



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE**

Abito cristallino

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 -UFFICIO 204b

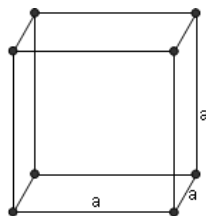
TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

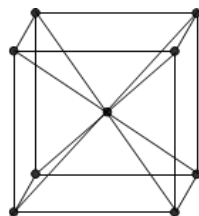
Struttura dei cristalli

I cristalli sono solidi in cui le particelle elementari occupano posizioni ordinate e periodiche. La disposizione spaziale delle particelle si definisce **lattice**. L'unità strutturale che si ripete nel lattice secondo le tre dimensioni spaziali è detta **cella elementare**.

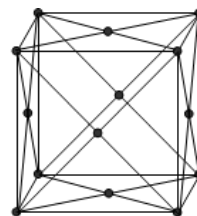
Forme possibili



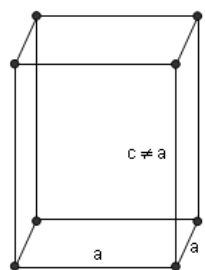
cubico semplice



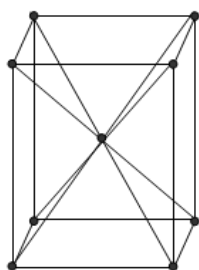
cubico corpo
centrato



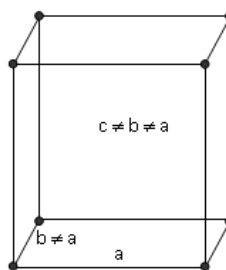
cubico facce
centrate



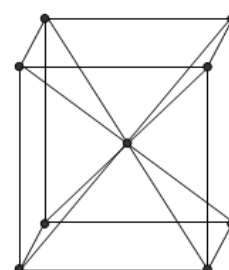
tetragonale
semplice



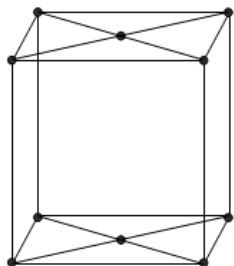
tetragonale
corpo centrato



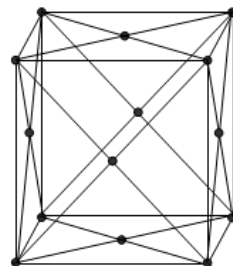
ortorombico
semplice



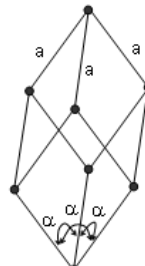
ortorombico
corpo centrato



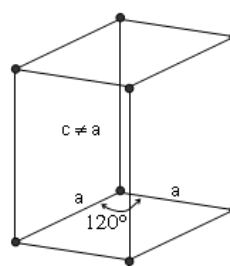
ortorombico basi
centrate



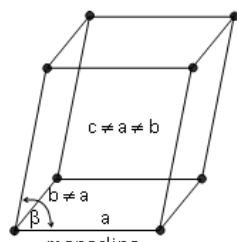
ortorombico facce
centrate



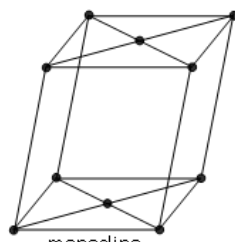
romboedrico



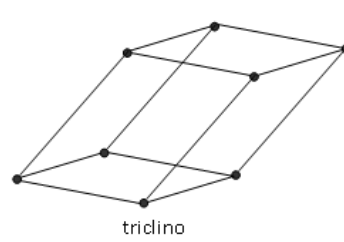
esagonale



monoclino
semplice



monoclino
facce centrate



triclino
c ≠ b ≠ a ≠ c

Misura del lattice cristallino

La tecnica di misura è la diffrazione a raggi X (XRD).

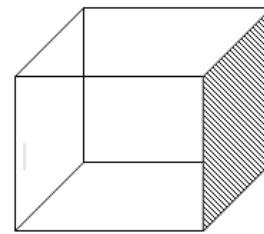
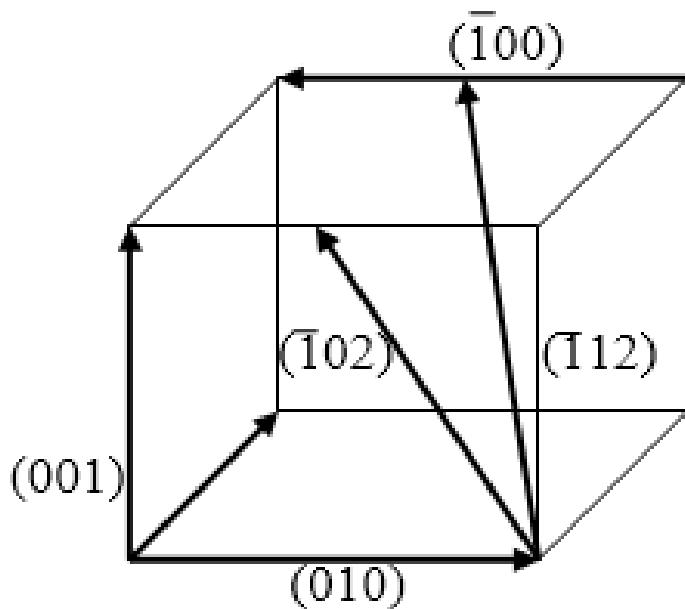
Le lunghezze d'onda dei raggi X, comprese tra 10 e 0.1 nm, sono paragonabili con le dimensioni delle distanze delle particelle nel lattice, per cui subiscono una diffrazione quando attraversano i cristalli. L'angolo di diffrazione θ dipende dalla lunghezza d'onda del raggio, λ , e dalla distanza tra le particelle, d , secondo la legge di Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

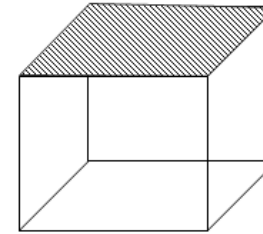
Facendo ruotare un cristallo senza difetti e misurando l'angolo di diffrazione di un raggio di lunghezza d'onda nota si possono valutare le distanze tra gli atomi nelle varie direzioni.

Indici di Miller

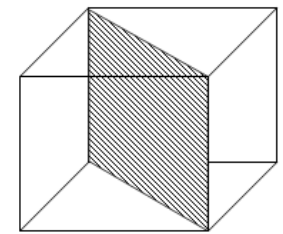
Le direzioni all'interno del lattice vengono generalmente definite utilizzando gli indici di Miller, che rappresentano la terna delle componenti che identificano una direzione in un sistema cartesiano.



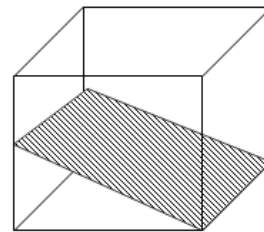
(100)



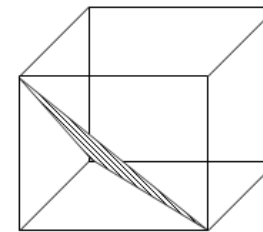
(001)



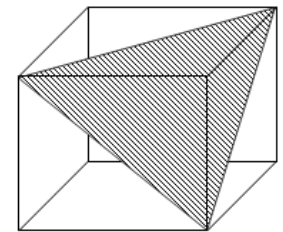
(110)



(102)

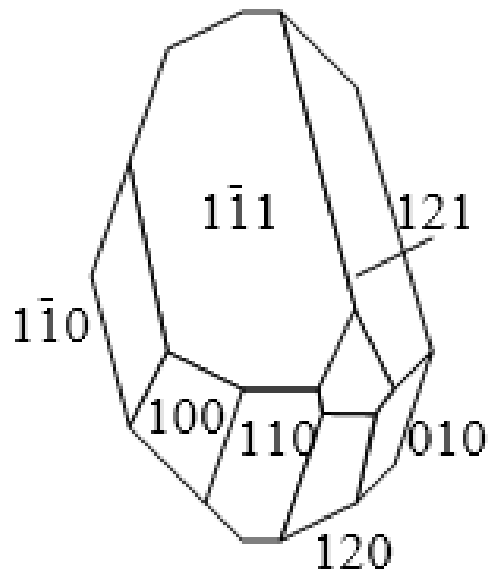


(111)

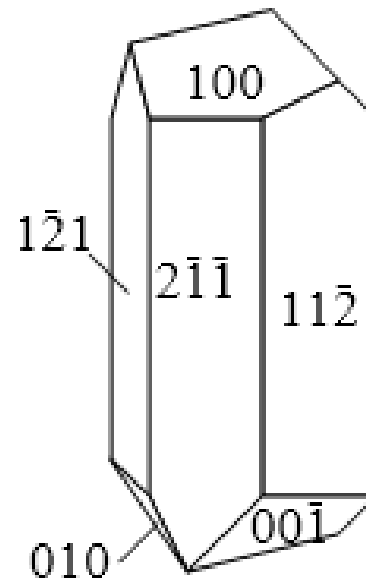


$(\bar{1}\bar{1}1)$

Indici di Miller



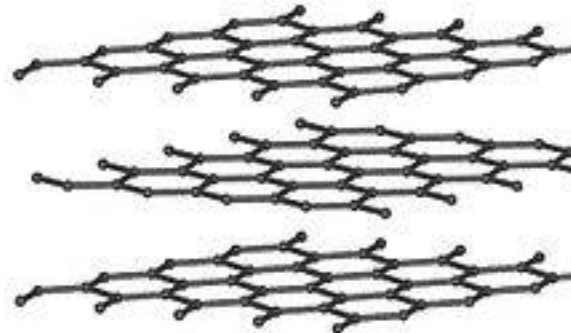
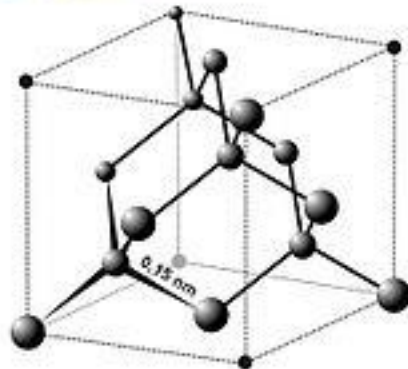
solfo di rame
(triclino)



calcite
(romboedrico)

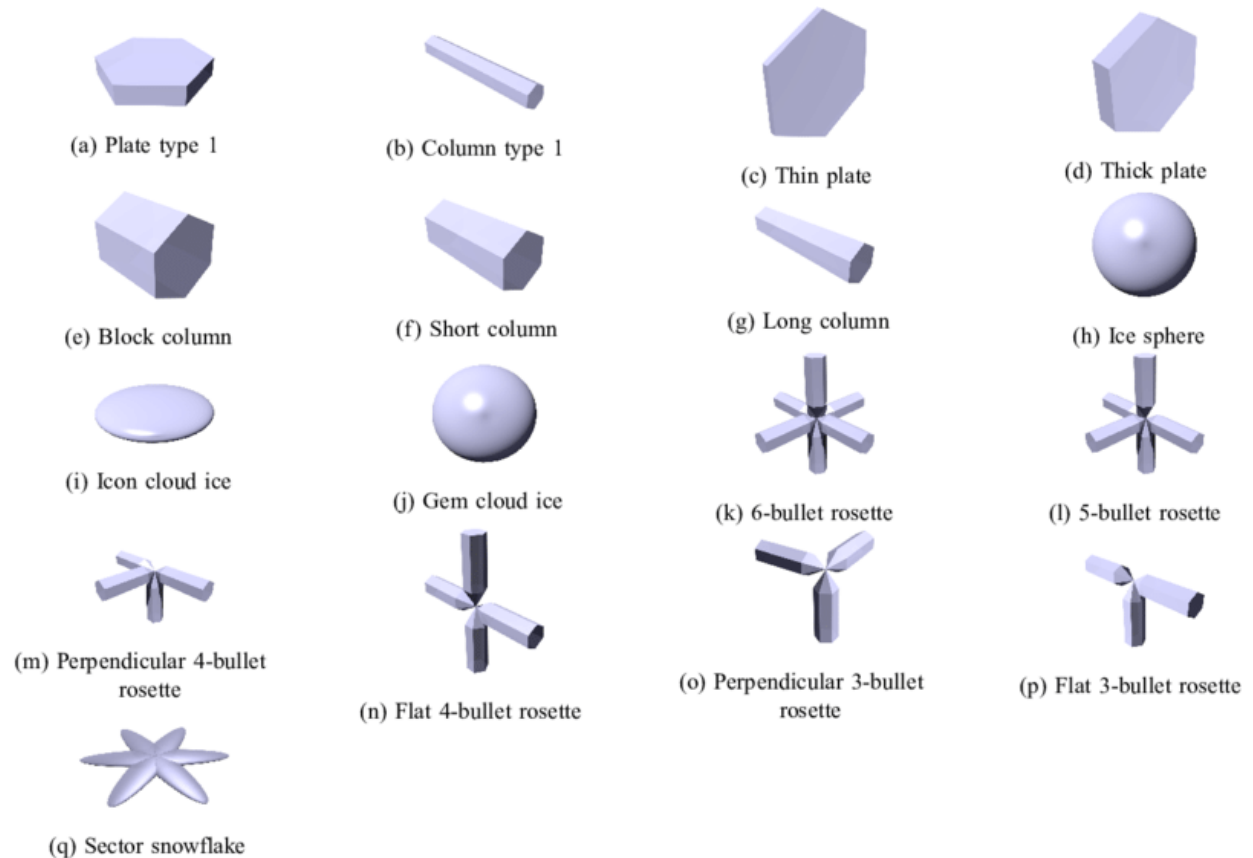
Poliformismo

Una particolare specie chimica può formare cristalli con struttura differente (fenomeno del polimorfismo). Un esempio di polimorfismo in natura è il carbonio, che può formare il diamante o la grafite.



L'abito cristallino

L'abito di un cristallo dipende sia dalla struttura del lattice, sia dalle condizioni esterne in cui avviene la cristallizzazione (pressione, temperatura, concentrazione, eventuale presenza di impurezze).



L'abito cristallino

L'abito cristallino è il prodotto della cinetica e dell'evoluzione dell'accrescimento dei cristalliti.

I parametri più influenti sono:

- La sovrasaturazione
- La temperatura

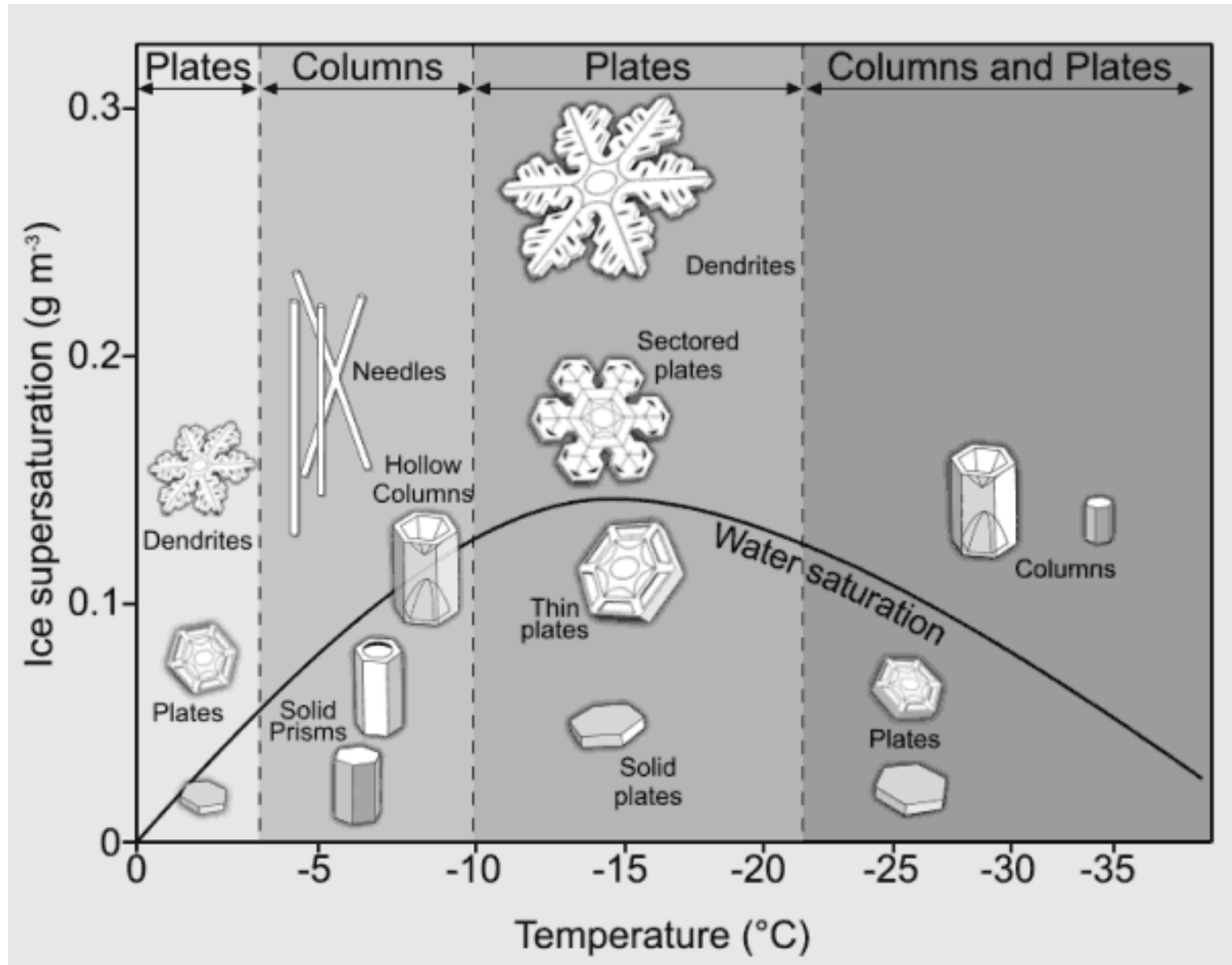
che determinano velocità e cinetica di crescita.

E' importante conoscere come si comporta il sistema per controllarne l'outcome.

A tale proposito, si misura:

- Il punto di nucleazione
- La velocità di accrescimento dei cristalli

L'abito cristallino in funzione della T

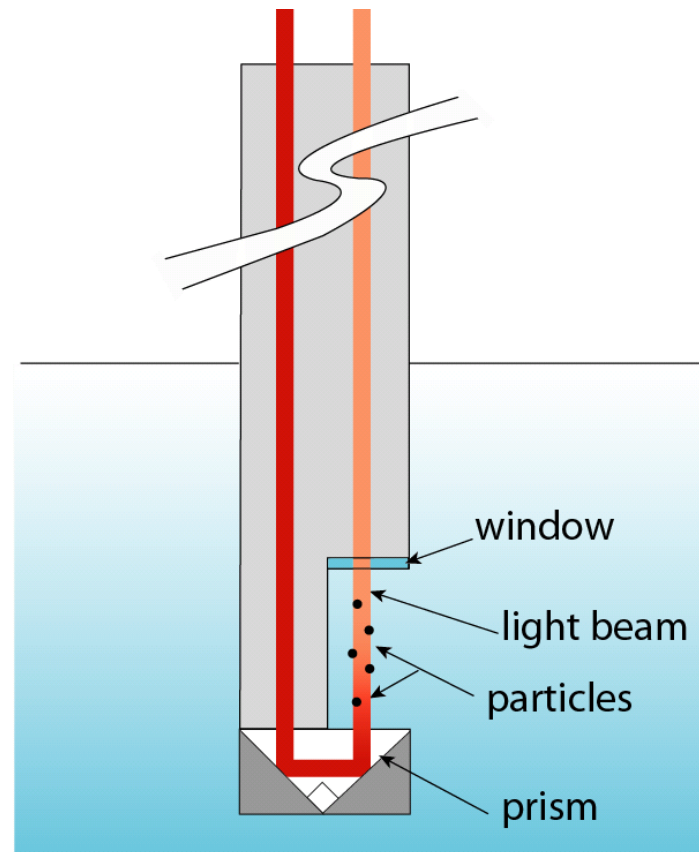
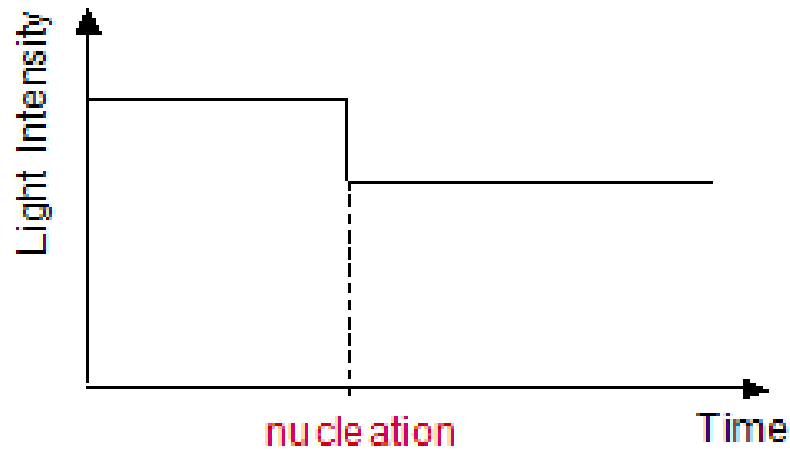


Misura del punto di nucleazione

- In laboratorio: usando reattori in vetro, l'operatore potrà vedere il punto di nucleazione (viraggio da soluzione chiara a soluzione opaca).
- In industria: strumentazione in-situ che si basano su:
 - Trasmittanza di un raggio
 - Diffusione della luce

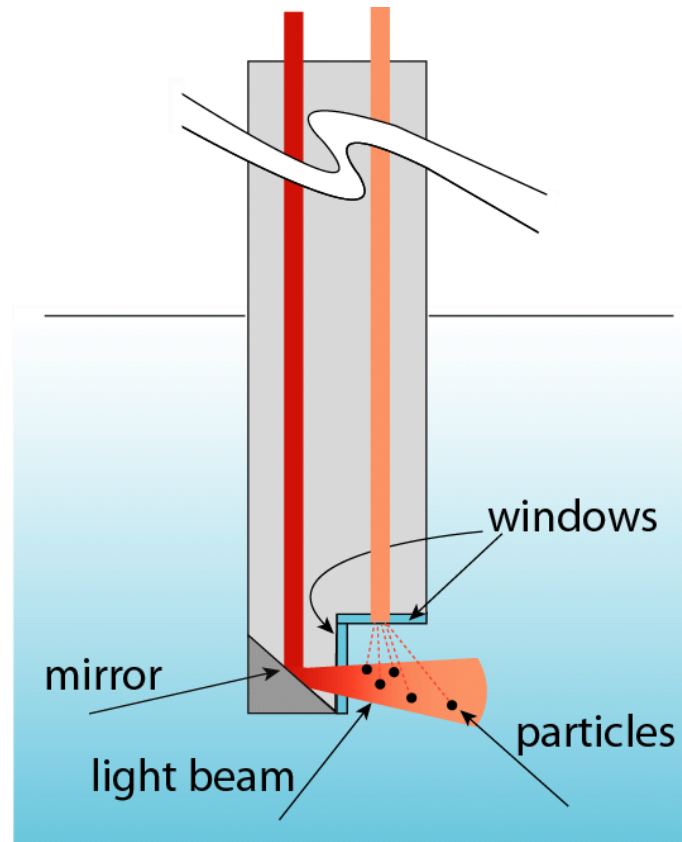
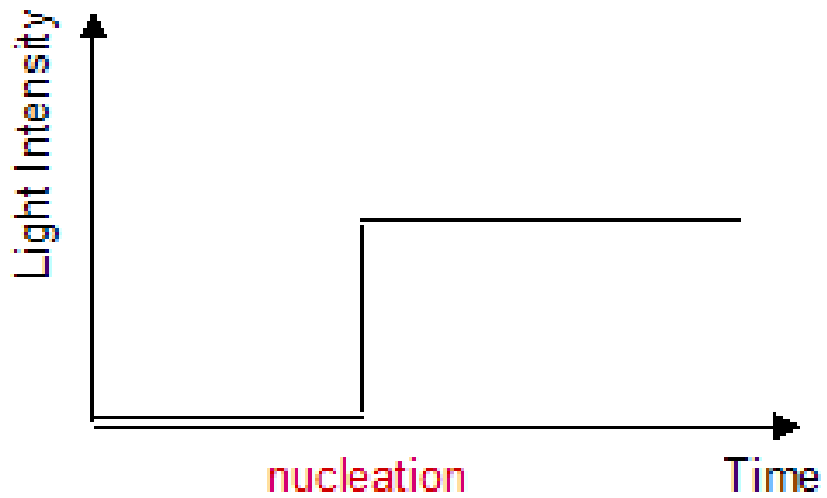
Turbidimetro

Misura l'intensità di luce trasmessa



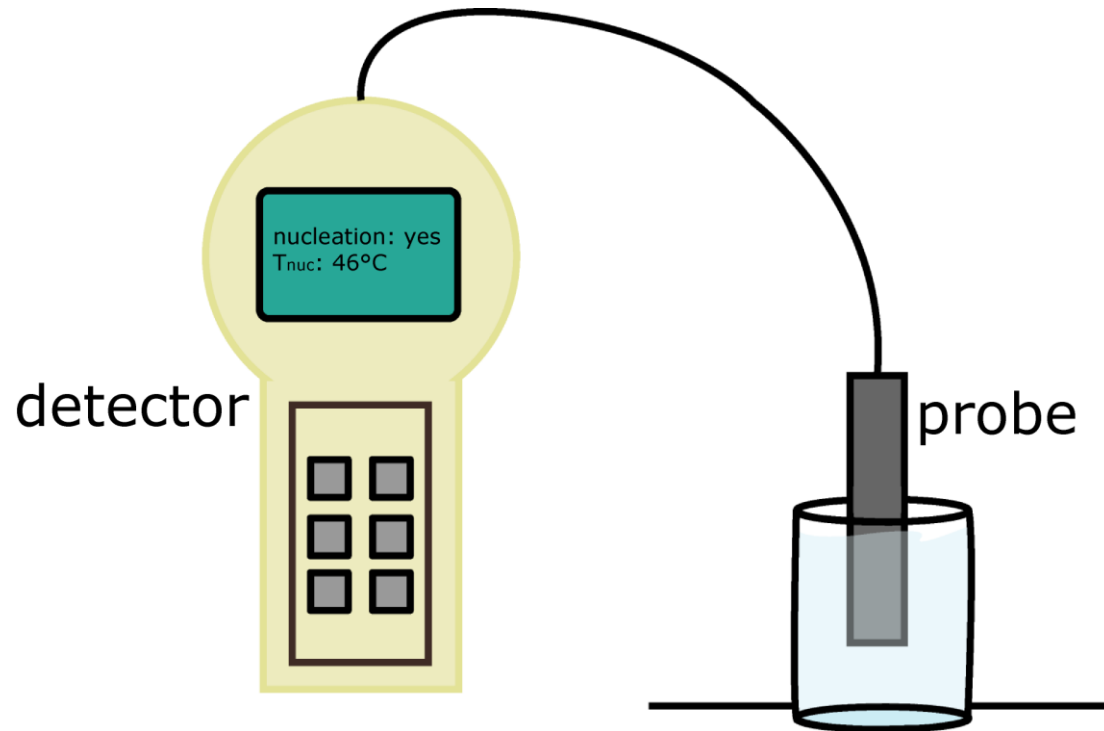
Nefelometro

Misura l'intensità di luce diffusa

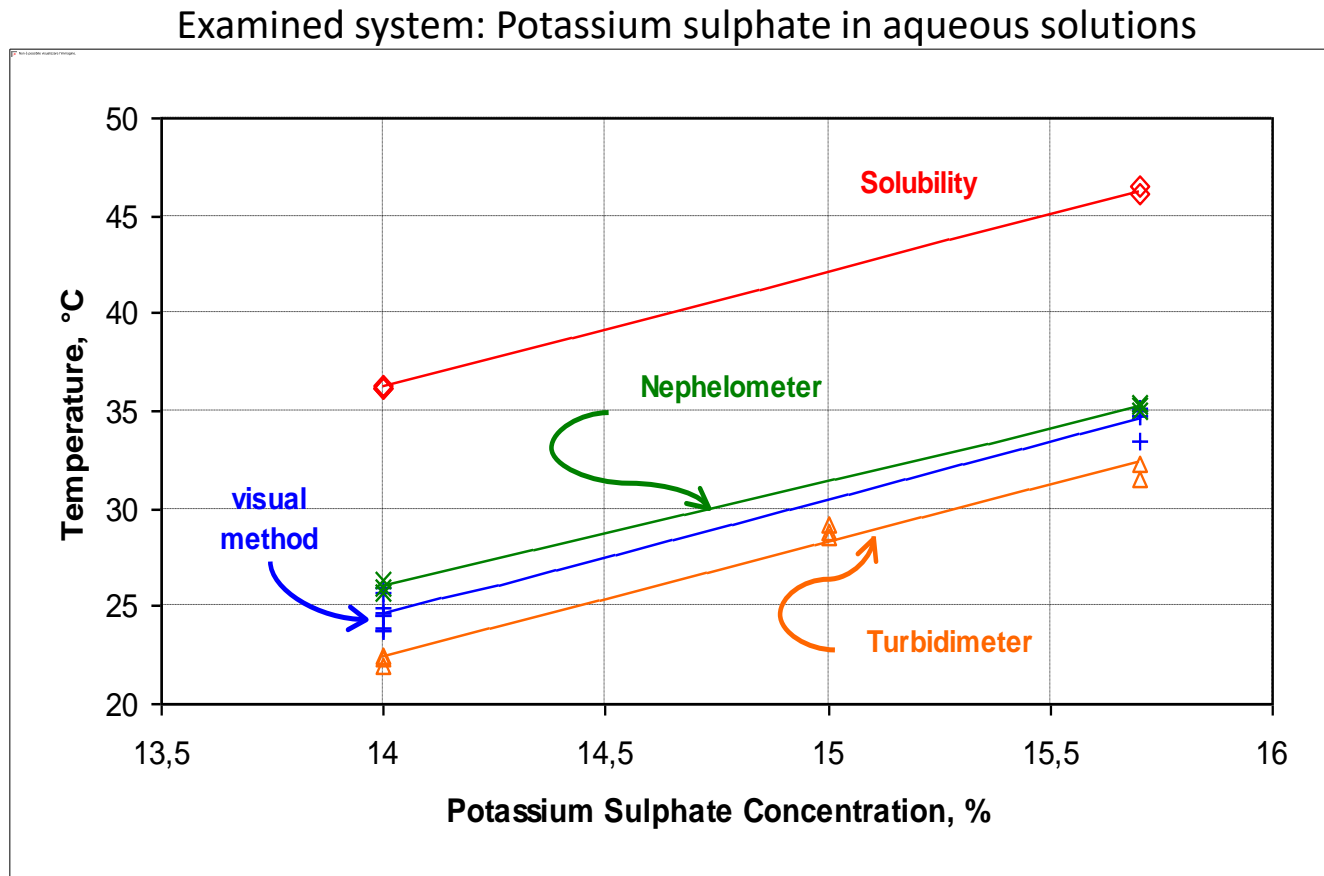


Nefelometro

Il sensore misura l'intensità di luce diffusa e la T



Confronto tra prove con turbidimetro e nefelometriche



Confronto tra prove con turbidimetro e nefelometriche

$$\Delta T = T_{\text{lab}} - T_{\text{sensore}}$$

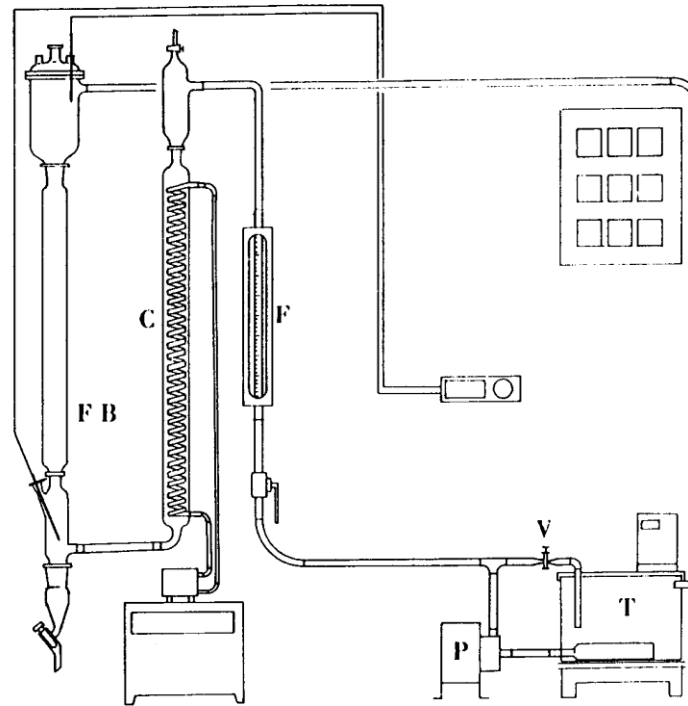
Concentrazione destrosio g/g solution	Nefelometria $\Delta T, ^\circ\text{C}$	Turbidimetria $\Delta T, ^\circ\text{C}$
0.665	0.65	2.60
0.568	0.03	1.70

Misura della velocità di accrescimento

- Possono essere eseguite in due modalità:
 - In costanza del valore di sovrasaturazione (differenziale)
 - Con valore della sovrasaturazione variabile (integrale)
- Il metodo differenziale necessita l'uso di letti fluidizzati, mentre il metodo integrale può essere applicato a qualsiasi cristallizzatore.
- Il metodo differenziale fornisce informazioni più accurate.

Misura della velocità di accrescimento – letto fluidizzato

- Temperatura e concentrazione del soluto sono costanti mentre cambia la massa di cristalli (+ 20-30 %).



- Si prelevano cristalli precedentemente prodotti, in altro cristallizzatore e possibilmente di medesima dimensione, e si inseriscono nella zona di crescita (FB). La ricircolazione del solvente dal basso verso l'alto contrasta la sedimentazione dei cristalli in direzione opposta, che rimangono così sospesi per tutta la prova. Alla fine della prova, la ricircolazione viene fermata e i cristalli prelevati dal fondo.

Misura della velocità di accrescimento – letto fluidizzato

Dalla misura del peso dei cristalli prima e dopo la prova (differenza) si ottengono:

- La velocità lineare di accrescimento:

$$G = \frac{M_{fin}^{1/3} - M_{in}^{1/3}}{(\alpha \rho_c N_c)^{1/3} t}$$

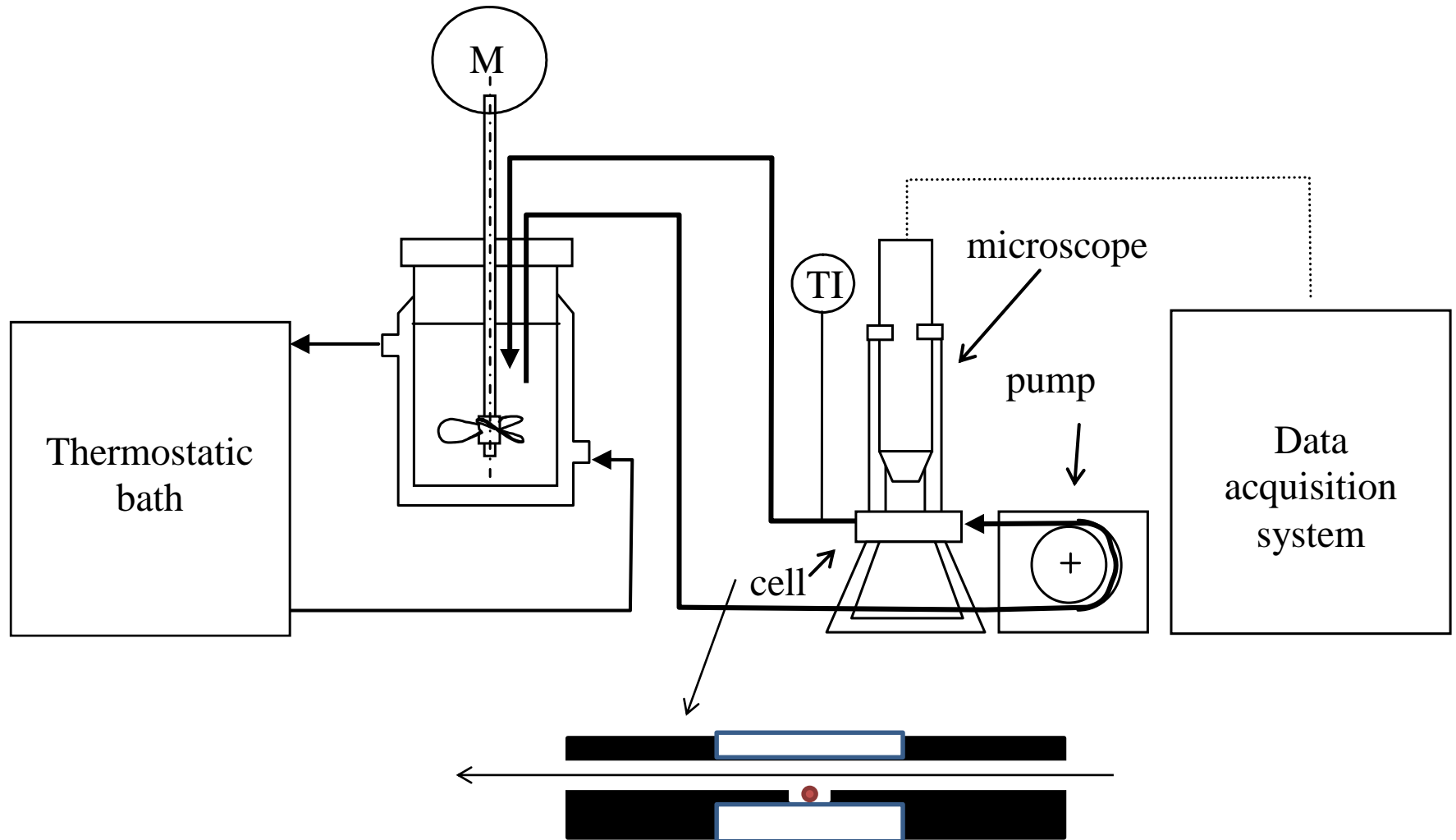
- Rapportando la massa precipitata, ΔM , alla superficie media dei cristalli, A_{av} , come:

$$R_G = \frac{\Delta M}{A_{av} \cdot t}$$

E' possibile valutare la superficie dei cristalli media dalla CSD iniziale e finale:

$$A_{av} = \frac{k_s}{2k_v \rho_c} \left(\frac{M_{in}}{L_{av,in}} + \frac{M_{fin}}{L_{av,fin}} \right)$$

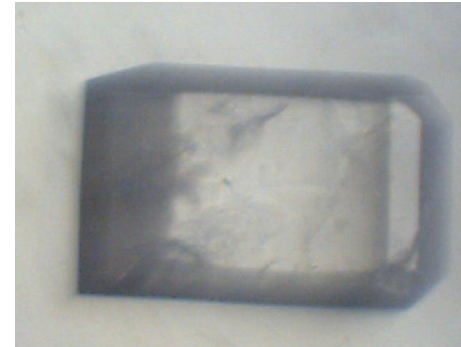
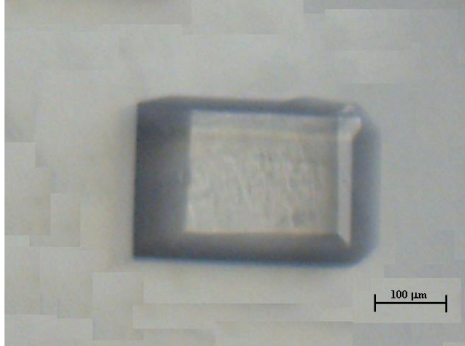
Misura di crescita di un singolo cristallo



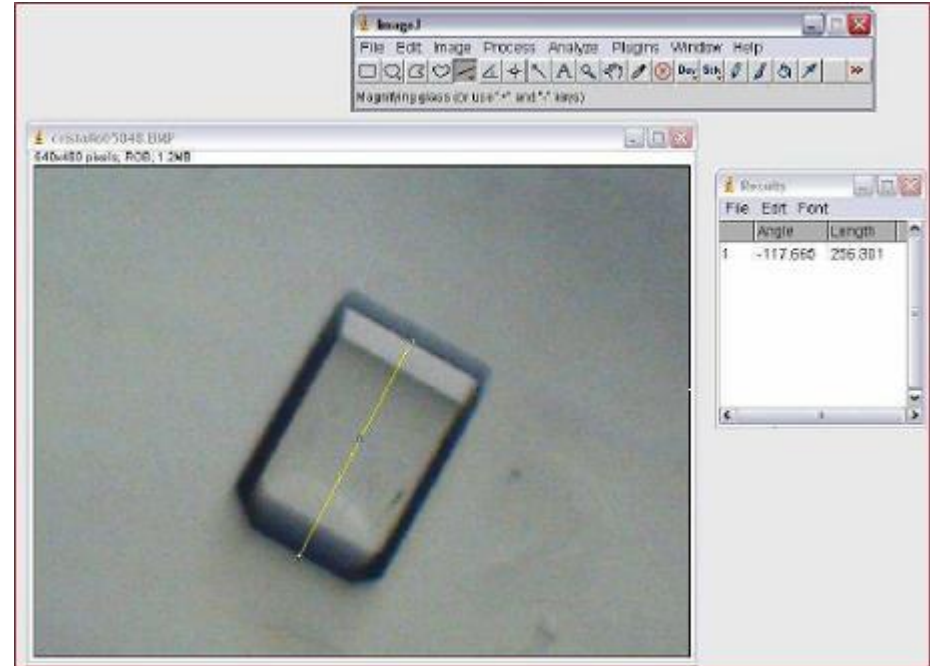
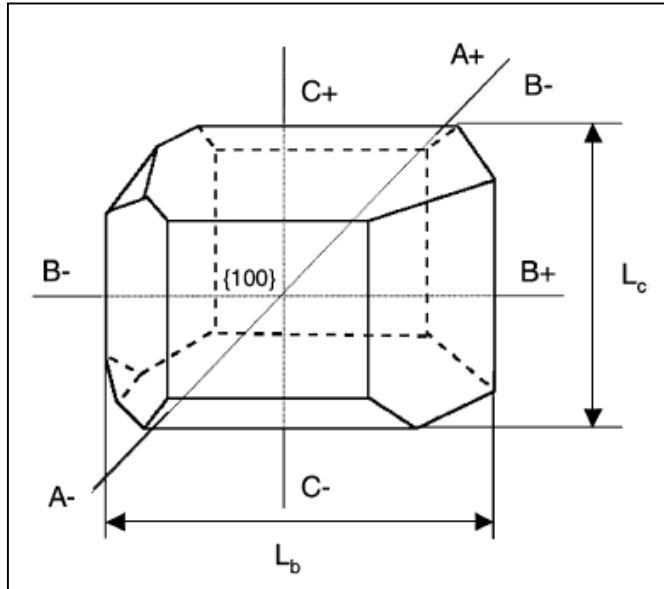
Procedura

- **Si preleva un cristallo e si immette nella cella.**
- **La soluzione sovrasatura viene ricircolata a 50 ml/min nella cella, per evitare che il cristallo possa essere trascinato via.**
- **La T della soluzione è stato tenuto costante e pari a ± 0.1 °C dal valore iniziale.**
- **Immagini dal microscopio sono state prese ogni 10 - 30 minutes.**
- **La dimensione del cristallo è stato valutato con un software esterno (Image J).**

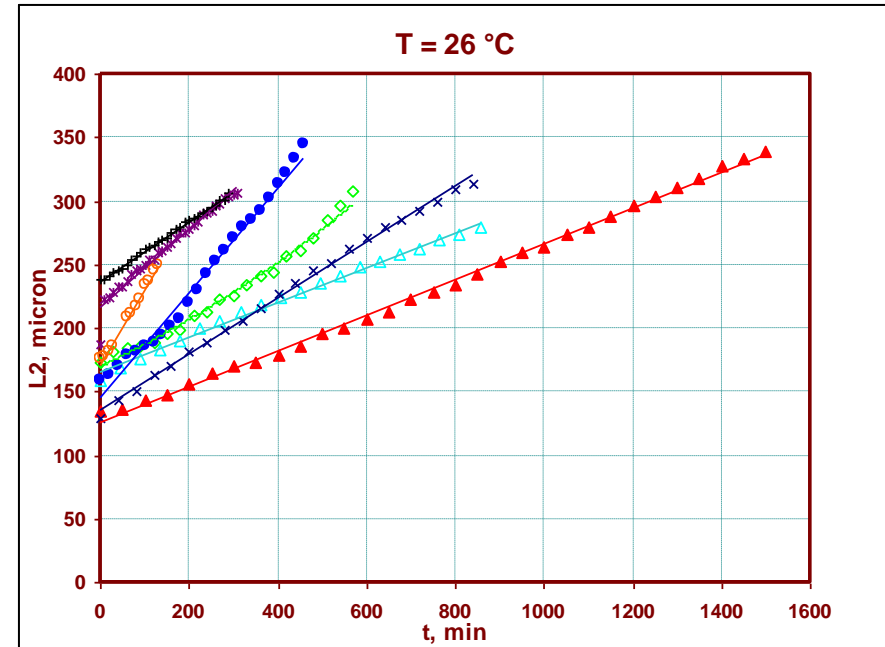
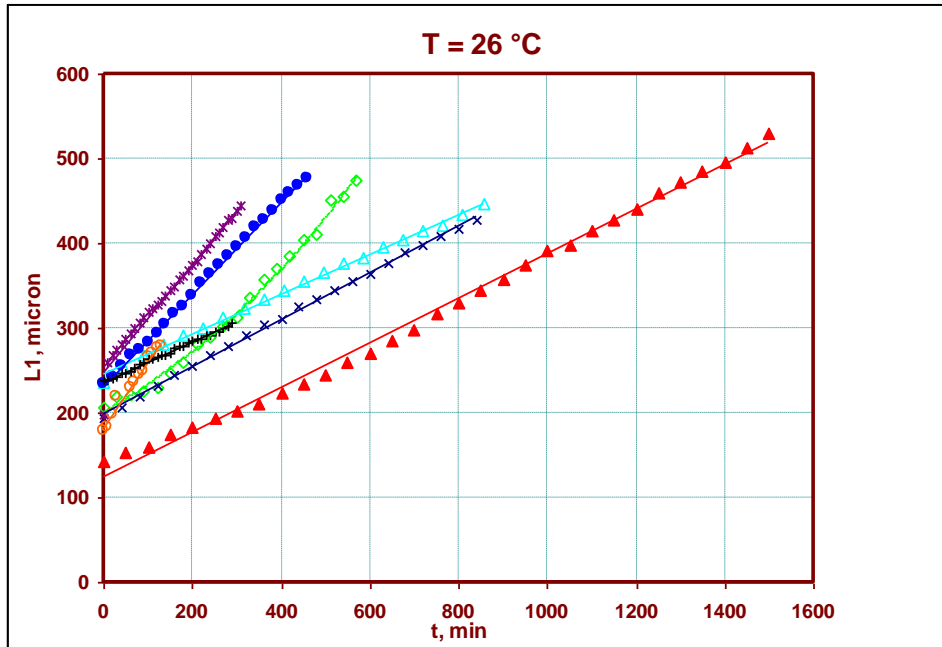
crescita di un singolo cristallo



Misura della dimensione (Image J)



Velocità lineare di accrescimento

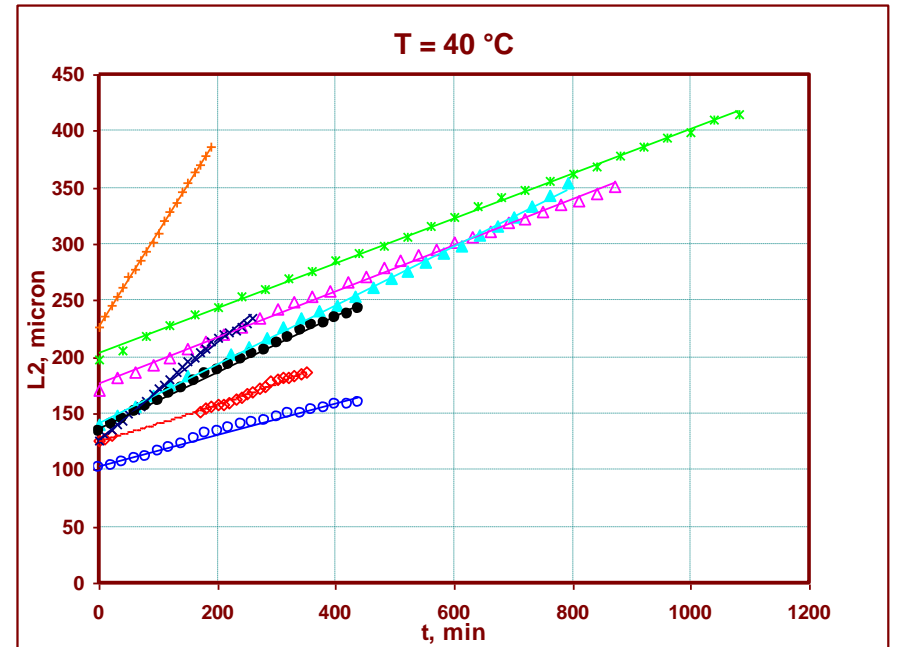
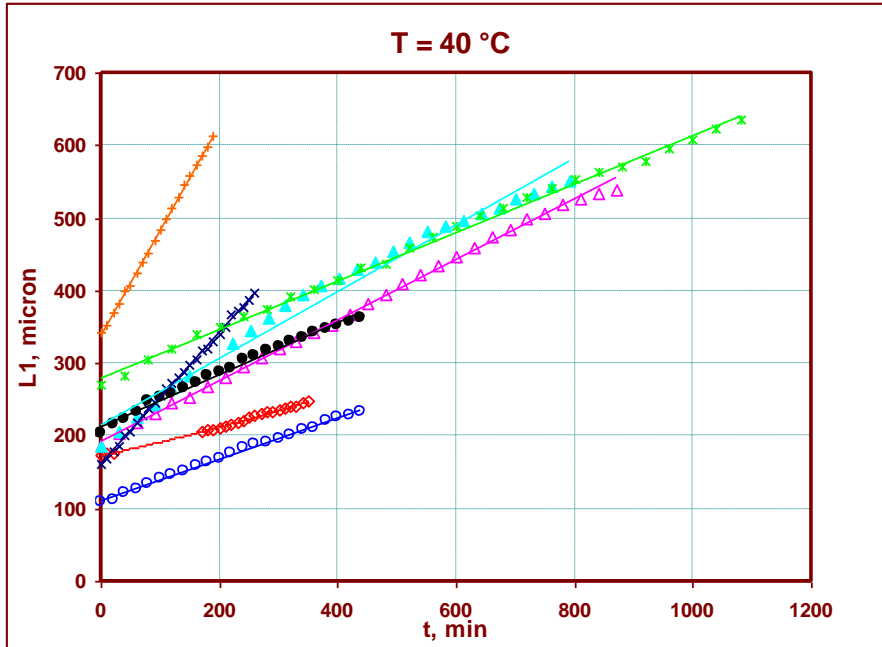


Velocità lineare di accrescimento

T = 26°C, S = 1,1

RUN	L ₁ (t=0)	G ₁	R	L ₂ (t=0)	G ₂	R	G ₁ /G ₂
ID	μm	μm/min	#	μm	μm/min	#	#
1A	206	0.49	0.991	173	0.23	0.987	2.2
1B	236	0.23	0.998	159	0.14	0.997	1.7
1C	143	0.26	0.998	134	0.14	0.999	1.9
1D	194	0.28	0.999	130	0.22	0.999	1.3
1E	198	0.54	0.999	187	0.41	0.993	1.3
1F	235	0.63	0.986	159	0.31	0.981	2.1
1G	178	0.78	0.990	176	0.60	0.996	1.3
1H	238	0.23	0.998	180	0.23	0.999	1.0
<u>mean</u>		0.43			0.28		1.6
<u>st. dev.</u>		0.21			0.16		0.4

Velocità lineare di accrescimento



Velocità lineare di accrescimento

T = 40°C, S = 1,1

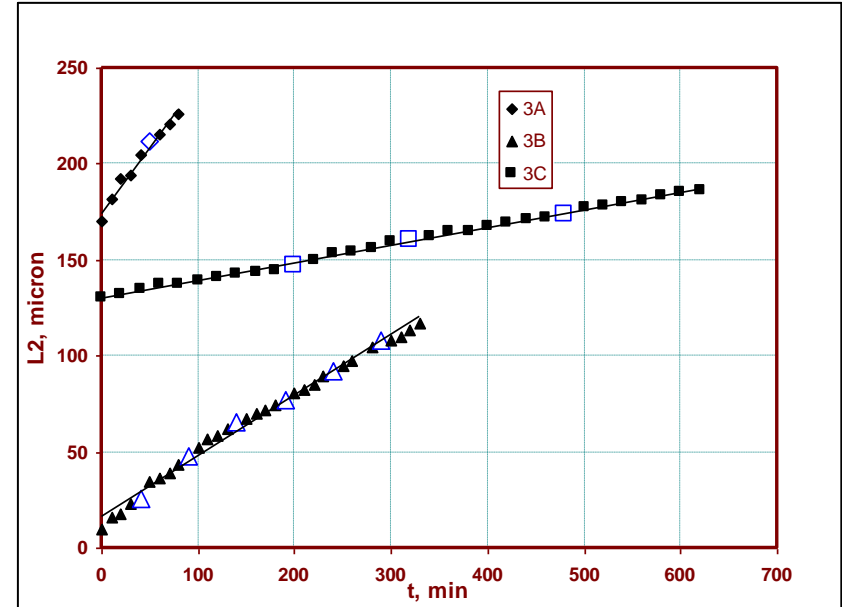
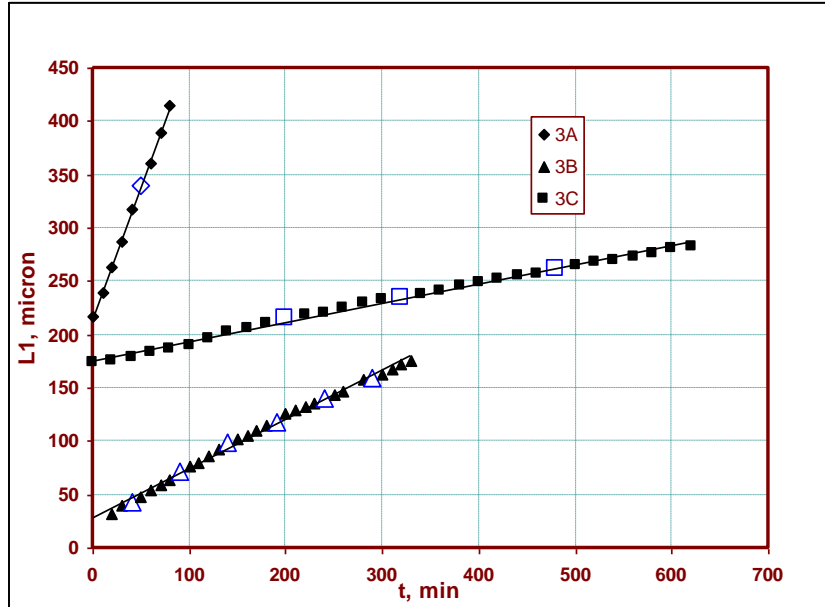
RUN	L ₁ (t=0)	G ₁	R	L ₂ (t=0)	G ₂	R	G ₁ /G ₂
ID	μm	μm/min	#	μm	μm/min	#	#
2A	174	0.21	0.996	126	0.18	0.993	1.2
2B	186	0.42	0.999	171	0.20	0.999	2.0
2C	186	0.46	0.989	141	0.26	0.999	1.8
2D	162	0.90	0.999	126	0.43	0.997	2.1
2E	270	0.33	0.999	198	0.20	0.999	1.7
2F	203	0.36	0.996	135	0.25	0.998	1.4
2G	108	0.29	0.999	102	0.14	0.992	2.1
2H	342	1.45	0.999	227	0.84	0.999	1.7
<u>mean</u>		0.55			0.31		1.8
<u>st. dev.</u>		0.42			0.23		0.3

Velocità lineare di accrescimento

Effetto della T

RUN	w	cooling policy		G ₁	R	G ₂	R	G ₁ /G ₂
ID	% b.w.	Δt (min)	T (°C)	μm/min	#	μm/min	#	
3A	72.4	50	40	2.48	0.999	0.67	0.988	3.7
		30	35					
3B	72.4	40	40	0.46	0.997	0.31	0.995	1.5
		50	35					
		50	30					
		50	25					
		50	20					
		50	15					
		40	10					
3C	70.1	200	26	0.18	0.997	0.09	0.999	1.9
		120	21					
		160	16					
		140	11					

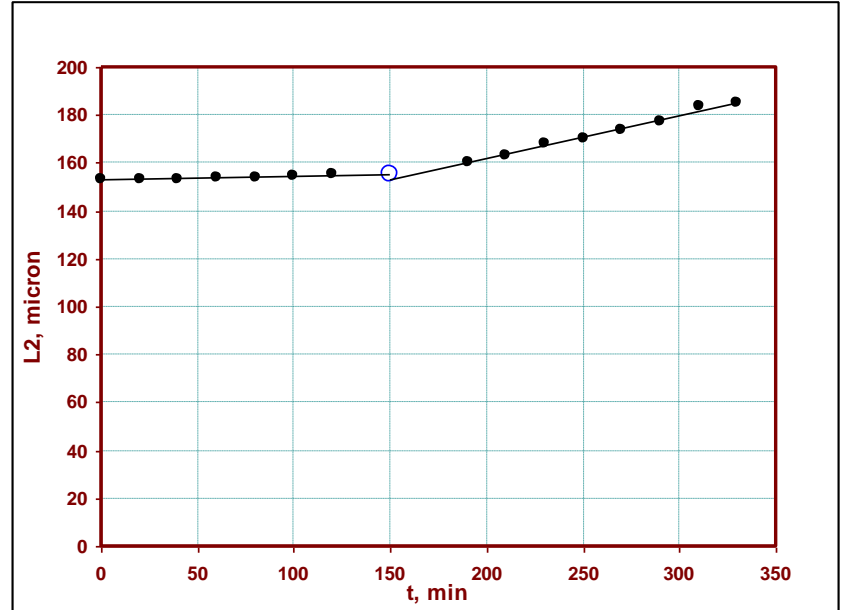
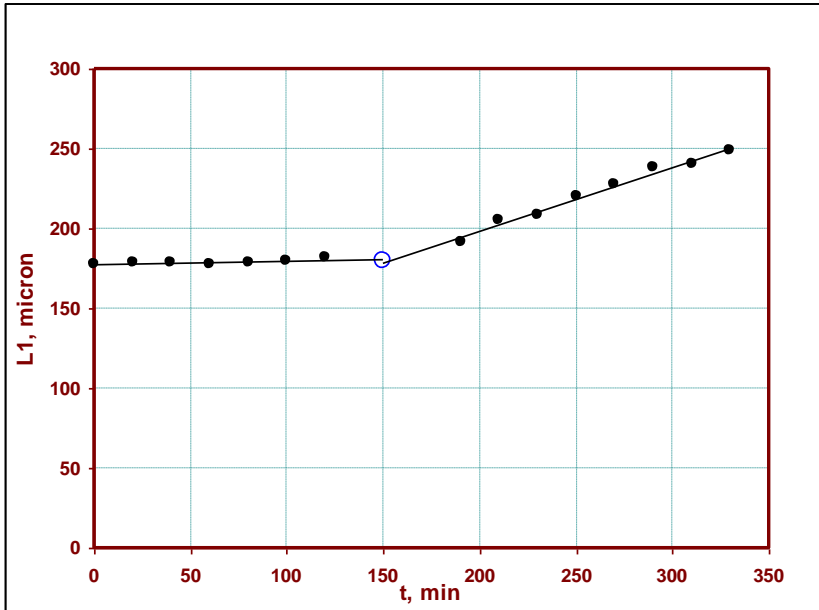
Effetto della T



Punti blu: riduzioni del valore della T

L'effetto è blando: evidentemente gli effetti cinetici e termodinamici si compensano a vicenda.

Effetto della S



Punto blu: incremento della concentrazione di solute a medesima T.

L'effetto è chiaramente visibile.

Nucleazione nella cella di misura

