



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Marijan-Pere Marković

**DESIGN AND FABRICATION OF 3D
PRINTED MICROFLUIDIC SYSTEMS FOR
FLOW CHEMISTRY**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Prof. Domagoj Vrsaljko, PhD

Zagreb, 2024



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marijan-Pere Marković

**DIZAJN I IZRADA 3D-ISPISANIH
MIKROFLUIDNIH SUSTAVA ZA PROTOČNU
KEMIJU**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, 2024

ABSTRACT

Microfluidic systems, with their ability to precisely manipulate fluids at the microscale, have transformed fields such as flow chemistry, enabling improved reaction control, enhanced mixing efficiency, and reduced reagent and energy consumption. Despite their advantages, the fabrication of microfluidic devices has been limited by traditional methods like photolithography and soft lithography, which are expensive, time-intensive, and constrained in design complexity. This thesis investigates the potential of additive manufacturing (AM) processes, specifically stereolithography (SLA) and fused filament fabrication (FFF), to address these challenges, offering cost-effective, customizable, and scalable solutions for fabricating advanced microfluidic systems tailored for flow chemistry applications.

A systematic approach was used to optimize 3D printing parameters for both SLA and FFF processes, focusing on enhancing the mechanical, thermal, and chemical properties of printed devices. The development of functional composites, such as PETG/TiO₂/CNT and LDPE/TiO₂/CNT, resulted in materials with superior tensile strength, thermal stability, and chemical resistance. These properties are crucial for microreactors and separators operating under harsh conditions. Computational fluid dynamics (CFD) simulations guided the design and optimization of static mixers and spiral separators, demonstrating significant improvements in mixing efficiency and solid-liquid separation performance.

Innovative device designs were obtained, including static mixers with optimized geometries and microseparators with spiral channels that leverage centrifugal forces for efficient particle separation. The integration of sol-gel based optical pH sensors within microreactors represents a notable advancement in real-time reaction monitoring. These sensors, with a broad dynamic range and high reversibility, enable automated feedback control, improving reaction efficiency and scalability. Furthermore, the modularity and adaptability of 3D printing facilitated the rapid prototyping of devices, bridging the gap between laboratory-scale experiments and industrial-scale applications.

This research highlights the transformative potential of 3D printing in microfluidics by addressing critical challenges in material selection, fabrication, and functional integration. The findings demonstrate that additive manufacturing is not only a viable alternative to conventional techniques

but also a platform for advancing microfluidic technologies in flow chemistry. By enabling the fabrication of efficient, durable, and versatile devices, this work establishes a foundation for the development of next-generation microreactors, separators, and sensors that support sustainable and scalable chemical processes.

Keywords: additive manufacturing, 3D printing, microfluidics, flow chemistry, computational fluid dynamics, static mixers, pH sensors, solid-liquid separation, functional composites.

SAŽETAK

Mikrofluidni sustavi, sa svojom sposobnošću preciznog upravljanja kapljevinama na mikrorazini, transformirali su područja poput protočne kemije omogućujući poboljšano vođenje reakcija, povećanu učinkovitost miješanja te smanjenu potrošnju reagensa i energije. Unatoč njihovim prednostima, izrada mikrofluidnih uređaja bila je ograničena tradicionalnim metodama poput fotolitografije i meke litografije, koje su skupe, vremenski zahtjevne i ograničene u složenosti dizajna. Ova disertacija istražuje potencijal procesa aditivne proizvodnje (engl. *additive manufacturing*, AM), konkretno stereolitografije (engl. *stereolithography*, SLA) i proizvodnje rastaljenim filamentom (engl. *fused filament fabrication*, FFF), za rješavanje ovih izazova, nudeći troškovno učinkovita, prilagodljiva i skalabilna rješenja za izradu naprednih mikrofluidnih sustava prilagođenih za primjene u protočnoj kemiji.

Sustavni pristup korišten je za optimiranje parametara 3D-ispisa za procese SLA i FFF, s naglaskom na poboljšanje mehaničkih, toplinskih i kemijskih svojstava izrađenih uređaja. Razvoj funkcionalnih kompozita, poput PETG/TiO₂/CNT i LDPE/TiO₂/CNT, rezultirao je materijalima s poboljšanom vlačnom čvrstoćom, toplinskom stabilnošću i kemijskom otpornošću. Ova svojstva ključna su za mikroreaktore i separatore koji djeluju u zahtjevnim uvjetima. Simulacije računalne dinamike fluida (engl. *computational fluid dynamics*, CFD) usmjerile su dizajn i optimiranje statičkih miješalica i spiralnih separatora, pokazujući značajna poboljšanja u učinkovitosti miješanja i performansama odvajanja čvrstih i tekućih tvari.

Ostvareni su inovativni dizajni uređaja, uključujući statičke miješalice s optimiranim geometrijama i mikroseparatora sa spiralnim kanalima koji koriste centrifugalne sile za učinkovito odvajanje čestica. Integracija sol-gel optičkih pH senzora unutar mikroreaktora predstavlja značajan napredak u praćenju reakcija u stvarnom vremenu. Ti senzori, sa širokim dinamičkim rasponom i visokom reverzibilnošću, omogućuju automatiziranu kontrolu povratne veze, čime se poboljšava učinkovitost i skalabilnost reakcija. Nadalje, modularnost i prilagodljivost 3D-ispisa omogućili su brzo prototipiranje uređaja, premošćujući razlike između laboratorijskih eksperimenata i industrijske primjene.

Ovo istraživanje naglašava transformativni potencijal 3D-ispisa u mikrofluidici rješavanjem ključnih izazova u odabiru materijala, izradi i funkcionalnoj integraciji. Rezultati pokazuju da je

aditivna proizvodnja ne samo održiva alternativa konvencionalnim tehnikama već i platforma za napredak mikrofluidnih tehnologija u protočnoj kemiji. Omogućujući izradu učinkovitih, izdržljivih i svestranih uređaja, ovo istraživanje postavlja temelje za razvoj sljedeće generacije mikroreaktora, separatora i senzora koji podržavaju održive i skalabilne kemijske procese.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, 3D-ispis, mikrofluidni, protočna kemija, računalna dinamika fluida, statičke miješalice, pH senzori, separacija čvrstih i tekućih tvari, funkcionalni kompoziti.