 4.6 kan det iaktas att värdena på  $\epsilon_k$  för COMSOLS simulering är mycket större för CS än för MS. Det betyder att simuleringen för CS inte följer den experimentella datan och därför kan CS inte simuleras på samma sätt som MS.

## 4. Resultat och diskussion

**Tabell 4.6:** Minsta kvadratfelet för Cranks anpassning och COMSOLS simulering av *core-shell* mikrokapslar.

Modellsubstans	$\epsilon_k$ för Cranks modell	$\epsilon_k$ för COMSOLS simulering
Pyren-COOH	0,0156	0,7549
Pyren	0,0162	0,2387
Pyren-dtBu	0,0156	0,6630

### 4.5.3 Förväntat jämviktsläge

Eftersom COMSOLS simuleringar inte följer den experimentella frisättningen, med störst avvikelse i placeringen av platån, beräknades det förväntade jämviktsläget då lång tid hade passerat. Värdena finns presenterade i tabell 4.7.

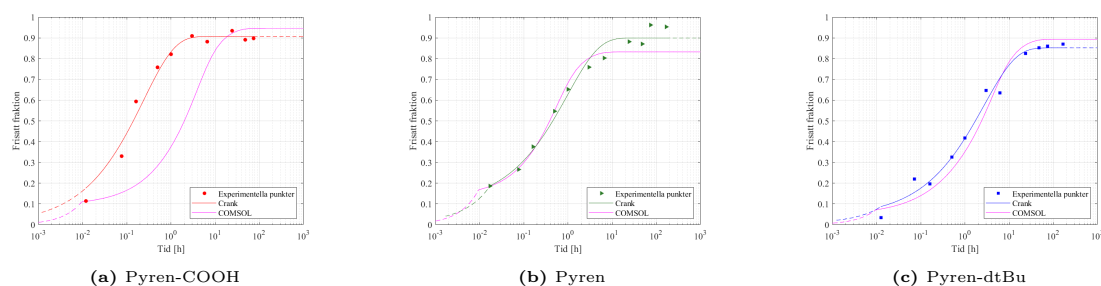
**Tabell 4.7:** Förväntat jämviktsläge efter lång tid för *core-shell* mikrokapslar.

Modellsubstans	Frisatt andel
Pyren-COOH	0,950
Pyren	0,650
Pyren-dtBu	0,690

Tabell 4.7 visar det förväntade jämviktsläget för modellsubstanserna. De visar att COMSOLS simuleringar stämmer bra överens med de fysikaliska parametrar som framtagits. Det betyder att den experimentella frisättningen av CS inte följer de framtagna parametrarna från MS.

### 4.5.4 Anpassning av $K_{op}$

I figur 4.8 visas en experimentell simuleringsmetod där inverkan av  $K_{op}$  undersökts för CS genom att ansätta det till ett värde nära noll. Att ansätta  $K_{op}$  till ett värde nära noll betyder att all modellsubstans finns i skalet. För de nya simuleringarna beräknades ett nytt minsta kvadratfel, som presenteras i tabell 4.8.



**Figur 4.8:** COMSOL-simulering (—) för frisättning från CS där  $K_{op}$  antas vara oändligt litet med modellsubstanserna pyren-COOH (●), pyren (▶), pyren-dtBu (■).

Från figur 4.8 utläses att när  $K_{op}$  ansätts till ett värde nära noll så närmar sig COMSOLS modell de experimentella värdena. Att ansätta  $K_{op}$  till ett värde nära noll betyder att all modellsubstans finns i skalet. Det påvisas av lägre värden för  $\epsilon_k$  i tabell 4.6 än i tabell 4.8. Felen i tabell 4.8 är därmed i samma storleksordning som

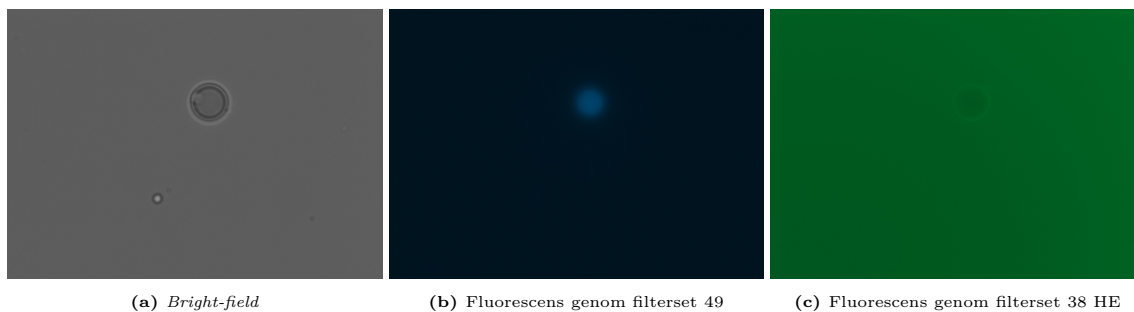
**Tabell 4.8:** Minsta kvadratfelet för COMSOLS simulering av *core-shell* mikrokapslar med anpassat  $K_{op}$ .

Modellsubstans	$\epsilon_k$ för COMSOLS simulering
Pyren-COOH	0,7515
Pyren	0,0385
Pyren-dtBu	0,0387

för MS, i tabell 4.5, för pyren och pyren-dtBu. Felet ökar däremot för pyren-COOH. Att simuleringen inte blir bättre för pyren-COOH är förväntat då  $K_{op}$  redan är så lågt att en ytterligare förminskning inte har en större effekt. En möjlig förklaring till att COMSOLS simuleringar inte fungerar är att oljekärnan mjukgör polymeren och förändrar  $K$ - och  $D$ -värdena, eller att oljekärnan diffunderar ut ur CS och ersätts med vattenfasen.

## 4.6 Diffusion från oljekärna

Resultatet i avsnitt 4.5.4 visar på att oljan kan ha läckt ut ur mikrokapseln. För att undersöka det utfördes därför en studie. Resultatet från studien av oljekärnan efter frisättning med tillsatt fluorescein syns i figur 4.9. Om vatten hade ersatt oljefasen i kärnan skulle den sluta fluorescera i filterset 49, och istället i filterset 38 HE. Vid analys med fluorescensmikroskopi hade kapslarna en fluorescerande kärna i filterset 49, se figur 4.9b, vilket betyder att pyren-dtBu befinner sig i kärnan. För samma prov med filterset 38 HE var kärnan mörkare än omgivande medium, se figur 4.9c, vilket tyder på att fluorescein inte är i oljekärnan. Observationerna indikerar därmed att oljan inte diffunderar ut ur *core-shell* mikrokapslarna.



**Figur 4.9:** En förstörd CS innehållande pyren-dtBu efter frisättning i två dygn i 37 °C. *Bright-field* (a), fluorescens med filterset 49 (b) och med filterset 38 HE (c).

## 5. Slutsats

---

Frisättning av modellsubstanser med olika hydrofobicitet från mikrosfärer (MS) och *core-shell* (CS) mikrokapslar har undersökts. Resultaten visar att substansens hydrofobicitet påverkar fördelningen mellan kärna och skal samt den effektiva diffusionskoefficienten för mikrokapslar av morfologin CS. En hydrofil substans har en högre effektiv diffusionskoefficient än en hydrofob substans, och således är frisättningshastigheten högre för hydrofila substanser jämfört med hydrofoba substanser från en mikrokapsel med CS morfologi.

Simulering i COMSOL sammanfaller inte med experimentella data för CS, men stämmer väl överens för MS. Det beror troligtvis på att parametrarna som används i COMSOL är framtagna från modellering av MS. Då simuleringen av CS bygger på tre oberoende parametrar direkt relaterade till frisättningen är det svårt att avgöra exakt var resultatet avviker och vilka parametrar som skiljer mellan CS och MS. Frisättningarna för CS påvisar en teoretisk diffusionskoefficient som är högre än för mikrosfärer, vad gäller transport genom polymeren. Det visar på att diffusionskoefficienten från MS inte kan användas för CS.

En hypotes var att oljan i kärnan diffunderat ut från kapseln, vilket skulle förklara den högre andelen frisatt substans. Det försök som gjordes med en färgad vattenfas motbevisade däremot hypotesen eftersom inget vatten visade sig finnas i kärnan, medan modellsubstans och olja fortfarande fanns i kärnan. Därför måste något annat påverka frisättningen från CS som förändrar en eller flera av de fysikaliska konstanterna framtagna från MS. En möjlig förklaring kan vara att oljan mjukgör och sväller polymeren.

För att undersöka hur oljekärnan påverkar polymeren skulle frisättningsförsök av MS i en olja kunna utföras. Oljan kan representera kärnan från CS och på så sätt få fram en mer rättvis representation av oljans påverkan på polymeren. På så sätt skulle både diffusionskoefficienten  $D$  och jämviktskonstanten  $K_{op}$  för CS kunna undersökas då polymeren mjukgörs av oljan. Ett sådant försök är således även ett alternativ till jämviktsbestämningen.

# Litteraturförteckning

---

- [1] M. Andersson Trojer, L. Nordstierna, J. Bergek, H. Blanck, K. Holmberg och M. Nydén, “Use of microcapsules as controlled release devices for coatings”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 222, s. 18–43, 2015, Reinhard Miller, Honorary Issue.
- [2] E. Ytreberg, M. Lagerström, S. Nöu och A.-K. E. Wiklund, “Environmental risk assessment of using antifouling paints on pleasure crafts in European Union waters”, *Journal of Environmental Management*, vol. 281, s. 111–146, 2021.
- [3] V. Eriksson, *Microcapsules for functionalization of fibrous materials: from formulation development to long term microbial infection control*, doktorsavhandling. Institution för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2023.
- [4] Nationalencyklopedin, *Biocider*, [Online]. Tillgänglig: <https://www.ne.se> hämtad: 2024-01-29.
- [5] European Chemical Agency, *Biocides*, [Online], Tillgänglig: <https://echa.europa.eu/sv/hot-topics/biocides> hämtad: 2024-01-29.
- [6] Europaparlamentets och rådets direktiv 528/2012 om tillhandahållande på marknaden och användning av biocidprodukter 2012, EUT L167/1.
- [7] Förenta nationerna, *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development* | Department of Economic and Social Affairs. [Online]. Tillgänglig: <https://sdgs.un.org/2030agenda> hämtad: 2024-01-29.
- [8] W. Björkman, M. Fuhrman, A. Källberg, E. Nero, S. Ohlsson och T. Saad, *Frisättningen från mikrokapslar. Experimentell validering av en diffusionsmodell*, kandidatuppsats. Institution för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2022.
- [9] C. Berglund Hiltunen, S. Muller, A. Naseri, P. Oldin, A. Thoren och A. Watioui., *Karaktärisering och modellering av frisättning från mikrokapslar med morfologierna mikrosfär och core-shell*. kandidatuppsats. Institution för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2023.
- [10] G. Eriksson, *Microencapsulation of actives for the healthcare of tomorrow*, masteruppsats. Institution för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2018.
- [11] A. Loxley och B. Vincent, “Preparation of Poly(methylmethacrylate) Microcapsules with Liquid Cores”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 208, nr 1, s. 49–62, 1998.
- [12] A. M. Szczotok, I. Garrido, M. Carmona, A.-L. Kjøniksen och J. F. Rodriguez, “Predicting microcapsules morphology and encapsulation efficiency by combining the spreading coefficient theory and polar surface energy

- component”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 554, s. 49–59, 2018.
- [13] A. L. Tasker, J. P. Hitchcock, L. He, E. A. Baxter, S. Biggs och O. J. Cayre, “The effect of surfactant chain length on the morphology of poly(methyl methacrylate) microcapsules for fragrance oil encapsulation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 484, s. 10–16, 2016.
- [14] S. Ghosh, X. An, R. Shah, D. Rawat, B. Dave, S. Kar och S. Talapatra, “Effect of 1- Pyrene Carboxylic-Acid Functionalization of Graphene on Its Capacitive Energy Storage”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, nr 39, s. 20 688–20 693, 2012.
- [15] H. Cumming och C. Rücker, “Octanol–Water Partition Coefficient Measurement by a Simple  $^1\text{H}$  NMR Method”, *ACS Omega*, vol. 2, s. 6244–6249, 2017.
- [16] Royal Society of Chemistry, *MFCD00192424 | C17H10O2*, ChemSpider. [Online]. Tillgänglig: <https://www.chemspider.com>.
- [17] Elsevier, *Pyrene-1-carboxylic acid | Spectra | UV/VIS spectroscopy*, Reaxys. [Online]. Tillgänglig: <https://www.reaxys.com>.
- [18] Royal Society of Chemistry, *Pyrene*, ChemSpider. [Online]. Tillgänglig: <https://www.chemspider.com>.
- [19] L. Piñeiro, M. Novo och W. Al-Soufi, “Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 215, s. 1–12, 2015.
- [20] T. M. Figueira-Duarte och K. Müllen, “Pyrene-Based Materials for Organic Electronics”, *Chemical Reviews*, vol. 111, nr 11, s. 7260–7314, 2011.
- [21] F. P. Schwarz och S. P. Wasik, “Fluorescence measurements of benzene, naphthalene, anthracene, pyrene, fluoranthene, and benzo[e]pyrene in water”, *Analytical Chemistry*, vol. 48, nr 3, s. 524–528, 1976.
- [22] Elsevier, *2,7-di-tertbutylpyrene*, Reaxys. [Online]. Tillgänglig: <https://www.reaxys.com>.
- [23] Royal Society of Chemistry, *2,7-Di-tert-butylpyrene*, Chemspider. [Online]. Tillgänglig: <https://www.chemspider.com>.
- [24] V. Eriksson, *Sustained and triggered release by microencapsulation*. licentiatavhandling, Institution för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2021.
- [25] National Center for Biotechnology Information, *Hexadecane*, PubChem. [Online]. Tillgänglig: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- [26] Elsevier, *Hexadecane*, Reaxys. [Online]. Tillgänglig: <https://www.reaxys.com>.

- [27] S. Sharma, A. Parmar, S. Kori och R. Sandhir, “PLGA-based nanoparticles: A new paradigm in biomedical applications”, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 80, s. 30–40, 2016.
- [28] C. E. Rapier, K. J. Shea och A. P. Lee, “Investigating PLGA microparticle swelling behavior reveals an interplay of expansive intermolecular forces”, *Scientific Reports*, vol. 11, nr 1, s. 1–12, 2021.
- [29] E. M. Elmowafy, M. Tiboni och M. E. Soliman, “Biocompatibility, biodegradation and biomedical applications of poly(lactic acid)/poly(lactic-co-glycolic acid) micro and nanoparticles”, *Journal of Pharmaceutical Investigation 2019 49:4*, vol. 49, nr 4, s. 347–380, 2019.
- [30] R. P. Lanao, A. M. Jonker, J. G. Wolke, J. A. Jansen, J. C. Van Hest och S. C. Leeuwenburgh, “Physicochemical Properties and Applications of Poly(lactic-co-glycolic acid) for Use in Bone Regeneration”, *Tissue Engineering. Part B, Reviews*, vol. 19, nr 4, s. 380, 2013.
- [31] T. Hjertberg och H. Andersson, *Inledande polymervetenskap*. Institutionen för kemi-och bioteknik, Chalmers tekniska högskola, 2011.
- [32] K. Park, A. Otte, F. Sharifi, J. Garner, S. Skidmore, H. Park, Y. K. Jhon, B. Qin och Y. Wang, “Potential Roles of the Glass Transition Temperature of PLGA Microparticles in Drug Release Kinetics”, *Molecular pharmaceutics*, vol. 18, nr 1, s. 18, 2021.
- [33] P. Blasi, S. S. D’Souza, F. Selmin och P. P. DeLuca, “Plasticizing effect of water on poly(lactide-co-glycolide)”, *Journal of Controlled Release*, vol. 108, nr 1, s. 1–9, 2005.
- [34] Sigma Aldrich, *Poly(vinyl alcohol)*, [Online]. Tillgänglig: <https://www.sigmaaldrich.com/SE/en> hämtad: 2024-04-18.
- [35] T. Gaaz, A. Sulong, M. Akhtar, A. Kadhum, A. Mohamad och A. Al-Amiery, “Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites”, *Molecules*, vol. 20, nr 12, s. 22 833–22 847, 2015.
- [36] V. Eriksson, M. Andersson Trojer, S. Vavra, M. Hulander och L. Nordstierna, “Formulation of polyphthalaldehyde microcapsules for immediate UV-light triggered release”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 579, s. 645–653, 2020.
- [37] M. L. Hallensleben, “Polyvinyl Compounds, Others”, i *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2000.
- [38] National Center for Biotechnology Information, *Methylene Chloride*, PubChem. [Online]. Tillgänglig: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6344>.
- [39] Naturvårdsverket, *Diklormetan (DCM)*. [Online]. Tillgänglig: <https://utslappisiffror.naturvardsverket.se/sv/Amnen/Klorerade-organiska-amnen/Diklormetan/> hämtad: 2024-02-01.

- [40] American Chemical Society, *Acetone*, [Online]. Tillgänglig: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/a/acetone.html> hämtad: 2024-04-10.
- [41] National Center for Biotechnology Information, *Acetone*, PubChem. [Online]. Tillgänglig: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/180>.
- [42] J. Bergek, *Evaluation of biocide release from modified microcapsules*, doktorsavhandling. Institution för kemi och kemiteknik, Chalmers tekniska högskola, Göteborg, Sverige, 2017.
- [43] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford: Oxford University Press, 1975.
- [44] K. Packer och C. Rees, “Pulsed NMR studies of restricted diffusion. I. Droplet size distributions in emulsions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 40, nr 2, s. 206–218, 1972.
- [45] M. Andersson Trojer, L. Nordstierna, M. Nordin, M. Nydén och K. Holmberg, “Encapsulation of actives for sustained release”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, nr 41, s. 17 727–17 741, 2013.
- [46] E. M. Tavera, S. B. Kadali, H. G. Bagaria, A. W. Liu och M. S. Wong, “Experimental and modeling analysis of diffusive release from single-shell microcapsules”, *AIChE Journal*, vol. 55, nr 11, s. 2950–2965, 2009.
- [47] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*. Chichester; Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004, s. 33–44.
- [48] K. Thambiratnam, S. A. Reduan, Z. C. Tiu och H. Ahmad, “Chapter 9 - Application of two-dimensional materials in fiber laser systems”, i *Nano-Optics*, S. Thomas, Y. Grohens, G. Vignaud, N. Kalarikkal och J. James, utg., Elsevier, 2020, s. 227–264.
- [49] D. Harvey, *Modern analytical chemistry*. Boston: McGraw-Hill, 2000, s. 384–388.
- [50] P. Olofsson och M. Andersson, *Probability, Statistics, and Stochastic Processes*. Wiley, 2012.
- [51] COMSOL, *COMSOL Multiphysics*, version 6.0, [Mjukvara], 1986.
- [52] The MathWorks, Inc, *MATLAB*, version R2020a, [Mjukvara], 1994.
- [53] R. Wayne S, *ImageJ*, version 1.54h, [Mjukvara], Bethesda, Maryland, USA: U.S. National Institutes of Health, 1997.
- [54] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York: Springer, 2006, s. 205–235.

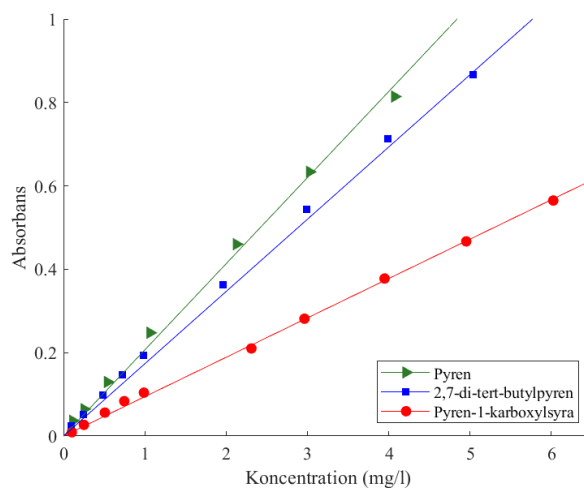
# A. Kalibrering

---

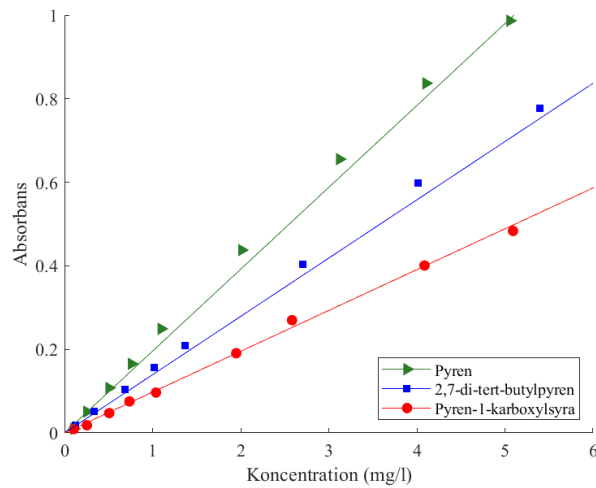
Tre kalibreringskurvor togs fram för varje modells substans; en för acetone, en för milliQ-vatten med 6 vikt-% Brij<sup>®</sup>L23 och slutligen en med 3:1 förhållande mellan etanol och vatten med 6 vikt-% Brij<sup>®</sup>L23. Varje linjärt samband togs fram genom att mäta absorbans av prover med kända koncentrationer i intervallet 0.1-6 µl för varje modells substans i varje medium. Punkterna anpassades med en linjär regression enligt Beer-Lamberts lag, ekvation A.1. Mät punkterna och regressionerna visas i figurerna A.1-A.3 och sammanfattas numeriskt i tabell A.1.

$$A = \epsilon lc \tag{A.1}$$

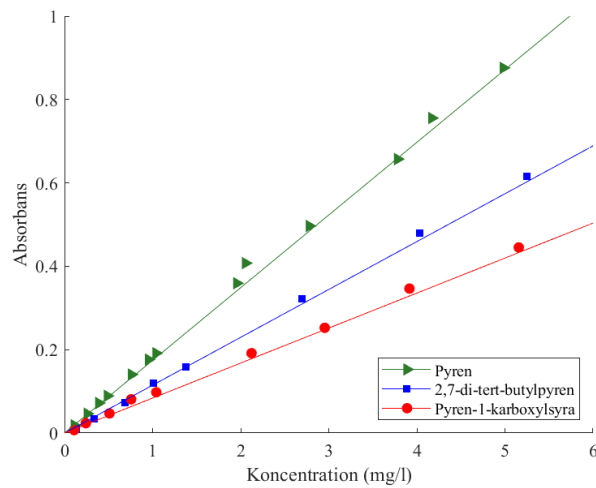
Där  $A$  är absorptionen,  $\epsilon$  är molär absorptivitet,  $c$  är koncentrationen och  $l$  är kyvettens längd.



**Figur A.1:** Kalibreringskurvor för pyren (►) med  $\lambda_{max} = 335$  nm, 2,7-di-tert-butylpyren (■) med  $\lambda_{max} = 338$  nm och pyren-1-karboxylsyra (●) med  $\lambda_{max} = 348$  nm i lösningsmedlet acetone.



**Figur A.2:** Kalibreringskurvor för pyren ( $\blacktriangleright$ ) med  $\lambda_{max} = 337$  nm, 2,7-di-tert-butylpyren ( $\blacksquare$ ) med  $\lambda_{max} = 340$  nm och pyren-1-karboxylsyra ( $\bullet$ ) med  $\lambda_{max} = 353$  nm i lösningsmedlet ETOH-Brij L23.



**Figur A.3:** Kalibreringskurvor för pyren ( $\blacktriangleright$ ) med  $\lambda_{max} = 335$  nm, 2,7-di-tert-butylpyren ( $\blacksquare$ ) med  $\lambda_{max} = 338$  nm och pyren-1-karboxylsyra ( $\bullet$ ) med  $\lambda_{max} = 345$  nm i lösningsmedlet Brij L23.

**Tabell A.1:** En sammanställning över lutningarna för varje modellsubstans i varje lösningsmedium.

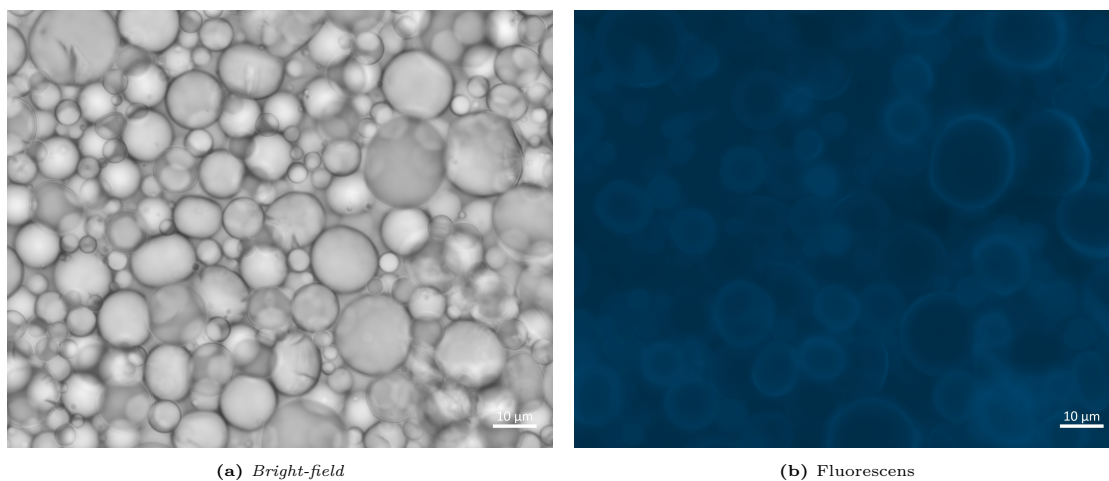
Lösningsmedel	Modellsubstans	Linje [mg/l]	Våglängd [nm]
Aceton	Pyren	$A=0,207c$	335
Aceton	2,7-di-tert-butylpyren	$A=0,173c$	338
Aceton	Pyren-1-karboxylsyra	$A=0,945c$	348
Brij L23	Pyren	$A=0,174c$	337
Brij L23	2,7-di-tert-butylpyren	$A=0,115c$	340
Brij L23	Pyren-1-karboxylsyra	$A=0,839c$	353
Brij L23 + etanol	Pyren	$A=0,196c$	335
Brij L23 + etanol	2,7-di-tert-butylpyren	$A=0,140c$	338
Brij L23 + etanol	Pyren-1-karboxylsyra	$A=0,098c$	345

## B. Mikroskopi

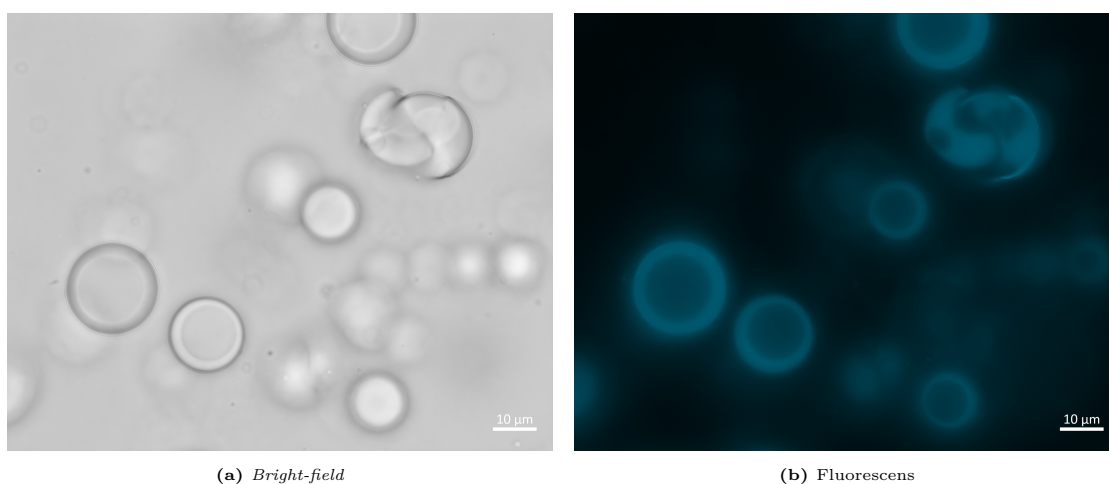
---

Här visas ett urval av de mikroskopibilder som tagits på mikrosfärer och *core-shell* kapslar som formulerats och använts i projektet. Bilderna på samtliga formuleringar är tagna med *bright-field* samt fluorescensmikroskopi.

### B.1 Pyren-COOH

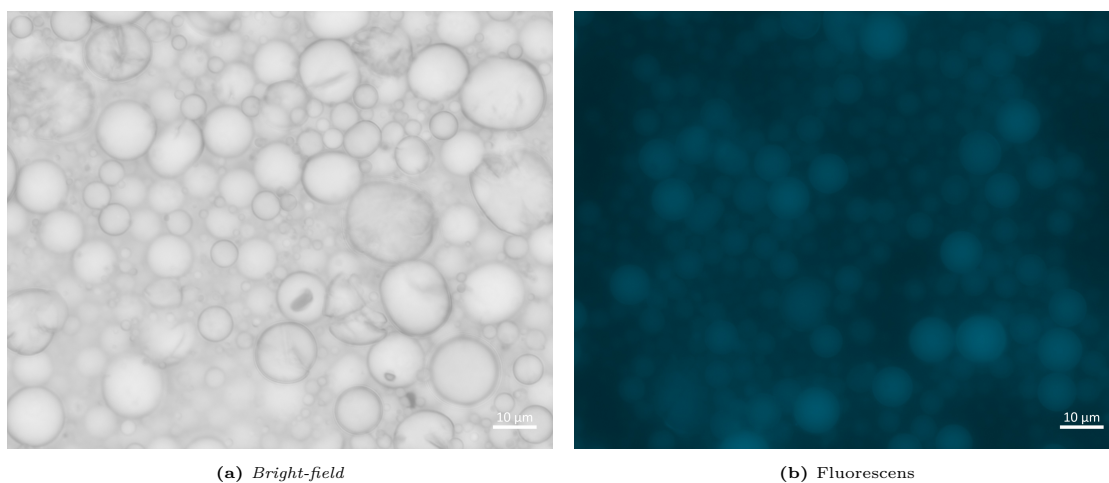


**Figur B.1:** Fotografier på MS med 1 vikt-% pyren-COOH visualiserade med *bright-field* (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 μm.

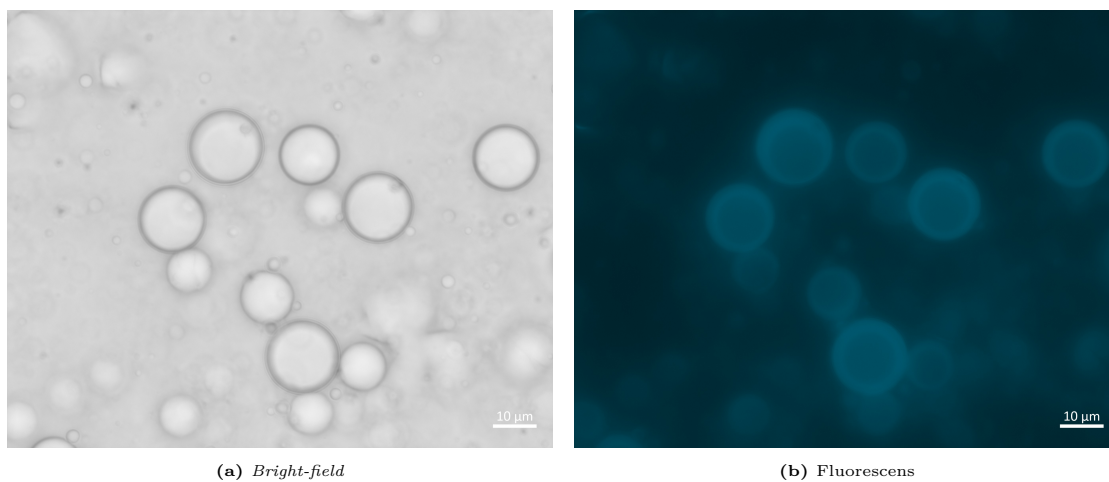


**Figur B.2:** Fotografier på CS med 1 vikt-% pyren-COOH visualiserade med *bright-field* (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 μm.

## B.2 Pyren

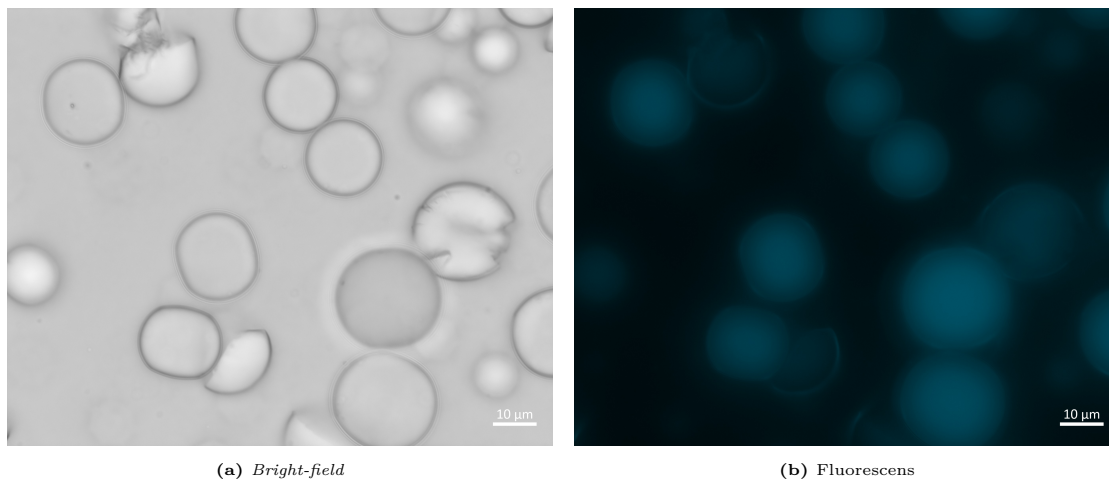


**Figur B.3:** Fotografier på MS med 1-vikt% pyren visualiserade med *bright-field* (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10  $\mu\text{m}$ .

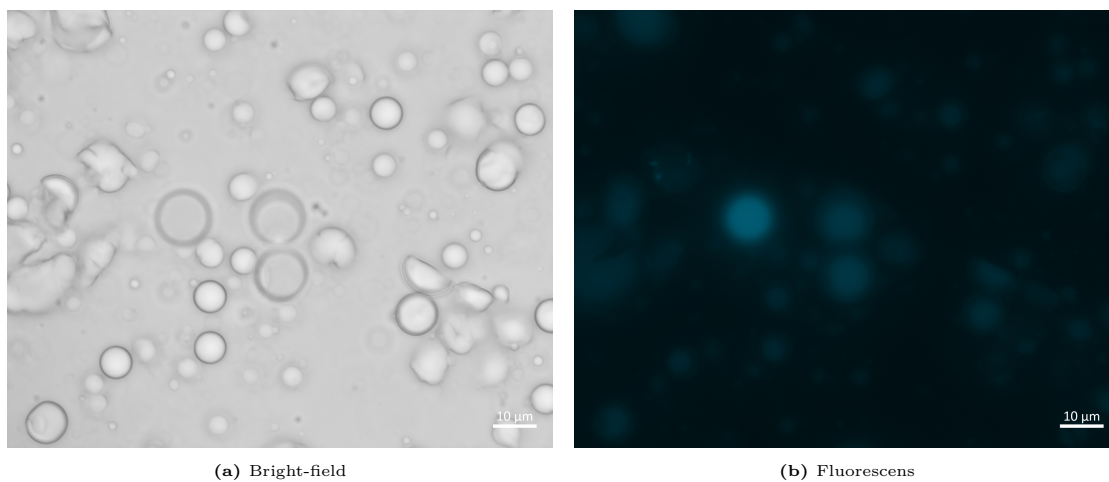


**Figur B.4:** Fotografier på CS med 1 vikt-% pyren visualiserade med *bright-field* (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10  $\mu\text{m}$ .

### B.3 Pyren-dtBu

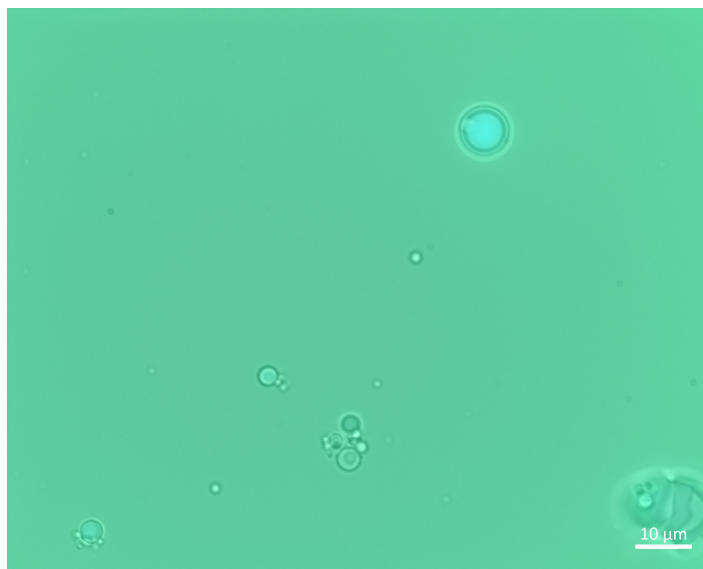


**Figur B.5:** Fotografier med MS med 1 vikt-% pyren-dtBu visualiserade med *bright-field* (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 µm.



**Figur B.6:** Fotografier på CS med 1 vikt-% pyren-dtBu visualiserade med *bright-field* (a) respektive fluorescensmikroskopi (b). Referenslängden i bilderna är 10 µm.

## B.4 *Core-shell* med pyren-dtBu och fluorescein



**Figur B.7:** *Core-shell* med 1 vikt-% pyren-dtBu efter två dygns frisättning i vatten med 6 vikt-% Brij<sup>®</sup> L23 och fluorescein. Bilden har tagits med fluorescensmikroskopi genom filterseten 38 HE samt 49. Referenslängden i bilden är 10  $\mu\text{m}$ .

## C. MATLAB KOD

---

I följande avsnitt finns all MATLAB kod för projektet. Vissa koder har doktor Viktor Eriksson skapat men har omarbetats efter tillstånd.

### Makro.m

Uppritning av experimentell data för jämvikt mellan poly(mjölksyra-ko-glykolsyra) och n-hexadekan.

```
1 clc, clear
2 t      = [1 3 7 14];
3
4 pyren  = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive - Chalmers
5 \VT-24 Kandidatarbete\DATA\Data", "Sheet", "Stamlosningar
6 och Fordelning", "Range", "C56:C59");
7 DTB    = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive - Chalmers
8 \VT-24 Kandidatarbete\DATA\Data", "Sheet", "Stamlosningar
9 och Fordelning", "Range", "E56:E59");
10 PCA    = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive - Chalmers
11 \VT-24 Kandidatarbete\DATA\Data", "Sheet", "Stamlosningar
12 och Fordelning", "Range", "G56:G59");
13
14 p_pyren = polyfit(1 ./ t, pyren, 1);
15 yhat_pyren = polyval(p_pyren, 1 ./ (1:50));
16
17 p_DTB = polyfit(1 ./ t, DTB, 1);
18 yhat_DTB = polyval(p_DTB, 1 ./ (1:50));
19
20 p_PCA = polyfit(1 ./ t, PCA, 1);
21 yhat_PCA = polyval(p_PCA, 1 ./ (1:50));
22
23 disp(yhat_PCA(end));
24 disp(yhat_pyren(end));
25 disp(yhat_DTB(end));
26
27 figure(18)
28 hAxis(1)=subplot(2,1,1);
29 hold on
30 plot(t, DTB, 's', 'color', [0 0 1], 'MarkerFaceColor',
31 [0 0 1], 'MarkerSize', 4)
32 yline(3.3575, 'b--')
33 plot(t, pyren, '>', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569],
34 'MarkerFaceColor', [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerSize', 4);
35 hold on
36 yline(1.4061, '--', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
```

```
37
38 grid off
39 axis([0 15 0 6])
40 xticks([0 1 3 7 14])
41 yticks([1 2 3 4 5 6])
42 set(gca, 'Xticklabel', [])
43 set(gca, 'XAxisLocation', 'top', 'box', 'off')
44
45 hAxis(2)=subplot(2,1,2);
46 plot( t, PCA, 'o', 'color', [1 0 0], 'MarkerFaceColor',
47 [1 0 0], 'MarkerSize', 4); hold on
48 yline(0.0068, 'r--')
49 L(1) = plot(nan, nan, 's-', 'color', [0 0 1],
50 'MarkerFaceColor', [0 0 1], 'MarkerSize', 4);
51 L(2) = plot(nan, nan, '>-', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569],
52 'MarkerFaceColor', [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerSize', 4);
53 L(3) = plot(nan, nan, 'o-', 'color', [1 0 0],
54 'MarkerFaceColor', [1 0 0], 'MarkerSize', 4);
55
56 LH{1} = '2,7-di-tert-butylpyren';
57 LH{2} = 'Pyren';
58 LH{3} = 'Pyren-1-karboxylsyra';
59 legend( L, LH, 'location', 'southeast')
60 grid off
61 axis([0 15 0 .017])
62 xticks([1 3 7 14])
63 yticks([0.005 0.01 0.015])
64 set(gca, 'XAxisLocation', 'bottom', 'box', 'off')
65
66 han=axes('visible', 'off');
67 han.Title.Visible='on';
68 han.XLabel.Visible='on';
69 han.YLabel.Visible='on';
70
71 xlabel(han, 'Dagar')
72 ylh = ylabel(han, 'Fordelningskonstant');
73 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
74
75 ylh.Position(1) = ylh.Position(1) - 0.040;
76
77 pos1 = [0.13 0.55 0.775 0.43];
78 pos2 = [0.13 0.11 0.775 0.43];
79 set(hAxis(1), 'position', pos1)
80 set(hAxis(2), 'position', pos2)
81
82 axes('Position', [.1 .52 .05 .05]);
```

```
83 px=[1 5];
84 py1=[1 2];
85 height=1;
86 py2=py1+height;
87 plot(px,py1,'k','LineWidth',2);hold all;
88 plot(px,py2,'k','LineWidth',2);hold all;
89 fill([px flip(px)],[py1 flip(py2)],'w',
90 'EdgeColor','none');
91 box off; axis off;
```

## Storleksdelning\_MS.m

Beräknar storleksfördelningen som en lognormalfördelning för mikrosfärer.

```
1 clc, clear
2 table = "C:\Users\mbspe\OneDrive - Chalmers
3 \VT-24 Kandidatarbete\DATA\Storleksfordelning\
4 StorleksfordelningMS";
5 sheet_pyren1 = "MS_Pyr_21";
6 sheet_pyren2 = "MS_Pyr_19-VN";
7 sheet_pyren3 = "MS_Pyr_19-VU";
8 sheet_pyren4 = "MS_Pyr_19-HU";
9 sheet_pyren5 = "MS_Pyr_19-HN";
10 sheet_pyren6 = "MS_Pyren_15_VN";
11 sheet_pyren7 = "MS_Pyren_15_HN";
12 sheet_pyren8 = "MS_Pyren_15_VU";
13 sheet_pyren9 = "MS_Pyren_15_HU";
14
15 sheet_DTB1 = "MS_DTB_118";
16 sheet_DTB2 = "MS_DTB_115";
17 sheet_DTB3 = "MS_DTB_121";
18 sheet_DTB4 = "MS_DTB_124";
19 sheet_DTB5 = "MS_DTB_184";
20 sheet_DTB6 = "MS_DTB_172";
21 sheet_DTB7 = "MS_DTB_178";
22 sheet_DTB8 = "MS_DTB_166_HU";
23 sheet_DTB9 = "MS_DTB_166_VU";
24 sheet_DTB10 = "MS_DTB_166_HN";
25 sheet_DTB11 = "MS_DTB_166_VN";
26
27 sheet_PCA1 = "MS_PCA_21";
28 sheet_PCA2 = "MS_PCA_25";
29 sheet_PCA3 = "MS_PCA_5_VU";
30 sheet_PCA4 = "MS_PCA_5_VN";
31 sheet_PCA5 = "MS_PCA_5_HU";
32 sheet_PCA6 = "MS_PCA_5_VU";
```

```
33 sheet_PCA7 = "MS_PCA_7_HU";
34 sheet_PCA8 = "MS_PCA_7_VU";
35 sheet_PCA9 = "MS_PCA_7_VN";
36 sheet_PCA10 = "MS_PCA_7_HN";
37
38 area_pyren = rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
39 sheet_pyren1,"Range",'B:B'));
40 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
41 "Sheet",sheet_pyren2,"Range",'B:B'))];
42 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
43 "Sheet",sheet_pyren3,"Range",'B:B'))];
44 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
45 "Sheet",sheet_pyren4,"Range",'B:B'))];
46 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
47 "Sheet",sheet_pyren5,"Range",'B:B'))];
48 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
49 "Sheet",sheet_pyren6,"Range",'B:B'))];
50 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
51 "Sheet",sheet_pyren7,"Range",'B:B'))];
52 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
53 "Sheet",sheet_pyren8,"Range",'B:B'))];
54 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
55 "Sheet",sheet_pyren9,"Range",'B:B'))];
56
57 area_DTB = rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",sheet_DTB1,
58 "Range",'B:B'));
59 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
60 sheet_DTB2,"Range",'B:B'))];
61 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
62 sheet_DTB3,"Range",'B:B'))];
63 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
64 sheet_DTB4,"Range",'B:B'))];
65 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
66 sheet_DTB5,"Range",'B:B'))];
67 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
68 sheet_DTB6,"Range",'B:B'))];
69 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
70 sheet_DTB7,"Range",'B:B'))];
71 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
72 sheet_DTB8,"Range",'B:B'))];
73 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
74 sheet_DTB9,"Range",'B:B'))];
75 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
76 sheet_DTB10,"Range",'B:B'))];
77 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
78 sheet_DTB11,"Range",'B:B'))];
```

```
79
80 area_PCA = rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",sheet_PCA1,
81 "Range",'B:B'));
82 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
83 sheet_PCA2,"Range",'B:B'))];
84 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
85 sheet_PCA3,"Range",'B:B'))];
86 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
87 sheet_PCA4,"Range",'B:B'))];
88 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
89 sheet_PCA5,"Range",'B:B'))];
90 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
91 sheet_PCA6,"Range",'B:B'))];
92 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
93 sheet_PCA7,"Range",'B:B'))];
94 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
95 sheet_PCA8,"Range",'B:B'))];
96 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
97 sheet_PCA9,"Range",'B:B'))];
98 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
99 sheet_PCA10,"Range",'B:B'))];
100
101 % enhet mikrometer^2
102 Minarea_pyren = 1;
103 Maxarea_pyren = 500;
104 Minarea_DTB = 1;
105 Maxarea_DTB = 500;
106 Minarea_PCA = 1;
107 Maxarea_PCA = 500;
108
109 [mu_pyren, sigma_pyren, x1_x2_pyren, r_pyren, func_pyren,
110 x_pyren,y_valv_pyren, ub_pyren] =
111 Size_distribution(area_pyren,Minarea_pyren,Maxarea_pyren);
112 [mu_DTB, sigma_DTB, x1_x2_DTB, r_DTB, func_DTB,
113 x_DTB,y_valv_DTB, ub_DTB] =
114 Size_distribution(area_DTB,Minarea_DTB,Maxarea_DTB);
115 [mu_PCA, sigma_PCA, x1_x2_PCA, r_PCA, func_PCA,
116 x_PCA,y_valv_PCA, ub_PCA] =
117 Size_distribution(area_PCA,Minarea_PCA,Maxarea_PCA);
118
119 disp('Pyren')
120 disp(['mu = ',num2str(mu_pyren),' sigma =
121 ',num2str(sigma_pyren),' x1 = ',num2str(x1_x2_pyren(1)),'
122 x2 = ',num2str(x1_x2_pyren(2))]);
123 disp('DTB')
124 disp(['mu = ',num2str(mu_DTB),' sigma =
```

```
125 ',num2str(sigma_DTB),' x1 = ',num2str(x1_x2_DTB(1)),'  
126 x2 = ',num2str(x1_x2_DTB(2))]);  
127 disp('PCA')  
128 disp(['mu = ',num2str(mu_PCA),' sigma =  
129 ',num2str(sigma_PCA),' x1 = ',num2str(x1_x2_PCA(1)),'  
130 x2 = ',num2str(x1_x2_PCA(2))]);  
131  
132 figure(14)  
133 hold on  
134 plot(r_pyren,func_pyren,'color',[0.1725 0.4823 0.1569],  
135 'linewidth',.7); %Plot the fitted lognormal function  
136 plot(r_DTB,func_DTB,'color',[0 0 1],'linewidth',.7);  
137 plot(r_PCA,func_PCA,'color',[1 0 0],'linewidth',.7);  
138 plot(x_pyren,y_valv_pyren,'>','color',  
139 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',  
140 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerSize',5);  
141 %Plot the data points in the histogram  
142 plot(x_DTB,y_valv_DTB,'s','color',[0 0 1],  
143 'MarkerFaceColor',[0 0 1], 'MarkerSize',5);  
144 plot(x_PCA,y_valv_PCA,'s','color',[1 0 0],  
145 'MarkerFaceColor',[1 0 0], 'MarkerSize',5);  
146  
147 LH(1) = plot(nan, nan, '>-','color',[0.1725 0.4823 0.1569]  
148 , 'MarkerFaceColor',[0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerSize',5);  
149 LH(3) = plot(nan, nan, 's-','color',[0 0 1],  
150 'MarkerFaceColor',[0 0 1], 'MarkerSize',5);  
151 LH(2) = plot(nan, nan, 'o-','color',[1 0 0],  
152 'MarkerFaceColor',[1 0 0], 'MarkerSize',5);  
153 L = {'Pyren','Pyren-1-karboxylsyra',  
154 '2,7-di-tert-butylpyren'};  
155  
156 legend(LH, L, 'location', 'northeast')  
157 axis([0 10 0 1])  
158 xlabel('Radie (um)')  
159 ylabel('Sannolikhetstathet')  
160 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)  
161 yticks([0 .2 .4 .6 .8 1])  
162 xticks([0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10])
```

## Storleksdelning\_CS.m

Beräknar storleksfördelningen som en lognormalfördelning för *core-shell*.

```
1  clc, clear
2  table = "C:\Users\mbspe\OneDrive - Chalmers\VT-24
3  Kandidatarbete\DATA\Storleksfordelning\
4  StorleksfordelningCS";
5  sheet_pyren1 = "CS_Pyr_188";
6  sheet_pyren2 = "CS_Pyr_191";
7  sheet_pyren3 = "CS_Pyr_194";
8  sheet_pyren4 = "CS_Pyr_197";
9  sheet_pyren5 = "CS_Pyr_179_VN";
10 sheet_pyren6 = "CS_Pyr_179_VU";
11 sheet_pyren7 = "CS_Pyr_179_HU";
12
13 sheet_DTB1 = "DTB_CS_91";
14 sheet_DTB2 = "DTB_CS_94";
15 sheet_DTB3 = "DTB_CS_109";
16 sheet_DTB4 = "DTB_CS_112";
17 sheet_DTB5 = "DTB_CS_115";
18 sheet_DTB6 = "DTB_CS_118";
19 sheet_DTB7 = "DTB_CS_121";
20 sheet_DTB8 = "DTB_CS_124";
21 sheet_DTB9 = "DTB_CS_127";
22
23 sheet_PCA1 = "CS_PCA_108_2";
24 sheet_PCA2 = "CS_PCA_111";
25 sheet_PCA3 = "CS_PCA_114";
26 sheet_PCA4 = "CS_PCA_2208";
27 sheet_PCA5 = "CS_PCA_2_2208";
28 sheet_PCA6 = "CS_PCA_1_2208";
29 sheet_PCA7 = "CS_PCA_100_VH";
30 sheet_PCA8 = "CS_PCA_100_HH";
31 sheet_PCA9 = "CS_PCA_105_HH";
32 sheet_PCA10 = "CS_PCA_105_VH";
33
34 area_pyren = rmmissing(readmatrix(table, "Sheet",
35 sheet_pyren1, "Range", 'B:B'));
36 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
37 "Sheet", sheet_pyren2, "Range", 'B:B'))];
38 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
39 "Sheet", sheet_pyren3, "Range", 'B:B'))];
40 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
41 "Sheet", sheet_pyren4, "Range", 'B:B'))];
42 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
43 "Sheet", sheet_pyren5, "Range", 'B:B'))];
```

```
44 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
45 "Sheet",sheet_pyren6,"Range",'B:B'))];
46 area_pyren = [area_pyren; rmmissing(readmatrix(table,
47 "Sheet",sheet_pyren7,"Range",'B:B'))];
48
49 area_DTB = rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
50 sheet_DTB1,"Range",'B:B'));
51 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
52 "Sheet",sheet_DTB2,"Range",'B:B'))];
53 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
54 "Sheet",sheet_DTB3,"Range",'B:B'))];
55 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
56 "Sheet",sheet_DTB4,"Range",'B:B'))];
57 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
58 "Sheet",sheet_DTB5,"Range",'B:B'))];
59 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
60 "Sheet",sheet_DTB6,"Range",'B:B'))];
61 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
62 "Sheet",sheet_DTB7,"Range",'B:B'))];
63 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
64 "Sheet",sheet_DTB8,"Range",'B:B'))];
65 area_DTB = [area_DTB; rmmissing(readmatrix(table,
66 "Sheet",sheet_DTB9,"Range",'B:B'))];
67
68 area_PCA = rmmissing(readmatrix(table,"Sheet",
69 sheet_PCA1,"Range",'B:B'));
70 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
71 "Sheet",sheet_PCA2,"Range",'B:B'))];
72 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
73 "Sheet",sheet_PCA3,"Range",'B:B'))];
74 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
75 "Sheet",sheet_PCA4,"Range",'B:B'))];
76 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
77 "Sheet",sheet_PCA5,"Range",'B:B'))];
78 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
79 "Sheet",sheet_PCA6,"Range",'B:B'))];
80 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
81 "Sheet",sheet_PCA7,"Range",'B:B'))];
82 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
83 "Sheet",sheet_PCA8,"Range",'B:B'))];
84 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
85 "Sheet",sheet_PCA9,"Range",'B:B'))];
86 area_PCA = [area_PCA; rmmissing(readmatrix(table,
87 "Sheet",sheet_PCA10,"Range",'B:B'))];
88
89 % enhet mikrometer^2
```

```

90 Minarea_pyren = 1;
91 Maxarea_pyren = 500;
92 Minarea_DTB = 1;
93 Maxarea_DTB = 500;
94 Minarea_PCA = 1;
95 Maxarea_PCA = 500;
96
97 [mu_pyren, sigma_pyren, x1_x2_pyren, r_pyren,
98 func_pyren, x_pyren, y_valv_pyren, ub_pyren] =
99 Size_distribution(area_pyren, Minarea_pyren, Maxarea_pyren);
100 [mu_DTB, sigma_DTB, x1_x2_DTB, r_DTB,
101 func_DTB, x_DTB, y_valv_DTB, ub_DTB] =
102 Size_distribution(area_DTB, Minarea_DTB, Maxarea_DTB);
103 [mu_PCA, sigma_PCA, x1_x2_PCA, r_PCA,
104 func_PCA, x_PCA, y_valv_PCA, ub_PCA] =
105 Size_distribution(area_PCA, Minarea_PCA, Maxarea_PCA);
106
107 disp('Pyren')
108 disp(['mu = ', num2str(mu_pyren), '
109 sigma = ', num2str(sigma_pyren), '
110 x1 = ', num2str(x1_x2_pyren(1)), '
111 x2 = ', num2str(x1_x2_pyren(2))]);
112 disp('DTB')
113 disp(['mu = ', num2str(mu_DTB), '
114 sigma = ', num2str(sigma_DTB), '
115 x1 = ', num2str(x1_x2_DTB(1)), '
116 x2 = ', num2str(x1_x2_DTB(2))]);
117 disp('PCA')
118 disp(['mu = ', num2str(mu_PCA), '
119 sigma = ', num2str(sigma_PCA), '
120 x1 = ', num2str(x1_x2_PCA(1)), '
121 x2 = ', num2str(x1_x2_PCA(2))]);
122
123 %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
124 figure(13)
125 hold on
126 plot(r_pyren, func_pyren, 'color', [0.1725 0.4823 0.1569],
127 'linewidth', 0.7); %Plot the fitted lognormal function
128 plot(r_DTB, func_DTB, 'color', [0 0 1], 'linewidth', 0.7);
129 plot(r_PCA, func_PCA, 'color', [1 0 0], 'linewidth', 0.7);
130 plot(x_pyren, y_valv_pyren, '>', 'color',
131 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
132 [0.1725 0.4823 0.1569],
133 'markersize', 5); %Plot the data points in the histogram
134 plot(x_DTB, y_valv_DTB, 's', 'color', [0 0 1],
135 'MarkerFaceColor', [0 0 1], 'markersize', 5);

```

```

136 plot(x_PCA,y_valv_PCA,'o','color',[1 0 0],
137 'MarkerFaceColor',[1 0 0],'markersize',5);
138
139 LH(2) = plot(nan, nan, '>-','color',[0.1725 0.4823 0.1569]
140 , 'MarkerFaceColor',[0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerSize',5);
141 LH(1) = plot(nan, nan, 's-','color',[0 0 1],
142 'MarkerFaceColor',[0 0 1], 'MarkerSize',5);
143 LH(3) = plot(nan, nan, 'o-','color',[1 0 0],
144 'MarkerFaceColor',[1 0 0], 'MarkerSize',5);
145 L      = {'2,7-di-tert-butylpyren','Pyren',
146 'Pyren-1-karboxylsyra'};
147
148 legend(LH, L, 'location','northeast')
149 axis([0 10 0 1])
150 %Adjust axis for relevant radius and probability density.
151 xlabel('Radie (um)')
152 ylabel('Sannolikhetstathet')
153 set(gca, 'FontName','Times', 'FontSize',11)
154 yticks([0 .2 .4 .6 .8 1])
155 xticks([0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10])

```

## Size\_distribution.m

Funktionen som används för att beräkna lognormalfördelningen.

```

1 function [mu, sigma, x1_x2, r, func, x,y_valv, ub, muCI,
2 sigmaCI] = Size_distribution(area,Minarea,Maxarea)
3 % Kod skapad av Doktor Viktor Eriksson
4
5 % Areor ar i kolumn 2:
6
7 % Endast areor inom ett rimligt intervall!
8 TooSmallArea = find(area<Minarea);
9 ToobigArea = find(area>Maxarea);
10 area([ToobigArea;TooSmallArea ]) = [];
11
12 radius      = sqrt(area/pi);
13 %Calculate radius from imported "area" variable
14 [parmhat,pCI] = lognfit(radius);
15 %Lognormal fitting of the radii
16 step        = 0.55;
17 %Step size for the points in the histogram
18 lb          = 0.1;
19 %Lower boundary for the histogram. >0 to avoid noise
20 ub          = 20;
21 %Upper boundary for the histogram

```

```

22 [y,edges] = histcounts(radius,lb:step:ub);
23 %Creating points for histogram
24 x = lb+step/2:step:ub-step/2;
25 %Calculate the x-value for each data point in the
26 histogram
27
28 r = linspace(0,ub,1000);
29 func = lognpdf(r,parmhat(1),parmhat(2));
30 y_valv = y/trapz(x,y);
31
32 % Calculate mu and sigma parameters in the
33 lognormal distribution function
34 % along with error.
35 mu = parmhat(1);
36 sigma = parmhat(2);
37 muCI = pCI(1,1);
38 sigmaCI = pCI(1,2);
39 dmu = mu-muCI;
40 dsigma = sigma-sigmaCI;
41
42 % Bestammer integrationsgranserna:
43 Cutrule = 0.05;
44 Indx_cutrule = find(max(func)*Cutrule>func);
45 % Om denna ar under 5 % storleksfordelningens
46 %maxvarde, sa erhalls index for denna
47 func_x1 = find(diff(Indx_cutrule)~=1);
48 % Index upp till denna ar under 5 % av max
49 func_x2 = Indx_cutrule(func_x1+1);
50 % Detta ar detta index och over som har varden
51 %under 5 % av max
52
53 x1_x2 = [r(func_x1), r(func_x2)]; % x1 och x2 i koden!

```

## diffusionsanpassning.m

Funktionsfil som gör anpassar datapunkter till Cranks modell.

```

1 function [x1data,x2data,y1data,y2data,xmod1,xmod2,
2 xmod3,ysol,xsol]=diffusionsanpassning(M,S,x1,x2,Vsphere,
3 Vsink,sheet,x1range,x2range,
4 y1range,y2range,CS_MS)
5 % Kod skapad av Doktor Viktor Eriksson
6
7 tol = 1e-4;
8 %Importera datapunkter att anpassa
9 x1data = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -

```

```

10 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning.xlsx",
11 "Sheet",sheet,"Range",x1range)*3600;
12 y1data = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
13 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning.xlsx",
14 "Sheet", sheet,"Range",y1range);
15
16 %Definiera funktion frisattning burst + diffusion
17 %A(1): fraktion burstfrisattning
18 %A(2): diffusionskoeff.
19 %A(3): fordelningskoeff.
20 fun = @(A)A(1)*Crank_partition_logn_weight_r3(x1data(end)
21 +1e4,0,M,A(2),tol,S,x1,x2,Vsphere,Vsink,A(3))+(1-A(1)).
22 *Crank_partition_logn_weight_r3(x1data,0,M,A(2),
23 tol,S,x1,x2,Vsphere,Vsink,A(3))-y1data;
24 if CS_MS == 'MS'
25     x0 = [0 1e-3 1000];
26     lb = [0 1e-7 10];
27     ub = [0 1e-1 20000];
28 else
29     x0 = [0 1e-3 1000];
30     lb = [0 1e-7 10];
31     ub = [0.5 1e-1 20000];
32 end
33
34 [xsol,~,residual,~,~,~,jacobian] =
35 lsqnonlin(fun,x0,lb,ub);CI=nlparci(xsol,residual,
36 'jacobian',jacobian);
37
38 xmod1=logspace(log10(x1data(1)),log10(x1data(end)),100)';
39 xmod2=logspace(log10(x1data(1)/10),log10(x1data(1)),100)';
40 xmod3=logspace(log10(x1data(end)),
41 log10(x1data(end)*100),100)';
42
43 K=@(A)Crank_partition_logn_weight_r3(x1data(end)
44 +1e4,0,M,A(2),tol,S,x1,x2,Vsphere,Vsink,A(3))./x1data(1);
45 ysol=@(xmod,A)A(1).*(1-heaviside(xmod-x1data(1))).*K(A).*
46 xmod+A(1).*heaviside(xmod-x1data(1)).*x1data(1).*K(A)+(1-
47 A(1)).*Crank_partition_logn_weight_r3(xmod,0,M,A(2),
48 tol,S,x1,x2,Vsphere,Vsink,A(3));
49
50 x2data = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
51 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning.xlsx",
52 "Sheet",sheet,"Range",x2range);
53 y2data = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
54 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning.xlsx",
55 "Sheet",sheet,"Range",y2range);

```

## Crank\_partition\_logn\_weight\_r3.m

Funktionsfil med Cranks modell.

```
1 function y = Crank_partition_logn_weight_r3(x,y0,M,D,
2 tol,S,x1,x2,Vsphere,Vsink,K)
3 % Kod skapad av Doktor Viktor Eriksson
4
5 % By Crank + size distr. Corresponds to diffusion
6 %from sphere
7
8 t      = x;          % time vector
9 %y0    = baseline offset      (0)
10 %M     = sphere radius (from size distribution)
11 %D     = diffusion coefficient um^2/s
12 %tol   = truncation tolerance (1e-4)
13 %S     = radius deviation (from size distribution)
14 %x1    = lower limit (size distribution) (um)
15 %x2    = upper limit (size distribution) (um)
16
17 alpha = Vsink/(Vsphere*K);
18 x0     = pi;
19 fun    = @(qn)3*qn./(3+qn.^2.*alpha)-tan(qn);
20 q      = zeros(5,1);
21
22 q(1)   = fzero(fun,x0);
23 x0     = 2*pi;
24
25 k=2;
26 i=1;
27 while q(end)<500
28     qtemp=fzero(fun,x0);
29     if round(qtemp,3) > round(q(k-1),3) && qtemp>0 &&
30         abs(fun(qtemp))<0.1
31         q(k)=qtemp;
32         k=k+1;
33     end
34     x0=x0+0.1;
35     i=i+1;
36 end
37 n      = 1;
38 yred   = 0;
39 yrel   = 1;
40
41 while yrel > tol
42     qtemp=fzero(fun,x0);
43     if round(qtemp,3) > round(q(k-1),3) && qtemp>0 &&
```

```

44         abs(fun(qtemp)) < 0.1
45         q(k) = qtemp;
46         k = k + 1;
47     end
48     x0 = x0 + 0.1;
49     i = i + 1;
50     %-----
51     nt = length(t);
52     fRp2at = [];
53     for i = 1:nt
54         ti = t(i);
55         fRp2ati = integral(@(Rp) 1./(9+9*alpha+(q(n).*
56         alpha).^2).*exp((-D.*q(n)^2.*ti)./(Rp.^2)).
57         *lognpdf(Rp,M,S).*Rp.^3,x1,x2,'AbsTol',
58         tol/2)./integral(@(Rp) lognpdf(Rp,M,S).
59         *Rp.^3,x1,x2,'AbsTol',tol/2);
60         fRp2at = [fRp2at fRp2ati];
61     end
62     fRp2a = fRp2at';
63     %-----
64     yn = fRp2a;
65     yred = yred + yn;
66     yrel = max(abs(yn./yred));
67
68     n = n + 1;
69 end
70 y = alpha./(1+alpha).*(1-6*alpha.*(alpha+1)*yred)+y0;

```

## Frisattning\_MS.m

Fil som gör frisättningsanpassningar till experimentell data för MS.

```

1  clc, clear
2  MS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
3  M_DTB = 0.64316;
4  % sphere radius (mu from size distribution)
5  S_DTB = 0.61066;
6  % radius deviation (sigma from size distribution)
7  x1_DTB = 0.28028;
8  % lower limit (x1 size distribution) (um)
9  x2_DTB = 5.8458;
10 % upper limit (x2 size distribution) (um)
11 Vsphere_DTB = 0.05384615;
12 % volume of spheres (ml)
13 Vsink_DTB = 30.18+3.5-Vsphere_DTB;
14 % volume of surroundings (ml)

```

```
15
16 sheet_DTB = "MS_DTB";
17 x1range_DTB = "C7:C19";
18 y1range_DTB = "H7:H19";
19 x2range_DTB = "C7:C19";
20 y2range_DTB = "H7:H19";
21
22 [x1data_DTB,x2data_DTB,y1data_DTB,y2data_DTB,xmod1_DTB,
23 xmod2_DTB,xmod3_DTB,ysol_DTB,xsol_DTB] =
24 diffusionsanpassning(M_DTB,S_DTB,x1_DTB,x2_DTB,
25 Vsphere_DTB,Vsink_DTB,sheet_DTB,x1range_DTB,x2range_DTB,
26 y1range_DTB,y2range_DTB,MS);
27
28 M_pyren = 0.37636;
29 % sphere radius (mu from size distribution)
30 S_pyren = 0.46916;
31 % radius deviation (sigma from size distribution)
32 x1_pyren = 0.36036;
33 % lower limit (x1 size distribution) (um)
34 x2_pyren = 3.7037;
35 % upper limit (x2 size distribution) (um)
36 Vsphere_pyren = 0.03538461538;
37 % volume of spheres (ml)
38 Vsink_pyren = 29.77+2.3-Vsphere_pyren;
39 % volume of surroundings (ml)
40
41 sheet_pyren = "MS_Pyren";
42 x1range_pyren = "C7:C18";
43 y1range_pyren = "H7:H18";
44 x2range_pyren = "C7:C19";
45 y2range_pyren = "H7:H19";
46
47 [x1data_pyren,x2data_pyren,y1data_pyren,y2data_pyren,
48 xmod1_pyren,xmod2_pyren,xmod3_pyren,
49 ysol_pyren,xsol_pyren] = diffusionsanpassning(M_pyren,
50 S_pyren,x1_pyren,x2_pyren,
51 Vsphere_pyren,Vsink_pyren,sheet_pyren,x1range_pyren,
52 x2range_pyren,y1range_pyren,y2range_pyren,MS);
53
54 M_PCA = 0.61714;
55 % sphere radius (mu from size distribution)
56 S_PCA = 0.58819;
57 % radius deviation (sigma from size distribution)
58 x1_PCA = 0.3003;
59 % lower limit (x1 size distribution) (um)
60 x2_PCA = 5.5455;
```

```
61 % upper limit (x2 size distribution) (um)
62 Vsphere_PCA = 0.03538461538;
63 % volume of spheres (ml)
64 Vsink_PCA = 27.68+2.3-Vsphere_PCA;
65 % volume of surroundings (ml)
66
67 sheet_PCA = "MS_PCA";
68 x1range_PCA = "C7:C19";
69 y1range_PCA = "H7:H19";
70 x2range_PCA = "C7:C19";
71 y2range_PCA = "H7:H19";
72
73 [x1data_PCA,x2data_PCA,y1data_PCA,y2data_PCA,xmod1_PCA,
74 xmod2_PCA,xmod3_PCA,ysol_PCA,xsol_PCA] =
75 diffusionsanpassning(M_PCA,S_PCA,x1_PCA,
76 x2_PCA,Vsphere_PCA,Vsink_PCA,sheet_PCA,x1range_PCA,
77 x2range_PCA,y1range_PCA,y2range_PCA,MS);
78
79 %%%%%%
80 %%
81 figure(17)
82 semilogx(x1data_DTB/3600,y1data_DTB,'s','color',[0 0 1],
83 'markerfacecolor',[0 0 1],'markersize',4), hold on
84 semilogx(xmod1_DTB/3600,ysol_DTB(xmod1_DTB,xsol_DTB),
85 'color',[0 0 1]); hold on
86 semilogx(xmod2_DTB/3600,ysol_DTB(xmod2_DTB,xsol_DTB),
87 '--','color',[0 0 1])
88 semilogx(xmod3_DTB/3600,ysol_DTB(xmod3_DTB,xsol_DTB),
89 '--','color',[0 0 1])
90 semilogx(x2data_DTB,y2data_DTB,'s','color',[0 0 1],
91 'markersize',4,'LineWidth',0.7)
92
93 semilogx(x1data_pyren/3600,y1data_pyren,'>','color',
94 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
95 [0.1725 0.4823 0.1569],'markersize',4), hold on
96
97 semilogx(xmod1_pyren/3600,ysol_pyren(xmod1_pyren,
98 xsol_pyren),'color',[0.1725 0.4823 0.1569]); hold on
99 semilogx(xmod2_pyren/3600,ysol_pyren(xmod2_pyren,
100 xsol_pyren),'--','color',[0.1725 0.4823 0.1569])
101 semilogx(xmod3_pyren/3600,ysol_pyren(xmod3_pyren,
102 xsol_pyren),'--','color',[0.1725 0.4823 0.1569])
103
104 semilogx(x2data_pyren,y2data_pyren,'>','color',
105 [0.1725 0.4823 0.1569],'markersize',4,'LineWidth',0.7)
106
```

```

107 semilogx(x1data_PCA/3600,y1data_PCA,'o',
108 'color',[1 0 0], 'MarkerFaceColor',[1 0 0], 'markersize'
109 ,4), hold on
110 semilogx(xmod1_PCA/3600,ysol_PCA(xmod1_PCA,xsol_PCA),
111 'color',[1 0 0]); hold on
112 semilogx(xmod2_PCA/3600,ysol_PCA(xmod2_PCA,xsol_PCA),
113 '--','color',[1 0 0])
114 semilogx(xmod3_PCA/3600,ysol_PCA(xmod3_PCA,xsol_PCA),
115 '--','color',[1 0 0])
116 semilogx(x2data_PCA,y2data_PCA,'o','color',[1 0 0],
117 'markersize',4,'LineWidth',0.7);
118
119 LH(2) = plot(nan, nan, '>-','color',[0.1725 0.4823 0.1569]
120 , 'MarkerFaceColor',[0.1725 0.4823 0.1569],
121 'markersize',4,'LineWidth',0.7);
122 LH(3) = plot(nan, nan, 's-','color',[0 0 1],
123 'MarkerFaceColor',[0 0 1],
124 'markersize',4,'LineWidth',0.7);
125 LH(1) = plot(nan, nan, 'o-','color',[1 0 0],
126 'MarkerFaceColor',[1 0 0],
127 'markersize',4,'LineWidth',0.7);
128 L      = {'Pyren-1-karboxylsyra','Pyren',
129 '2,7-di-tert-butylpyren'};
130
131 legend(LH, L, 'location','southeast');
132 grid on
133 axis([1e-3 1e3 0 1.05])
134 yticks([0 0.1 0.2 .3 .4 .5 .6 .7 .8 .9 1])
135 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
136 xlabel('Tid [h]')
137 ylabel('Frisatt andel')
138 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)

```

## Frisattning\_CS.m

Fil som gör frisättningsanpassningar till experimentell data för CS.

```

1  clc, clear
2  CS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
3  % DTB
4  M_DTB      = 0.10801;
5  % sphere radius      (mu from size distribution)
6  S_DTB      = 0.51894;
7  % radius deviation (sigma from size distribution)
8  x1_DTB     = 0.22022;
9  % lower limit (x1 size distribution)      (um)

```

```
10 x2_DTB      = 3.043;
11 % upper limit (x2 size distribution)    (um)
12 Vsphere_DTB = 0.0642;
13 % volume of spheres                    (ml)
14 Vsink_DTB   = 30.13+3.5-Vsphere_DTB;
15 % volume of surroundings                (ml)
16
17 sheet_DTB   = "CS_DTB";
18 x1range_DTB = "C7:C18";
19 y1range_DTB = "H7:H18";
20 x2range_DTB = "C7:C18";
21 y2range_DTB = "H7:H18";
22
23 [x1data_DTB,x2data_DTB,y1data_DTB,y2data_DTB,xmod1_DTB,
24 xmod2_DTB,xmod3_DTB,ysol_DTB,xsol_DTB] =
25 diffusionsanpassning(M_DTB,S_DTB,x1_DTB,x2_DTB,
26 Vsphere_DTB,Vsink_DTB,sheet_DTB,x1range_DTB,x2range_DTB,
27 y1range_DTB,y2range_DTB,CS);
28
29 % Pyren
30 M_pyren     = 0.12409;
31 % sphere radius    (mu from size distribution)
32 S_pyren     = 0.51942;
33 % radius deviation (sigma from size distribution)
34 x1_pyren    = 0.24024;
35 % lower limit (x1 size distribution)    (um)
36 x2_pyren    = 3.0831;
37 % upper limit (x2 size distribution)    (um)
38 Vsphere_pyren = 0.0670;
39 % volume of spheres                    (ml)
40 Vsink_pyren   = 29.83+3.5-Vsphere_pyren;
41 % volume of surroundings                (ml)
42
43 sheet_pyren  = "CS_Pyren";
44 x1range_pyren = "C7:C18";
45 y1range_pyren = "H7:H18";
46 x2range_pyren = "C7:C18";
47 y2range_pyren = "H7:H18";
48
49 [x1data_pyren,x2data_pyren,y1data_pyren,y2data_pyren,
50 xmod1_pyren,xmod2_pyren,xmod3_pyren,ysol_pyren,
51 xsol_pyren] = diffusionsanpassning(M_pyren,S_pyren,
52 x1_pyren,x2_pyren,Vsphere_pyren,Vsink_pyren,sheet_pyren,
53 x1range_pyren,x2range_pyren,
54 y1range_pyren,y2range_pyren,CS);
55
```

```
56 % PCA
57 M_PCA      = 1.198;
58 % sphere radius      (mu from size distribution)
59 S_PCA      = 0.50035;
60 % radius deviation (sigma from size distribution)
61 x1_PCA     = 0.74074;
62 % lower limit (x1 size distribution)      (um)
63 x2_PCA     = 8.7888;
64 % upper limit (x2 size distribution)      (um)
65 Vsphere_PCA = 0.0697;
66 % volume of spheres      (ml)
67 Vsink_PCA   = 30.31+3.5-Vsphere_PCA;
68 % volume of surroundings      (ml)
69
70 sheet_PCA   = "CS_PCA";
71 x1range_PCA = "C7:C16";
72 y1range_PCA = "H7:H16";
73 x2range_PCA = "C7:C18";
74 y2range_PCA = "H7:H18";
75
76 [x1data_PCA,x2data_PCA,y1data_PCA,y2data_PCA,
77 xmod1_PCA,xmod2_PCA,xmod3_PCA,ysol_PCA,xsol_PCA]
78 =diffusionsanpassning(M_PCA,
79 S_PCA,x1_PCA,x2_PCA,Vsphere_PCA,Vsink_PCA,sheet_PCA,
80 x1range_PCA,x2range_PCA,y1range_PCA,y2range_PCA,CS);
81 %% Plot
82 figure(16)
83 % DTB
84 semilogx(x1data_DTB/3600,y1data_DTB,'s','color',[0 0 1],
85 'markerfacecolor',[0 0 1],'markersize',4), hold on
86 semilogx(xmod1_DTB/3600,ysol_DTB(xmod1_DTB,xsol_DTB),
87 'color',[0 0 1]); hold on
88 semilogx(xmod2_DTB/3600,ysol_DTB(xmod2_DTB,xsol_DTB),
89 '--','color',[0 0 1])
90 semilogx(xmod3_DTB/3600,ysol_DTB(xmod3_DTB,xsol_DTB),
91 '--','color',[0 0 1])
92 semilogx(x2data_DTB,y2data_DTB,'s','color',[0 0 1],
93 'markersize',4,'LineWidth',0.7)
94
95 %Pyren
96 semilogx(x1data_pyren/3600,y1data_pyren,'>','color',
97 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
98 [0.1725 0.4823 0.1569], 'markersize',4), hold on
99 semilogx(xmod1_pyren/3600,ysol_pyren(xmod1_pyren,
100 xsol_pyren),'color',[0.1725 0.4823 0.1569]); hold on
101 semilogx(xmod2_pyren/3600,ysol_pyren(xmod2_pyren,
```

```

102 xsol_pyren), '--', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
103 semilogx(xmod3_pyren/3600, ysol_pyren(xmod3_pyren,
104 xsol_pyren), '--', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
105 semilogx(x2data_pyren, y2data_pyren, '>', 'color',
106 [0.1725 0.4823 0.1569], 'markersize', 4, 'LineWidth', 0.7)
107
108 %PCA
109 semilogx(x1data_PCA/3600, y1data_PCA, 'o', 'color', [1 0 0],
110 'MarkerFaceColor', [1 0 0], 'markersize', 4), hold on
111 semilogx(xmod1_PCA/3600, ysol_PCA(xmod1_PCA, xsol_PCA),
112 'color', [1 0 0]); hold on
113 semilogx(xmod2_PCA/3600, ysol_PCA(xmod2_PCA, xsol_PCA),
114 '--', 'color', [1 0 0])
115 semilogx(xmod3_PCA/3600, ysol_PCA(xmod3_PCA, xsol_PCA),
116 '--', 'color', [1 0 0])
117 semilogx(x2data_PCA, y2data_PCA, 'o', 'color', [1 0 0],
118 'markersize', 4, 'LineWidth', 0.7);
119
120 LH(2) = plot(nan, nan, '>-', 'color',
121 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
122 [0.1725 0.4823 0.1569], 'markersize', 4, 'LineWidth', 0.7);
123 LH(3) = plot(nan, nan, 's-', 'color',
124 [0 0 1], 'MarkerFaceColor', [0 0 1], 'markersize', 4,
125 'LineWidth', 0.7);
126 LH(1) = plot(nan, nan, 'o-', 'color', [1 0 0],
127 'MarkerFaceColor', [1 0 0], 'markersize', 4, 'LineWidth', 0.7);
128 L = {'Pyren-1-karboxylsyra', 'Pyren',
129 '2,7-di-tert-butylpyren'};
130
131 lgd = legend(LH, L, 'location', 'southeast');
132 grid on
133 axis([1e-3 1e3 0 1.05])
134 xlabel('Tid [h]')
135 ylabel('Frisatt andel')
136 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
137 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1]);

```

### capsule\_comsol.m

Funktionsfil som gör diffusionsberäkningar för MS i COMSOL.

```

1 %-----mikrosfar-----
2 function [t, Msphereint]=capsule_comsol(D,K,mu,sigma,
3         rkvt)
4
5 % Kod skapad av Doktor Viktor Eriksson

```

```
6 model2=mphload('C:\Users\mbspe\OneDrive\Dokument\  
7 COMSOL\Kandidat\sphere.mph');  
8  
9 %Tidssteg i losningen  
10 T1=1;  
11 T2=4e6;  
12 nstep=50;  
13  
14 model2.study('std1').feature('time').set('tlist',  
15 logspace(log10(T1),log10(T2),nstep)');  
16  
17 %Diffusionskoefficient  
18 model2.physics('tds').feature('cdm1').set('D_c',  
19 {[num2str(D) ' [m^2/s] ]});  
20  
21 %Fordelningskoefficient  
22 model2.physics('tds').feature('pac2').  
23 set('K', num2str(K));  
24  
25 %Parametrar till storleksfordelning  
26 rmod=linspace(0,20,1000);  
27 Pmod=lognpdf(rmod,mu,sigma);  
28 %lower limit  
29 ll=fzero(@(x)lognpdf(x,mu,sigma)-0.05*max(Pmod),  
30 [0 lognstat(mu,sigma)]);  
31 %upper limit  
32 ul=fzero(@(x)lognpdf(x,mu,sigma)-0.05*max(Pmod),  
33 [lognstat(mu,sigma) rmod(end)]); %upper limit  
34  
35 radius=linspace(ll,ul,20);  
36 j=1;  
37  
38 for radius_temp = radius  
39 model2.geom('geom1').feature('c1').set  
40 ('r', num2str(radius_temp));  
41 model2.geom('geom1').feature('c3').set  
42 ('r', num2str(radius_temp*rkvot));  
43  
44 model2.study('std1').run  
45 data2=mpheval(model2,'c','selection',2);  
46  
47 x=data2.p(1,:);  
48 y=data2.p(2,:);  
49 z=data2.d1(2,:);  
50  
51 n=100;
```

```
52
53 %Create regular grid across data space
54 [X,Y] = meshgrid(linspace(min(x),max(x),n),
55 linspace(min(y),max(y),n));
56 Z=griddata(x,y,z,X,Y);
57
58 timedata=mpheval(model2,'t');
59 t=timedata.d1(:,1)';
60 M = zeros(1,length(t));
61
62 for i=1:length(t)
63     z=data2.d1(i,:);
64     [X,Y] = meshgrid(linspace(min(x),max(x),n),
65 linspace(min(y),max(y),n));
66     Z=griddata(x,y,z,X,Y);
67     r=X(length(Y)/2,2:end-1);
68     c=Z(length(Y)/2,2:end-1);
69     M(i) = trapz(r,c.*4*pi.*r.^2);
70     % This calculates the amount still in the sphere.
71 end
72
73 Msphere = 1-M/M(1); % This gives the released amount.
74
75 Msphereradius(j,:)=Msphere;
76 j=j+1;
77 end
78
79 P=lognpdf(radius,mu,sigma);
80 for k=1:length(t)
81 Msphereint(k)=trapz(radius,P'.
82 *Msphereradius(:,k).*radius'.^3)./trapz
83 (radius,P'.*radius'.^3);
84 end
85
86 %%
87 Timeh1 = [0.011111111111111111 0.05 0.11666666666666667
88 0.25 0.66666666666666667 2.25 5.5 23.5
89 46 70 143 222 315 477 653 816 1080]*3600;
90 mmtot1 = [0.0478027433461074 0.0610762570164063
91 0.0759476782456147 0.0880108411253089 0.120039901743757
92 0.223645929419525 0.379768955641978
93 0.58944083502452 0.710622623271737
94 0.795065986006152 0.821546994212717
95 0.897627933302954 0.973134261411792
96 0.93520993663951 0.911663112167744
97 0.956397188357874 0.902713851776606];
```

**coreshell\_comsol.m**

Funktionsfil som gör diffusionsberäkningar för CS i COMSOL.

```

1  %-----Core Shell-----
2  function [t,Msphereint]=coreshell_comsol(D,K1,K2,mu,
3  sigma,rkvot)
4
5  % Kod skapad av Doktor Viktor Eriksson
6
7  model=mphload('C:\Users\mbspe\Downloads\COMSOL\
8  Comsol\core-shell.mph');
9  T1=3600*1e-3;
10 T2=3600*1e3;
11 nstep=50;
12
13 model.study('std1').feature('time').set('tlist',
14 logspace(log10(T1),log10(T2),nstep)');
15
16 %Diffusionskoefficient
17 %D = [um^2/s]
18 model.physics('tds').feature('cdm1').set('D_c',
19 {[num2str(D) ' [m^2/s] ]});
20
21 %Fordelningskoefficient
22 %K1 = karna till skal
23 %K2 = skal till vatten
24 model.physics('tds').feature('pac1').
25 set('K', num2str(K1));
26 model.physics('tds').feature('pac2').
27 set('K', num2str(K2));
28 model.physics('tds').feature('init2').
29 set('initc', num2str(K1));
30
31 %Parametrar till storleksfordelning
32 rmod=linspace(0,20,1000);
33 Pmod=lognpdf(rmod,mu,sigma);
34 ll=fzero(@(x)lognpdf(x,mu,sigma)-0.05*max(Pmod),
35 [0 lognstat(mu,sigma)]); %lower limit
36 ul=fzero(@(x)lognpdf(x,mu,sigma)-0.05*max(Pmod),
37 [lognstat(mu,sigma) rmod(end)]); %upper limit
38
39 radius=linspace(ll,ul,3);
40 j=1;
41 for radius_temp = radius
42 model.geom('geom1').feature('c1').set(
43 'r', num2str(radius_temp));

```

```
44 model.geom('geom1').feature('c2').set(
45 'r', num2str(radius_temp*0.71));
46 model.geom('geom1').feature('c3').set(
47 'r', num2str(radius_temp*rkvot));
48 model.study('std1').run
49
50 data3=mpheval(model, 'c', 'selection', 3);
51 data2=mpheval(model, 'c', 'selection', 2);
52
53 x2=data2.p(1,:);
54 y2=data2.p(2,:);
55 z2=data2.d1(4,:);
56
57 x3=data3.p(1,:);
58 y3=data3.p(2,:);
59 z3=data3.d1(6,:);
60
61 x=[x2 x3];
62 y=[y2 y3];
63 z=[z2 z3];
64
65 n=50;
66
67 %Create regular grid across data space
68 [X,Y] = meshgrid(linspace(min(x),max(x),n),
69 linspace(min(y),max(y),n));
70 Z=griddata(x,y,z,X,Y);
71
72 timedata=mpheval(model, 't');
73 t=timedata.d1(:,1)';
74 M = zeros(1,length(t));
75
76 [X,Y] = meshgrid(linspace(min(x),max(x),n),
77 linspace(min(y),max(y),n));
78 Xfiltered=X(2:end-1,2:end-1);
79 Yfiltered=Y(2:end-1,2:end-1);
80
81 for i=1:length(t)
82     z2=data2.d1(i,:);
83     z3=data3.d1(i,:);
84     z=[z2 z3];
85     Z=griddata(x,y,z,X,Y);
86     c=Z(2:end-1,2:end-1);
87     c(isnan(c))=0;
88     M(i) = trapz(Yfiltered(1,:),trapz(Xfiltered(1,:),
89     c*4*pi.*Xfiltered(1,:)));
```

```
90     % This calculates the amount of concentration still
91     %in the sphere.
92 end
93
94 Mcs2d = 1-M/M(1); % This gives the released amout.
95 Msphereradius(j,:)=Mcs2d;
96 j=j+1;
97 end
98
99 P=lognpdf(radius,mu,sigma);
100 for k=1:length(t)
101 Msphereint(k)=trapz(radius,P'.*Msphereradius(:,k).
102 *radius'.^3)./trapz(radius,P'.*radius'.^3);
103 end
```

## COMSOL\_PCA\_MS.m

Utför COMSOLs simuleringar för pyren-COOH MS.

```
1  clc, clear
2  D      = 4.7975E-05;
3  K2     = 1/46.83;
4  mu     = 0.64316;
5  sigma  = 0.61066;
6  rkvot  = 9.4588;
7  burst  = 0.1;
8
9  [t,Msphereint]=capsule_comsol(D,K2,mu,sigma,rkvot);
10 MS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
11
12 M_PCA      = 0.61714;
13 % sphere radius (mu from size distribution)
14 S_PCA      = 0.58819;
15 % radius deviation (sigma from size distribution)
16 x1_PCA     = 0.3003;
17 % lower limit (x1 size distribution) (um)
18 x2_PCA     = 5.5455;
19 % upper limit (x2 size distribution) (um)
20 Vsphere_PCA = 0.03538461538;
21 % volume of spheres (ml)
22 Vsink_PCA   = 27.68+2.3-Vsphere_PCA;
23 % volume of surroundings (ml)
24
25 sheet_PCA   = "MS_PCA";
26 x1range_PCA = "C7:C18";
27 y1range_PCA = "H7:H18";
```

```

28 x2range_PCA = "C7:C18";
29 y2range_PCA = "H7:H18";
30
31 [x1data_PCA,x2data_PCA,y1data_PCA,y2data_PCA,xmod1_PCA,
32 xmod2_PCA,xmod3_PCA,ysol_PCA,xsol_PCA] =
33 diffusionsanpassning(M_PCA,S_PCA,x1_PCA,x2_PCA,
34 Vsphere_PCA,Vsink_PCA,sheet_PCA,x1range_PCA,
35 x2range_PCA,y1range_PCA,y2range_PCA,MS);
36
37 %%
38 t2 = t./3600;
39 idx = find(abs(t2 - 10^(-2)) <= 1.5 * 10^(-3));
40 x = linspace(0,t2(idx));
41 y = (burst+(1-burst)*Msphereint(idx))/(t2(idx)).*x;
42 %%
43 figure(5);
44 semilogx(t(idx:end)./3600,burst+(1-burst)
45 *Msphereint(idx:end),'color',[1 0 1]), hold on;
46 semilogx(x,y,'m--')
47 semilogx(x1data_PCA/3600,y1data_PCA,'o','color',[1 0 0],
48 'MarkerFaceColor',[1 0 0],'markersize',4), hold on
49 semilogx(xmod1_PCA/3600,ysol_PCA(xmod1_PCA,xsol_PCA),
50 'color',[1 0 0]); hold on
51 semilogx(xmod2_PCA/3600,ysol_PCA(xmod2_PCA,xsol_PCA),
52 '--','color',[1 0 0])
53 semilogx(xmod3_PCA/3600,ysol_PCA(xmod3_PCA,xsol_PCA),
54 '--','color',[1 0 0])
55 semilogx(x2data_PCA,y2data_PCA,'o','color',[1 0 0]
56 , 'markersize',4, 'LineWidth',0.7);
57
58 LH(1) = plot(nan, nan, 'o','color',[1 0 0],
59 'MarkerFaceColor',[1 0 0],'markersize',4);
60 LH(2) = plot(nan, nan, '-', 'color',[1 0 0]);
61 LH(3) = plot(nan, nan, '-', 'color',[1 0 1]);
62 L = {'Experimentella punkter','Crank','COMSOL'};
63 legend(LH, L, 'location','southeast');
64
65 grid on
66 axis([1e-3 1e3 0 1.05])
67 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
68 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
69 xlabel('Tid [h]')
70 ylabel('Frisatt fraktion')
71 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
72 %%
73 clc

```

```

74 RSS_comsol = residualsquare(t(idx:end)./3600,
75 burst+(1-burst)*Msphereint(idx:end), x2data_PCA,
76 y2data_PCA);
77 RSS_crank = residualsquare(xmod1_PCA/3600,
78 ysol_PCA(xmod1_PCA,xsol_PCA), x2data_PCA,y2data_PCA);

```

## COMSOL\_pyren\_MS.m

Utför COMSOLs simuleringar för pyren MS.

```

1  %-----MS-----
2  clc,clear
3  D_pyren      = 4.2809E-05;
4  K2_pyren    = 1/163;
5  mu_pyren    = 0.37636;
6  sigma_pyren = 0.46916;
7  rkvtot_pyren = 9.6739;
8  burst       = 0;
9
10 [t_pyren,Msphereint_pyren] = capsule_comsol(D_pyren,
11 K2_pyren,mu_pyren,sigma_pyren,rkvtot_pyren);
12 MS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
13
14 M_pyren      = 0.37636;
15 % sphere radius      (mu from size distribution)
16 S_pyren      = 0.46916;
17 % radius deviation (sigma from size distribution)
18 x1_pyren     = 0.36036;
19 % lower limit (x1 size distribution)      (um)
20 x2_pyren     = 3.7037;
21 % upper limit (x2 size distribution)      (um)
22 Vsphere_pyren = 0.03538461538;
23 % volume of spheres      (ml)
24 Vsink_pyren   = 29.77+2.3-Vsphere_pyren;
25 % volume of surroundings      (ml)
26
27 sheet_pyren   = "MS_Pyren";
28 x1range_pyren = "C7:C18";
29 y1range_pyren = "H7:H18";
30 x2range_pyren = "C7:C18";
31 y2range_pyren = "H7:H18";
32
33 [x1data_pyren,x2data_pyren,y1data_pyren,y2data_pyren,
34 xmod1_pyren,xmod2_pyren,xmod3_pyren,
35 ysol_pyren,xsol_pyren] =
36 diffusionsanpassning(M_pyren,S_pyren,x1_pyren,x2_pyren,

```

```
37 Vsphere_pyren , Vsink_pyren , sheet_pyren , x1range_pyren ,
38 x2range_pyren , y1range_pyren , y2range_pyren , MS);
39 %%
40
41 t = t_pyren./3600;
42
43 idx = find(abs(t - 10(-2)) <= 1.5 * 10(-3));
44
45 x = linspace(0,t(idx));
46 y = (burst+(1-burst)*Msphereint_pyren(idx))/(t(idx)).*x;
47 %%
48 figure(4);
49 semilogx(t_pyren(idx:end)./3600, burst+(1-burst)
50 *Msphereint_pyren(idx:end), 'color', [1 0 1]),
51 hold on;
52 semilogx(x,y, 'm--')
53
54 semilogx(x1data_pyren/3600, y1data_pyren, '>', 'color',
55 [0.1725 0.4823 0.1569],
56 'MarkerFaceColor', [0.1725 0.4823 0.1569],
57 'markersize', 4), hold on
58
59 semilogx(xmod1_pyren/3600, ysol_pyren(xmod1_pyren,
60 xsol_pyren), 'color', [0.1725 0.4823 0.1569]); hold on
61 semilogx(xmod2_pyren/3600, ysol_pyren(xmod2_pyren,
62 xsol_pyren), '--', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
63 semilogx(xmod3_pyren/3600, ysol_pyren(xmod3_pyren,
64 xsol_pyren), '--', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
65
66 semilogx(x2data_pyren, y2data_pyren, '>',
67 'color', [0.1725 0.4823 0.1569], 'markersize', 4,
68 'LineWidth', 0.7)
69
70 LH(1) = plot(nan, nan, '>', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569],
71 'MarkerFaceColor', [0.1725 0.4823 0.1569], 'markersize', 4);
72 LH(2) = plot(nan, nan, '-', 'color', [0.1725 0.4823
73 0.1569]);
74 LH(3) = plot(nan, nan, '-', 'color', [1 0 1]);
75 L = {'Experimentella punkter', 'Crank', 'COMSOL'};
76
77 legend(LH, L, 'location', 'southeast');
78 grid on
79 axis([1e-3 1e3 0 1.05])
80 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
81 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
82 xlabel('Tid [h]')
```

```

83 ylabel('Frisatt fraktion')
84 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
85 %%
86 RSS_Comsol = residualsquare(t_pyren(idx:end) ./ 3600,
87 burst + (1 - burst) * Msphereint_pyren(idx:end),
88 x2data_pyren, y2data_pyren);
89 RSS_Crank = residualsquare(xmod1_pyren /
90 3600, ysol_pyren(xmod1_pyren, xsol_pyren)
91 , x2data_pyren, y2data_pyren);

```

## COMSOL\_DTB\_MS.

Utför COMSOLs simuleringar för pyren-dtBu MS.

```

1  clc, clear
2  D      = 4.7441e-6;
3  K      = 1/89.27;
4  mu     = 0.61714;
5  sigma  = 0.58819;
6  rkvot  = 8.5475;
7  burst  = 0.0149;
8
9  [t, Msphereint] = capsule_comsol(D, K, mu, sigma, rkvot);
10
11 MS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
12 M_DTB      = 0.64316;
13 % sphere radius      (mu from size distribution)
14 S_DTB      = 0.61066;
15 % radius deviation (sigma from size distribution)
16 x1_DTB     = 0.28028;
17 % lower limit (x1 size distribution)      (um)
18 x2_DTB     = 5.8458;
19 % upper limit (x2 size distribution)      (um)
20 Vsphere_DTB = 0.05384615;
21 % volume of spheres      (ml)
22 Vsink_DTB   = 30.18 + 3.5 - Vsphere_DTB;
23 % volume of surroundings      (ml)
24
25 sheet_DTB   = "MS_DTB";
26 x1range_DTB = "C7:C19";
27 y1range_DTB = "H7:H19";
28 x2range_DTB = "C7:C19";
29 y2range_DTB = "H7:H19";
30
31 [x1data_DTB, x2data_DTB, y1data_DTB, y2data_DTB, xmod1_DTB,
32 xmod2_DTB, xmod3_DTB, ysol_DTB, xsol_DTB] =

```

```

33 diffusionsanpassning(M_DTB,S_DTB,x1_DTB,x2_DTB,
34 Vsphere_DTB,Vsink_DTB,sheet_DTB,x1range_DTB,
35 x2range_DTB,y1range_DTB,y2range_DTB,MS);
36 %%
37 t2 = t./3600;
38 idx = find(abs(t2 - 10(-2)) <= 1.5 * 10(-3));
39 x = linspace(0,t2(idx));
40 y = (burst+(1-burst)*Msphereint(idx))/(t2(idx)).*x;
41
42 %%
43 figure(6);
44 semilogx(t(idx:end)./3600,burst+(1-burst)
45 *Msphereint(idx:end),'color',[1 0 1]), hold on;
46 semilogx(x,y,'m--')
47
48 semilogx(x1data_DTB/3600,y1data_DTB,'s','color',[0 0 1],
49 'markerfacecolor',[0 0 1],'markersize',4), hold on
50 semilogx(xmod1_DTB/3600,ysol_DTB(xmod1_DTB,xsol_DTB),
51 'color',[0 0 1]); hold on
52 semilogx(xmod2_DTB/3600,ysol_DTB(xmod2_DTB,xsol_DTB),
53 '--','color',[0 0 1])
54 semilogx(xmod3_DTB/3600,ysol_DTB(xmod3_DTB,xsol_DTB),
55 '--','color',[0 0 1])
56 semilogx(x2data_DTB,y2data_DTB,'s','color',[0 0 1],
57 'markersize',4,'LineWidth',0.7)
58
59 LH(1) = plot(nan, nan, 's','color',[0 0 1],
60 'MarkerFaceColor',[0 0 1],'markersize',4);
61 LH(2) = plot(nan, nan, '-', 'color',[0 0 1]);
62 LH(3) = plot(nan, nan, '-', 'color',[1 0 1]);
63 L      = {'Experimentella punkter','Crank','COMSOL'};
64
65 legend(LH, L, 'location','southeast');
66 grid on
67 axis([1e-3 1e3 0 1.05])
68 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
69 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
70 xlabel('Tid [h]')
71 ylabel('Frisatt fraktion')
72 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
73 %%
74 RSS_Comsol = residualsquare(t(idx:end)./3600,
75 burst+(1-burst)*Msphereint(idx:end),x2data_DTB,
76 y2data_DTB);
77 RSS_Crank  = residualsquare(xmod1_DTB/
78 3600,ysol_DTB(xmod1_DTB,xsol_DTB),x2data_DTB,y2data_DTB);

```

**COMSOL\_PCA.m**

Utför COMSOLs simuleringar för pyren-COOH CS.

```

1 %%coreshell PCA
2 clc,clear
3 D_PCA      = 4.7975E-05;
4 K1_PCA     = 1/0.0068;
5 K2_PCA     = 1/46.83;
6 mu_PCA    = 1.198;
7 sigma_PCA  = 0.50035;
8 rkvt_PCA  = 7.8519;
9 burst_PCA  = 0.1;
10
11 [t,Msphereint]=coreshell_comsol(D_PCA,K1_PCA,K2_PCA,
12 mu_PCA,sigma_PCA,rkvt_PCA);
13
14 CS='CS'; % Betyder att det finns burst
15 M_PCA     = 1.198;
16 % sphere radius      (mu from size distribution)
17 S_PCA     = 0.50035;
18 % radius deviation (sigma from size distribution)
19 x1_PCA    = 0.74074;
20 % lower limit (x1 size distribution)      (um)
21 x2_PCA    = 8.7888;
22 % upper limit (x2 size distribution)      (um)
23 Vsphere_PCA = 0.0697;
24 % volume of spheres      (ml)
25 Vsink_PCA   = 30.31+3.5-Vsphere_PCA;
26 % volume of surroundings      (ml)
27
28 sheet_PCA   = "CS_PCA";
29 x1range_PCA = "C7:C16";
30 y1range_PCA = "H7:H16";
31 x2range_PCA = "C7:C16";
32 y2range_PCA = "H7:H16";
33
34 [x1data_PCA,x2data_PCA,y1data_PCA,y2data_PCA,xmod1_PCA,
35 xmod2_PCA,xmod3_PCA,ysol_PCA,xsol_PCA] =
36 diffusionsanpassning(M_PCA,S_PCA,x1_PCA,x2_PCA,
37 Vsphere_PCA,Vsink_PCA,sheet_PCA,x1range_PCA,x2range_PCA,
38 y1range_PCA,y2range_PCA,CS);
39 %%
40 t2 = t./3600;
41 idx = find(abs(t2 - 10^(-2)) <= 1.5 * 10^(-3));
42 x = linspace(0,t2(idx));
43 y = (burst_PCA+(1-burst_PCA)*Msphereint(idx))/

```

```
44 (t2(idx)).*x;
45 %%
46 figure(2);
47 semilogx(t(idx:end)./3600,burst_PCA+(1-burst_PCA)*
48 Msphereint(idx:end),'color',[1 0 1]), hold on;
49 semilogx(x,y,'m--')
50
51 semilogx(x1data_PCA/3600,y1data_PCA,'o','color',[1 0 0],
52 'MarkerFaceColor',[1 0 0],'markersize',4), hold on
53
54 semilogx(xmod1_PCA/3600,ysol_PCA(xmod1_PCA,xsol_PCA),
55 'color',[1 0 0]); hold on
56 semilogx(xmod2_PCA/3600,ysol_PCA(xmod2_PCA,xsol_PCA),
57 '--','color',[1 0 0])
58 semilogx(xmod3_PCA/3600,ysol_PCA(xmod3_PCA,xsol_PCA),
59 '--','color',[1 0 0])
60 semilogx(x2data_PCA,y2data_PCA,'o','color',[1 0 0],
61 'markersize',4,'LineWidth',0.7);
62
63 LH(1) = plot(nan, nan, 'o','color',[1 0 0],
64 'MarkerFaceColor',[1 0 0],'markersize',4);
65 LH(2) = plot(nan, nan, '-', 'color',[1 0 0]);
66 LH(3) = plot(nan, nan, '-', 'color',[1 0 1]);
67 L      = {'Experimentella punkter','Crank','COMSOL'};
68
69 legend(LH, L, 'location','southeast');
70 grid on
71 axis([1e-3 1e3 0 1])
72 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
73 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
74 xlabel('Tid [h]')
75 ylabel('Frisatt fraktion')
76 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
77 %%
78 RSS_comsol = residualsquare(t(idx:end)./3600,
79 burst_PCA+(1-burst_PCA)*Msphereint(idx:end),
80 x2data_PCA,y2data_PCA);
81 RSS_crank  = residualsquare(xmod1_PCA/3600,
82 ysol_PCA(xmod1_PCA,xsol_PCA), x2data_PCA,y2data_PCA);
```

**COMSOL\_pyren.m**

Utför COMSOLs simuleringar för pyren CS.

```
1 %%coreshell pyren
2 clc,clear
3 D_pyren      = 4.2809E-05;
4 K1_pyren     = 1/1.4061;
5 K2_pyren     = 1/163;
6 mu_pyren     = 0.12409;
7 sigma_pyren  = 0.51942;
8 rkvtot_pyren = 7.9182;
9 burst        = 0.15;
10
11 [t_pyren, Msphereint_pyren]=coreshell_comsol(
12 D_pyren, K1_pyren, K2_pyren, mu_pyren,
13 sigma_pyren, rkvtot_pyren);
14
15 CS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
16 M_pyren      = 0.12409;
17 % sphere radius      (mu from size distribution)
18 S_pyren      = 0.51942;
19 % radius deviation (sigma from size distribution)
20 x1_pyren     = 0.24024;
21 % lower limit (x1 size distribution)      (um)
22 x2_pyren     = 3.0831;
23 % upper limit (x2 size distribution)      (um)
24 Vsphere_pyren = 0.0670;
25 % volume of spheres      (ml)
26 Vsink_pyren   = 29.83+3.5-Vsphere_pyren;
27 % volume of surroundings      (ml)
28
29 sheet_pyren   = "CS_Pyren";
30 x1range_pyren = "C7:C17";
31 y1range_pyren = "H7:H17";
32 x2range_pyren = "C7:C17";
33 y2range_pyren = "H7:H17";
34
35 [x1data_pyren, x2data_pyren, y1data_pyren, y2data_pyren,
36 xmod1_pyren, xmod2_pyren, xmod3_pyren, ysol_pyren,
37 xsol_pyren] = diffusionsanpassning(M_pyren,
38 S_pyren, x1_pyren,
39 x2_pyren, Vsphere_pyren, Vsink_pyren, sheet_pyren,
40 x1range_pyren, x2range_pyren, y1range_pyren,
41 y2range_pyren, CS);
42 %%
43 t = t_pyren./3600;
```

```
44 idx = find(abs(t - 10(-2)) <= 1.5 * 10(-3));
45 x = linspace(0,t(idx));
46 y = (burst+(1-burst)*Msphereint_pyren(idx))/(t(idx)).*x;
47 %%
48 figure(1);
49 semilogx(t_pyren(idx:end)./3600,burst+(1-burst)*
50 Msphereint_pyren(idx:end),'color',[1 0 1]), hold on;
51 semilogx(x,y,'m--')
52
53 semilogx(x1data_pyren/3600,y1data_pyren,'>',
54 'color',[0.1725 0.4823 0.1569],
55 'MarkerFaceColor',[0.1725 0.4823 0.1569],'markersize',4)
56 semilogx(xmod1_pyren/3600,ysol_pyren
57 (xmod1_pyren,xsol_pyren),
58 'color',[0.1725 0.4823 0.1569]);
59 hold on
60 semilogx(xmod2_pyren/3600,ysol_pyren
61 (xmod2_pyren,xsol_pyren),
62 '--','color',[0.1725 0.4823 0.1569])
63 semilogx(xmod3_pyren/3600,ysol_pyren
64 (xmod3_pyren,xsol_pyren),
65 '--','color',[0.1725 0.4823 0.1569])
66
67 semilogx(x2data_pyren,y2data_pyren,'>','color',
68 [0.1725 0.4823 0.1569],'markersize',4,'LineWidth',0.7)
69
70 LH(1) = plot(nan, nan, '>','color',[0.1725 0.4823 0.1569],
71 'MarkerFaceColor',[0.1725 0.4823 0.1569],'markersize',4);
72 LH(2) = plot(nan, nan, '-', 'color',
73 [0.1725 0.4823 0.1569]);
74 LH(3) = plot(nan, nan, '-', 'color',[1 0 1]);
75 L      = {'Experimentella punkter','Crank','COMSOL'};
76
77 legend(LH, L, 'location','southeast');
78 grid on
79 axis([1e-3 1e3 0 1])
80 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
81 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
82 xlabel('Tid [h]')
83 ylabel('Frisatt fraktion')
84 set(gca, 'FontName','Times','FontSize',11)
85 %%
86 RSS_comsol = residualsquare(t_pyren(idx:end)./3600,
87 burst+(1-burst)*Msphereint_pyren(idx:end),
88 x2data_pyren,y2data_pyren);
89 RSS_crank  = residualsquare(xmod1_pyren/3600,
```

```
90 | ysol_pyren(xmod1_pyren , xsol_pyren) ,  
91 | x2data_pyren , y2data_pyren );
```

## COMSOL\_DTB.m

Utför COMSOLs simuleringar för pyren-dtBu CS.

```
1 | %%coreshell DTB  
2 | clc , clear  
3 | D_DTB      = 4.7441e-6;  
4 | K1_DTB     = 1/3.3575;  
5 | K2_DTB     = 1/89.27;  
6 | mu_DTB    = 0.10801;  
7 | sigma_DTB = 0.51894;  
8 | rkvtot_DTB = 8.056;  
9 | burst     = 0.06;  
10 |  
11 | [t, Msphereint] = coreshell_comsol(D_DTB, K1_DTB ,  
12 | K2_DTB, mu_DTB, sigma_DTB, rkvtot_DTB);  
13 |  
14 | CS = 'CS'; % Betyder att det finns burst  
15 | M_DTB      = 0.10801;  
16 | % sphere radius      (mu from size distribution)  
17 | S_DTB      = 0.51894;  
18 | % radius deviation (sigma from size distribution)  
19 | x1_DTB     = 0.22022;  
20 | % lower limit (x1 size distribution)      (um)  
21 | x2_DTB     = 3.043;  
22 | % upper limit (x2 size distribution)      (um)  
23 | Vsphere_DTB = 0.0642;  
24 | % volume of spheres      (ml)  
25 | Vsink_DTB   = 30.13+3.5-Vsphere_DTB;  
26 | % volume of surroundings      (ml)  
27 |  
28 | sheet_DTB  = "CS_DTB";  
29 | x1range_DTB = "C7:C17";  
30 | y1range_DTB = "H7:H17";  
31 | x2range_DTB = "C7:C17";  
32 | y2range_DTB = "H7:H17";  
33 |  
34 | [x1data_DTB, x2data_DTB, y1data_DTB, y2data_DTB ,  
35 | xmod1_DTB, xmod2_DTB, xmod3_DTB, ysol_DTB, xsol_DTB] =  
36 | diffusionsanpassning(M_DTB, S_DTB, x1_DTB, x2_DTB ,  
37 | Vsphere_DTB, Vsink_DTB, sheet_DTB ,  
38 | x1range_DTB, x2range_DTB ,  
39 | y1range_DTB, y2range_DTB, CS);
```

```

40 %%
41 t2 = t./3600;
42 idx = find(abs(t2 - 10(-2)) <= 1.5 * 10(-3));
43 x = linspace(0,t2(idx));
44 y = (burst+(1-burst)*Msphereint(idx))/(t2(idx)).*x;
45 %%
46 figure(3);
47 semilogx(t(idx:end)./3600,burst+(1-burst)
48 *Msphereint(idx:end),'color',[1 0 1]); hold on
49 semilogx(x,y,'m--')
50 semilogx(x1data_DTB/3600,y1data_DTB,'s','color',[0 0 1],
51 'markerfacecolor',[0 0 1],'markersize',4);
52
53 semilogx(xmod1_DTB/3600,ysol_DTB(xmod1_DTB,xsol_DTB),
54 'color',[0 0 1]); hold on
55 semilogx(xmod2_DTB/3600,ysol_DTB(xmod2_DTB,xsol_DTB),
56 '--','color',[0 0 1])
57 semilogx(xmod3_DTB/3600,ysol_DTB(xmod3_DTB,xsol_DTB),
58 '--','color',[0 0 1])
59
60 semilogx(x2data_DTB,y2data_DTB,'s','color',[0 0 1],
61 'markersize',4,'LineWidth',0.7)
62
63 LH(1) = plot(nan, nan, 's','color',[0 0 1],
64 'MarkerFaceColor',[0 0 1],'markersize',4);
65 LH(2) = plot(nan, nan, '-', 'color',[0 0 1]);
66 LH(3) = plot(nan, nan, '-', 'color',[1 0 1]);
67 L      = {'Experimentella punkter','Crank','COMSOL'};
68
69 legend(LH, L, 'location','southeast');
70
71 grid on
72 axis([1e-3 1e3 0 1])
73 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
74 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
75 xlabel('Tid [h]')
76 ylabel('Frisatt fraktion')
77 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
78 %%
79 RSS_comsol = residualsquare(t(idx:end)./3600,
80 burst+(1-burst)*Msphereint(idx:end),
81 x2data_DTB,y2data_DTB);
82 RSS_crank  = residualsquare(xmod1_DTB/3600
83 ,ysol_DTB(xmod1_DTB,xsol_DTB), x2data_DTB,y2data_DTB);

```

## COMSOL\_PCA\_K0.m

Utför COMSOLs simuleringar för pyren-COOH då  $K_{op}$  sätts till ett värde nära noll.

```

1 %%coreshell PCA
2 clc,clear
3 D_PCA      = 4.7975E-05;
4 K1_PCA     = 1/0.00000001;
5 K2_PCA     = 1/46.83;
6 mu_PCA    = 1.198;
7 sigma_PCA  = 0.50035;
8 rkvot_PCA  = 7.8519;
9 burst_PCA  = 0.1;
10
11 [t,Msphereint]=coreshell_comsol(D_PCA,K1_PCA,K2_PCA,
12 mu_PCA,sigma_PCA,rkvot_PCA);
13 CS='CS'; % Betyder att det finns burst
14 M_PCA      = 1.198;
15 % sphere radius      (mu from size distribution)
16 S_PCA      = 0.50035;
17 % radius deviation (sigma from size distribution)
18 x1_PCA     = 0.74074;
19 % lower limit (x1 size distribution)      (um)
20 x2_PCA     = 8.7888;
21 % upper limit (x2 size distribution)      (um)
22 Vsphere_PCA = 0.0697;
23 % volume of spheres      (ml)
24 Vsink_PCA   = 30.31+3.5-Vsphere_PCA;
25 % volume of surroundings      (ml)
26
27 sheet_PCA   = "CS_PCA";
28 x1range_PCA = "C7:C16";
29 y1range_PCA = "H7:H16";
30 x2range_PCA = "C7:C16";
31 y2range_PCA = "H7:H16";
32
33 [x1data_PCA,x2data_PCA,y1data_PCA,y2data_PCA,xmod1_PCA,
34 xmod2_PCA,xmod3_PCA,ysol_PCA,xsol_PCA] =
35 diffusionsanpassning(M_PCA,S_PCA,x1_PCA,x2_PCA,
36 Vsphere_PCA,Vsink_PCA,sheet_PCA,x1range_PCA,
37 x2range_PCA,y1range_PCA,y2range_PCA,CS);
38 %%
39 t2 = t./3600;
40 idx = find(abs(t2 - 10^(-2)) <= 1.5 * 10^(-3));
41 x = linspace(0,t2(idx));
42 y = (burst_PCA+(1-burst_PCA)*Msphereint(idx))/
43 (t2(idx)).*x;

```

```

44 %%
45 figure(9);
46 semilogx(t(idx:end)./3600,burst_PCA+(1-burst_PCA)
47 *Msphereint(idx:end),'color',[1 0 1]), hold on;
48 semilogx(x,y,'m--')
49
50 semilogx(x1data_PCA/3600,y1data_PCA,'o','color',[1 0 0],
51 'MarkerFaceColor',[1 0 0],'markersize',4), hold on
52
53 semilogx(xmod1_PCA/3600,ysol_PCA(xmod1_PCA,xsol_PCA),
54 'color',[1 0 0]); hold on
55 semilogx(xmod2_PCA/3600,ysol_PCA(xmod2_PCA,xsol_PCA),
56 '--','color',[1 0 0])
57 semilogx(xmod3_PCA/3600,ysol_PCA(xmod3_PCA,xsol_PCA),
58 '--','color',[1 0 0])
59 semilogx(x2data_PCA,y2data_PCA,'o','color',[1 0 0],
60 'markersize',4,'LineWidth',0.7);
61
62 grid on
63 axis([1e-3 1e3 0 1])
64 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
65 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
66 xlabel('Tid [h]')
67 ylabel('Frisatt fraktion')
68 set(gca,'FontName','Times','FontSize',11)
69 %%
70 RSS_comsol = residualsquare(t(idx:end)./3600,
71 burst_PCA+(1-burst_PCA)*Msphereint(idx:end),
72 x2data_PCA,y2data_PCA);
73 RSS_crank = residualsquare(xmod1_PCA/3600,
74 ysol_PCA(xmod1_PCA,xsol_PCA),
75 x2data_PCA,y2data_PCA);

```

## COMSOL\_pyren\_K0.m

Utför COMSOLs simuleringar för pyren då  $K_{op}$  sätts till ett värde nära noll.

```

1 %%coreshell pyren
2 clc,clear
3 D_pyren = 4.2809E-05;
4 K1_pyren = 1/0.000001;
5 K2_pyren = 1/163;
6 mu_pyren = 0.12409;
7 sigma_pyren = 0.51942;
8 rkvot_pyren = 7.9182;
9 burst = 0.15;

```

```

10
11 [t_pyren, Msphereint_pyren]=coreshell_comsol(D_pyren,
12 K1_pyren, K2_pyren, mu_pyren, sigma_pyren, rkvt_pyren);
13
14 CS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
15
16 M_pyren      = 0.12409;
17 % sphere radius      (mu from size distribution)
18 S_pyren      = 0.51942;
19 % radius deviation (sigma from size distribution)
20 x1_pyren     = 0.24024;
21 % lower limit (x1 size distribution)      (um)
22 x2_pyren     = 3.0831;
23 % upper limit (x2 size distribution)      (um)
24 Vsphere_pyren = 0.0670;
25 % volume of spheres      (ml)
26 Vsink_pyren   = 29.83+3.5-Vsphere_pyren;
27 % volume of surroundings      (ml)
28
29 sheet_pyren   = "CS_Pyren";
30 x1range_pyren = "C7:C17";
31 y1range_pyren = "H7:H17";
32 x2range_pyren = "C7:C17";
33 y2range_pyren = "H7:H17";
34
35 [x1data_pyren, x2data_pyren, y1data_pyren, y2data_pyren,
36 xmod1_pyren, xmod2_pyren, xmod3_pyren, ysol_pyren
37 , xsol_pyren] = diffusionsanpassning(M_pyren, S_pyren
38 , x1_pyren, x2_pyren, Vsphere_pyren, Vsink_pyren,
39 sheet_pyren, x1range_pyren, x2range_pyren,
40 y1range_pyren, y2range_pyren, CS);
41 %%
42 t = t_pyren./3600;
43 idx = find(abs(t - 10^(-2)) <= 1.5 * 10^(-3));
44 x = linspace(0, t(idx));
45 y = (burst+(1-burst)*Msphereint_pyren(idx))/(t(idx)).*x;
46 %%
47 figure(7);
48 semilogx(t_pyren(idx:end)./3600, burst+(1-burst)
49 *Msphereint_pyren(idx:end), 'color', [1 0 1]), hold on;
50 semilogx(x, y, 'm--')
51 semilogx(x1data_pyren/3600, y1data_pyren, '>',
52 'color', [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
53 [0.1725 0.4823 0.1569], 'markersize', 4), hold on
54
55 semilogx(xmod1_pyren/3600, ysol_pyren(xmod1_pyren,

```

```

56 xsol_pyren), 'color', [0.1725 0.4823 0.1569]); hold on
57 semilogx(xmod2_pyren/3600, ysol_pyren(xmod2_pyren,
58 xsol_pyren), '--', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
59 semilogx(xmod3_pyren/3600, ysol_pyren(xmod3_pyren,
60 xsol_pyren),
61 '--', 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
62 semilogx(x2data_pyren, y2data_pyren, '>', 'color',
63 [0.1725 0.4823 0.1569], 'markersize', 4, 'LineWidth', 0.7)
64 grid on
65 axis([1e-3 1e3 0 1])
66 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])
67 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
68 xlabel('Tid [h]')
69 ylabel('Frisatt fraktion')
70 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
71 %%
72 RSS_comsol = residualsquare(t_pyren(idx:end)./3600,
73 burst+(1-burst)*Msphereint_pyren(idx:end),
74 x2data_pyren, y2data_pyren);
75 RSS_crank = residualsquare(xmod1_pyren/3600,
76 ysol_pyren(xmod1_pyren, xsol_pyren),
77 x2data_pyren, y2data_pyren);

```

## COMSOL\_DTB\_K0.m

Utför COMSOLs simuleringar för pyren-dtBu då  $K_{op}$  sätts till ett värde nära noll.

```

1 %%coreshell DTB
2 clc,clear,
3 D_DTB = 4.7441e-6;
4 K1_DTB = 1/0.000001;
5 K2_DTB = 1/89.27;
6 mu_DTB = 0.10801;
7 sigma_DTB = 0.51894;
8 rkvot_DTB = 8.056;
9 burst = 0.06;
10
11 [t,Msphereint] = coreshell_comsol(D_DTB,K1_DTB,K2_DTB,
12 mu_DTB,sigma_DTB,rkvot_DTB);
13 CS = 'CS'; % Betyder att det finns burst
14 M_DTB = 0.10801;
15 % sphere radius (mu from size distribution)
16 S_DTB = 0.51894;
17 % radius deviation (sigma from size distribution)
18 x1_DTB = 0.22022;
19 % lower limit (x1 size distribution) (um)

```

```

20 x2_DTB      = 3.043;
21 % upper limit (x2 size distribution)    (um)
22 Vsphere_DTB = 0.0642;
23 % volume of spheres                      (ml)
24 Vsink_DTB   = 30.13+3.5-Vsphere_DTB;
25 % volume of surroundings                (ml)
26
27 sheet_DTB   = "CS_DTB";
28 x1range_DTB = "C7:C17";
29 y1range_DTB = "H7:H17";
30 x2range_DTB = "C7:C17";
31 y2range_DTB = "H7:H17";
32
33 [x1data_DTB,x2data_DTB,y1data_DTB,y2data_DTB,xmod1_DTB,
34 xmod2_DTB,xmod3_DTB,ysol_DTB,xsol_DTB] =
35 diffusionsanpassning(M_DTB,S_DTB,x1_DTB,x2_DTB,
36 Vsphere_DTB,Vsink_DTB,sheet_DTB,x1range_DTB,x2range_DTB,
37 y1range_DTB,y2range_DTB,CS);
38 %%
39
40 t2 = t./3600;
41 idx = find(abs(t2 - 10(-2)) <= 1.5 * 10(-3));
42 x = linspace(0,t2(idx));
43 y = (burst+(1-burst)*Msphereint(idx))/(t2(idx)).*x;
44 %%
45 figure(8);
46 semilogx(t(idx:end)./3600,burst+(1-burst)
47 *Msphereint(idx:end),'color',[1 0 1]);
48 hold on
49 semilogx(x,y,'m--')
50 semilogx(x1data_DTB/3600,y1data_DTB,'s',
51 'color',[0 0 1],'markerfacecolor',
52 [0 0 1],'markersize',4);
53
54 semilogx(xmod1_DTB/3600,ysol_DTB(xmod1_DTB,xsol_DTB),
55 'color',[0 0 1]); hold on
56 semilogx(xmod2_DTB/3600,ysol_DTB(xmod2_DTB,xsol_DTB),
57 '--','color',[0 0 1])
58 semilogx(xmod3_DTB/3600,ysol_DTB(xmod3_DTB,xsol_DTB),
59 '--','color',[0 0 1])
60
61 semilogx(x2data_DTB,y2data_DTB,'s','color',
62 [0 0 1],'markersize',4,'LineWidth',0.7)
63 grid on
64 axis([1e-3 1e3 0 1])
65 yticks([0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1])

```

```

66 xticks([1e-3 1e-2 1e-1 1 1e1 1e2 1e3])
67 xlabel('Tid [h]')
68 ylabel('Frisatt fraktion')
69 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
70 %%
71 RSS_comsol = residualsquare(t(idx:end)./3600,
72 burst+(1-burst)*Msphereint(idx:end),
73 x2data_DTB, y2data_DTB);
74 RSS_crank = residualsquare(xmod1_DTB/3600, ysol_DTB
75 (xmod1_DTB, xsol_DTB), x2data_DTB, y2data_DTB);

```

## Kalibreringskurva\_EtOH.m

Beräknar en linjär regression från given mätdata.

```

1  clc, clear
2  % ----- Pyren -----
3  pyren = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
4  Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning", "Sheet",
5  "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "BE7:BF16");
6
7  c_pyren = polyfitZero(pyren(:,1), pyren(:,2), 1);
8
9  x = linspace(0,10);
10 f_pyren = @(x) c_pyren(1) .* x + c_pyren(2);
11
12 disp('----- Pyren -----');
13 disp(['Lutning: ', num2str(c_pyren(1))]);
14 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_pyren(2))]);
15
16 %----- DTB -----
17 DTB = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
18 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning", "Sheet",
19 "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "BF34:BG43");
20
21 c_DTB = polyfitZero(DTB(:,1), DTB(:,2), 1);
22
23 f_DTB = @(x) c_DTB(1) .* x + c_DTB(2);
24
25 disp('----- DTB -----');
26 disp(['Lutning: ', num2str(c_DTB(1))]);
27 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_DTB(2))]);
28
29 %----- PCA -----
30 PCA = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
31 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning", "Sheet",

```

```
32 "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "BE52:BF61");
33
34 c_PCA = polyfitZero(PCA(:,1), PCA(:,2), 1);
35 f_PCA = @(x) c_PCA(1) .* x + c_PCA(2);
36 disp('----- PCA -----');
37 disp(['Lutning:           ', num2str(c_PCA(1))]);
38 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_PCA(2))]);
39 %-----
40 figure(10)
41 hold on
42 plot(pyren(:,1), pyren(:,2), '>', 'color',
43 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
44 [0.1725 0.4823 0.1569])
45 plot(DTB(:,1), DTB(:,2), 's', 'color', [0 0 1],
46 'MarkerFaceColor', [0 0 1])
47 plot(PCA(:,1), PCA(:,2), 'o', 'color', [1 0 0],
48 'MarkerFaceColor', [1 0 0])
49
50 plot(x, f_pyren(x), 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
51 plot(x, f_DTB(x), 'color', [0 0 1])
52 plot(x, f_PCA(x), 'color', [1 0 0])
53
54 LH(1) = plot(nan, nan, '>-', 'color',
55 [0.1725 0.4823 0.1569],
56 'MarkerFaceColor', [0.1725 0.4823 0.1569]);
57 LH(2) = plot(nan, nan, 's-', 'color', [0 0 1],
58 'MarkerFaceColor', [0 0 1]);
59 LH(3) = plot(nan, nan, 'o-', 'color', [1 0 0],
60 'MarkerFaceColor', [1 0 0]);
61 L = {'Pyren', '2,7-di-tert-butylpyren',
62 'Pyren-1-karboxylsyra'};
63 legend(LH, L, 'location', 'southeast')
64
65 grid off
66 axis([0 6 0 1])
67 xlabel('Koncentration (mg/l)')
68 ylabel('Absorbans')
69 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
70 xticks([0 1 2 3 4 5 6])
71 yticks([0 .2 .4 .6 .8 1])
```

## Kalibreringskurva\_Aceton.m

Beräknar en linjär regression från given mätdata.

```
1  clc, clear
2  % ----- Pyren -----
3  pyren = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
4  Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Data", "Sheet",
5  "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "BU7:BV9");
6  pyren = [pyren; readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
7  Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Data", "Sheet",
8  "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "BU12:BV15")];
9
10 c_pyren = polyfitZero(pyren(:,1), pyren(:,2), 1);
11 x = linspace(0,10);
12 f_pyren = @(x) c_pyren(1) .* x + c_pyren(2);
13
14 disp('----- Pyren -----');
15 disp(['Lutning:           ', num2str(c_pyren(1))]);
16 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_pyren(2))]);
17
18 %----- DTB -----
19 DTB = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
20 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Data.xlsx", "Sheet",
21 "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "E20:F29");
22
23 c_DTB = polyfitZero(DTB(:,2), DTB(:,1), 1);
24
25 f_DTB = @(x) c_DTB(1) .* x + c_DTB(2);
26
27 disp('----- DTB -----');
28 disp(['Lutning:           ', num2str(c_DTB(1))]);
29 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_DTB(2))]);
30
31 %----- PCA -----
32 PCA = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
33 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Data", "Sheet",
34 "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "BU37:BV46");
35
36 c_PCA = polyfitZero(PCA(:,1), PCA(:,2), 1);
37
38 f_PCA = @(x) c_PCA(1) .* x + c_PCA(2);
39
40 disp('----- PCA -----');
41 disp(['Lutning:           ', num2str(c_PCA(1))]);
42 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_PCA(2))]);
43
```

```

44 figure(11)
45 hold on
46 plot(pyren(:,1), pyren(:,2), '>', 'color',
47 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
48 [0.1725 0.4823 0.1569])
49 plot(DTB(:,2), DTB(:,1), 's', 'color', [0 0 1],
50 'MarkerFaceColor', [0 0 1])
51 plot(PCA(:,1), PCA(:,2), 'o', 'color', [1 0 0],
52 'MarkerFaceColor', [1 0 0])
53
54 plot(x, f_pyren(x), 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
55 plot(x, f_DTB(x), 'color', [0 0 1])
56 plot(x, f_PCA(x), 'color', [1 0 0])
57
58 L(1) = plot(nan, nan, '>-', 'color',
59 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
60 [0.1725 0.4823 0.1569]);
61 L(2) = plot(nan, nan, 's-', 'color', [0 0 1],
62 'MarkerFaceColor', [0 0 1]);
63 L(3) = plot(nan, nan, 'o-', 'color', [1 0 0],
64 'MarkerFaceColor', [1 0 0]);
65
66 LH{1} = 'Pyren';
67 LH{2} = '2,7-di-tert-butylpyren';
68 LH{3} = 'Pyren-1-karboxylsyra';
69
70 legend( L, LH, 'location', 'southeast')
71 grid off
72 axis([0 6.5 0 1])
73 xlabel('Koncentration (mg/l)')
74 ylabel('Absorbans')
75 set(gca, 'FontName', 'Times', 'FontSize', 11)
76 xticks([0 1 2 3 4 5 6])
77 yticks([0 0.2 0.4 0.6 0.8 1])

```

## Kalibreringskurva\_Brij.m

Beräknar en linjär regression från given matdata.

```

1 clc, clear
2 % ----- Pyren -----
3 pyren = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
4 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning", "Sheet"
5 , "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "W44:X49");
6 pyren = [pyren; readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
7 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning", "Sheet",

```

```
8 "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "W51:X58");
9
10 c_pyren = polyfitZero(pyren(:,1), pyren(:,2), 1);
11 x = linspace(0,10);
12 f_pyren = @(x) c_pyren(1) .* x + c_pyren(2);
13
14 disp('----- Pyren -----');
15 disp(['Lutning:           ', num2str(c_pyren(1))]);
16 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_pyren(2))]);
17
18 %----- DTB -----
19 DTB      = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
20 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning", "Sheet",
21 "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "AR34:AS43");
22
23 c_DTB = polyfitZero(DTB(:,1), DTB(:,2), 1);
24
25 f_DTB = @(x) c_DTB(1) .* x + c_DTB(2);
26 disp('----- DTB -----');
27 disp(['Lutning:           ', num2str(c_DTB(1))]);
28 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_DTB(2))]);
29
30 %----- PCA -----
31 PCA      = readmatrix("C:\Users\mbspe\OneDrive -
32 Chalmers\VT-24 Kandidatarbete\DATA\Frisattning", "Sheet",
33 "KALIBRERINGSKURVOR", "Range", "W26:X36");
34
35 c_PCA = polyfitZero(PCA(:,1), PCA(:,2), 1);
36 f_PCA = @(x) c_PCA(1) .* x + c_PCA(2);
37
38 disp('----- PCA -----');
39 disp(['Lutning:           ', num2str(c_PCA(1))]);
40 disp(['Skarning Y-axel: ', num2str(c_PCA(2))]);
41
42 %-----
43 figure(12)
44 hold on
45 plot(pyren(:,1), pyren(:,2), '>', 'color',
46 [0.1725 0.4823 0.1569], 'MarkerFaceColor',
47 [0.1725 0.4823 0.1569])
48 plot(DTB(:,1), DTB(:,2), 's', 'color', [0 0 1],
49 'MarkerFaceColor', [0 0 1])
50 plot(PCA(:,1), PCA(:,2), 'o', 'color', [1 0 0],
51 'MarkerFaceColor', [1 0 0])
52
53 plot(x, f_pyren(x), 'color', [0.1725 0.4823 0.1569])
```

```
54 plot(x,f_DTB(x),'color',[0 0 1])
55 plot(x,f_PCA(x),'color',[1 0 0])
56
57 LH(1) = plot(nan, nan, '>-','color',
58 [0.1725 0.4823 0.1569],'MarkerFaceColor',
59 [0.1725 0.4823 0.1569]);
60 LH(2) = plot(nan, nan, 's-','color',[0 0 1],
61 'MarkerFaceColor',[0 0 1]);
62 LH(3) = plot(nan, nan, 'o-','color',[1 0 0],
63 'MarkerFaceColor',[1 0 0]);
64 L = {'Pyren','2,7-di-tert-butylpyren',
65 'Pyren-1-karboxylsyra'};
66 legend(LH, L, 'location','southeast')
67
68 axis([0 6 0 1])
69 xlabel('Koncentration (mg/l)')
70 ylabel('Absorbans')
71 set(gca, 'FontName','Times','FontSize',11)
72 xticks([0 1 2 3 4 5 6])
73 yticks([0 0.2 0.4 0.6 0.8 1])
```

INSTITUTIONEN FÖR KEMI OCH KEMITEKNIK  
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA

Göteborg, Sverige

[www.chalmers.se](http://www.chalmers.se)



**CHALMERS**