



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

APPARECCHIATURE, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MICROPARTICELLE

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 -UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT



UNIVERSITY OF ROME "LA SAPIENZA" NANOTECHNOLOGIES ENGINEERING

ASPETTI FONDAMENTALI DELLA CRISTALLIZZAZIONE

PROF. MARCO STOLLER

DEPARTMENT OF CHEMICAL MATERIALS ENVIRONMENTAL ENGINEERING

2ND FLOOR – ROOM 205

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

CRISTALLIZZAZIONE

- La cristallizzazione è un processo di separazione di un soluto da un solvente come solido. Alla fine del processo, il liquido sarà meno concentrato del soluto che è parzialmente precipitato sotto forma di cristalli.
- La cristallizzazione è una delle unità di processi più comuni nell'industria chimica (10%): è usato per la produzione di sali, zuccheri, fertilizzanti, farmaceutici.

CRISTALLIZZAZIONE DA SOLUZIONE

- La **solubilità** del soluto nel solvente è definita come la massima massa che un unità in massa o volume di solvente è in grado di dissolvere. Dipende dalla temperatura, pressione e dalla coppia soluto-solvente usato.
- Il sistema è **sottosaturo** se il soluto è presente nel solvente a concentrazioni inferiori a quella di solubilità. Appena viene raggiunta la solubilità, il solvente si dice **saturo**. In queste condizioni, il soluto è completamente disciolto nel solvente.
- Superata la solubilità, il sistema diventa **sovrasaturo** e il solvente non è in grado di mantenere tutto il soluto allo stato disciolto: ne consegue che parte verrà espulso dallo stesso sotto forma di un solido (cristalliti).
- Una volta formati, i cristalliti possono accrescere di dimensioni fino alla dimensione di alcuni millimetri.

SOLUZIONI SOVRASATURE

Si ottengono per:

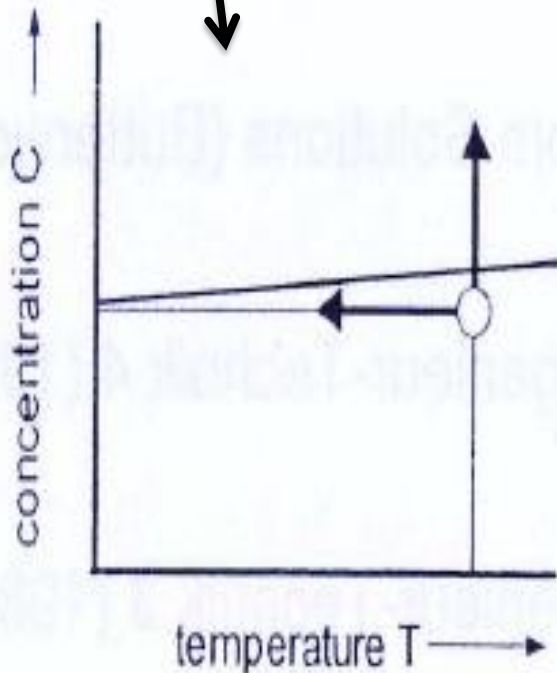
- **Variazioni di T**: riscaldando o raffreddando il solvente, la sua solubilità verso il soluto cambia. La relazione è spesso lineare (a tratti) e positiva.
- **Evaporazione** del solvente
- Per **reazione chimica** con produzione del soluto
- **Aggiunta di altro solvente e/o soluto** in grado di alterare il valore della saturazione del soluto obiettivo (salting-out)

I prodotti della cristallizzazione sono da una parte il **liquido madre**, ovvero il residuo di solvente, e dall'altra i **cristalli solidi**.

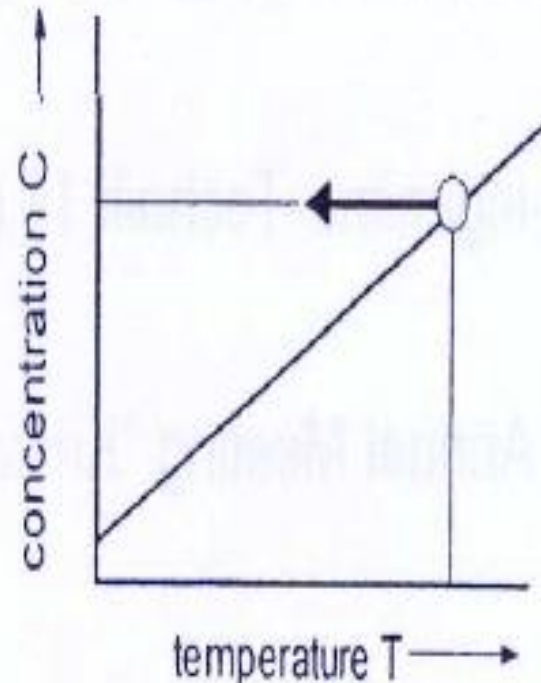
SOLUZIONI SOVRASATURE

EVAPORAZIONE nel caso la solubilità varia poco con la T

RAFFEDDAMENTO se la solubilità cambia sensibilmente con la T



e. g.
NaCl
 Na_2SO_4
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 CaCl_2



e. g.
KCl
 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 AgNO_3
melamine

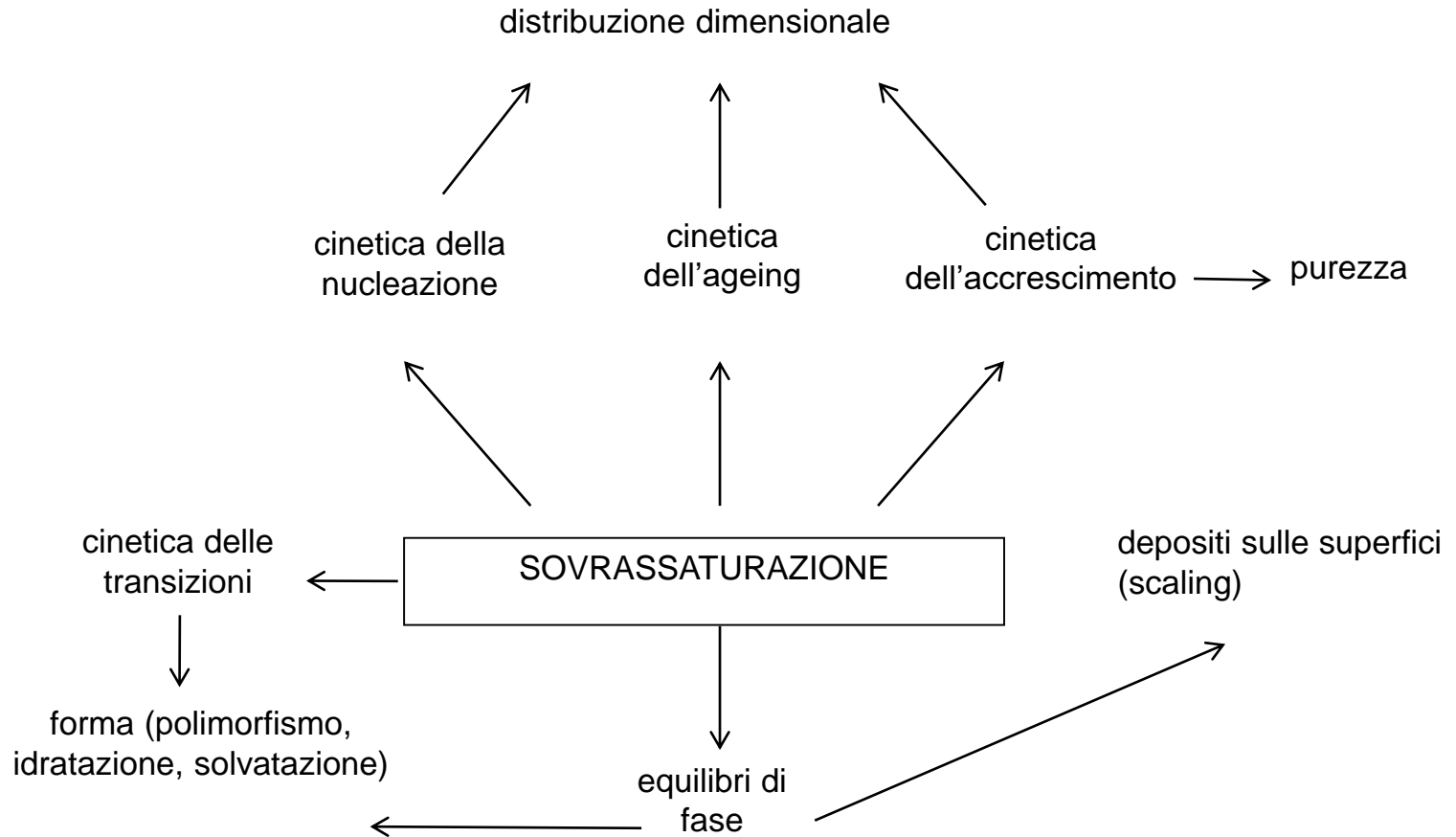
LE PRESTAZIONI DEL PROCESSO

Le prestazioni del processo di cristallizzazione sono quantificate come:

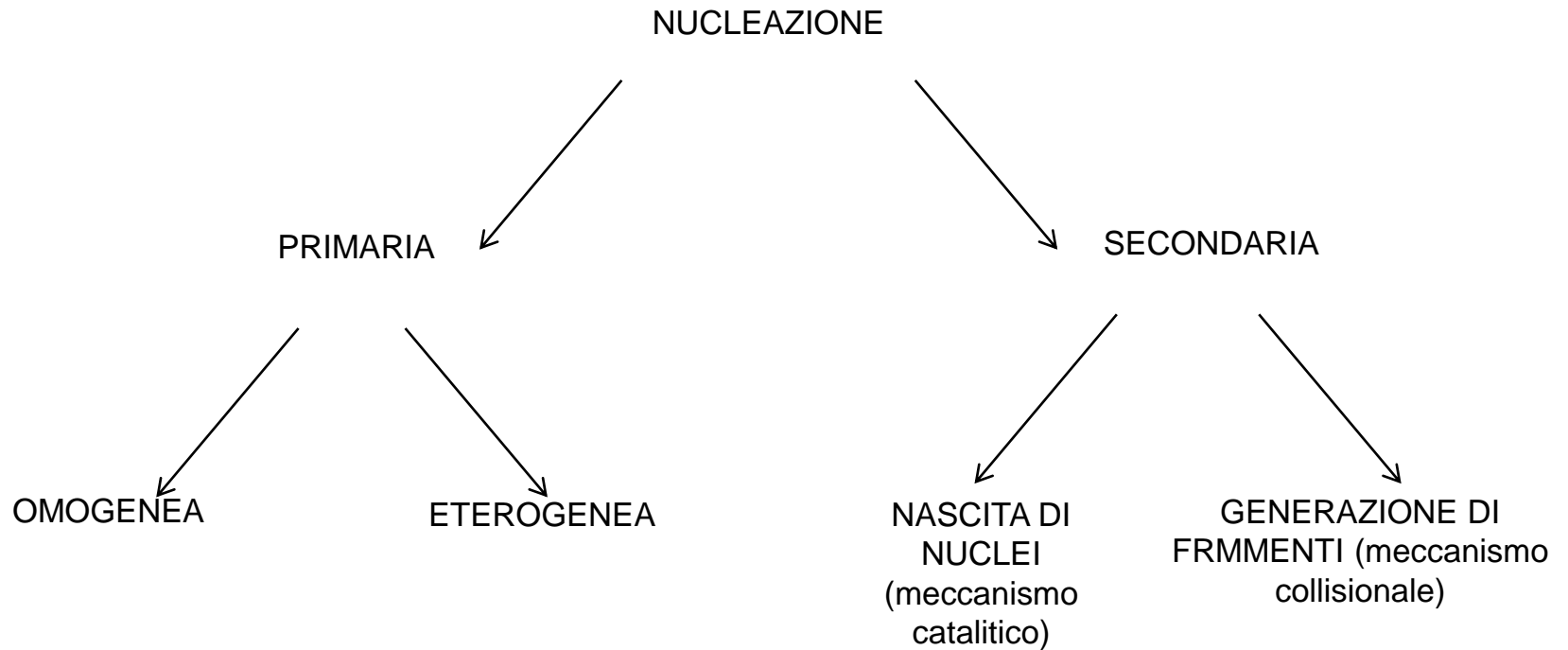
1. La composizione chimica dei cristalli ottenuti (in caso di produzione del solido) o del liquido madre (in caso di purificazione)
2. La CSD (crystal size distribution, distribuzione granulometrica) dei cristalli e il loro abito cristallino (forma).

Fissato il grado di purezza, in molti casi il parametro più rilevante per la qualità della produzione è il CSD, che maggiormente conferisce al prodotto un corretto utilizzo.

L'IMPORTANZA DELLA SOVRASATURAZIONE



FORMAZIONE DEI CRISTALLI



NUCLEAZIONE

- SOVRASATURAZIONE
- ZONA DI METASTABILITA'
- NUCLEAZIONE PRIMARIA
 - OMOGENEA
 - ETEROGENEA
- NUCLEAZIONE SECONDARIA
- EQUAZIONI

NUCLEAZIONE

- La condizione di stabilità ed equilibrio tra fasi in un sistema termodinamico è dettato dall'equivalenza del loro potenziale chimico.
- Se il potenziale chimico di una fase supera l'altra, avverrà spontaneamente un trasporto di massa tale da eguagliare di nuovo i valori del potenziale chimico.
- La forza spingente del trasporto di massa è proprio la **differenza di potenziale chimico $\Delta\mu$** , espresso da una generica sovrasaturazione.
- Se una delle fasi sta in condizioni di sovrasaturazione, ma l'altra fase è assente, si parla di condizioni di metastabilità e la formazione della fase mancante è fortemente favorita, anche se può non avvenire istantaneamente.

SOVRASATURAZIONE

La grandezza fondamentale termodinamica che rappresenta la forza spingente del processo di cristallizzazione è la differenza di potenziale chimico tra il soluto i sotto forma di cristallo e pari a $\mu_{i,c}$, e la soluzione o fuso $\mu_{i,L}$:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,c} - \mu_{i,L}$$

La cristallizzazione avviene appena $\Delta\mu_i < 0$.

In generale, il potenziale chimico può essere espresso mediante la relazione:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

dove μ_i^0 è il potenziale chimico per i puro e a_i è l'attività del solvente.

LA FORZA SPINGENTE ADIMENSIONALE

All'equilibrio, il potenziale chimico del solido è pari a quello del liquido:

$$\mu_{i,c} = \mu_{i,L}^* = \mu_{i,L}^0 + RT \ln a_i^*$$

e

$$\Delta\mu_i = \mu_{i,L}^* - \mu_{i,L}$$

Da cui è possibile scrivere l'equazione adimensionale della forza spingente per la cristallizzazione, denominata $\sigma_{\ln a_i}$:

$$\sigma_{\ln a_i} = \frac{-\Delta\mu_i}{RT} = v_i \ln \frac{a_i}{a_i^*} = v_i \ln \left[\frac{\gamma_i x_i}{\gamma_i^* x_i^*} \right]$$

dove v è il numero ionico

LA FORZA SPINGENTE ADIMENSIONALE

Con le seguenti approssimazioni:

- v_i è unitario
- Il rapporto dei coefficienti di attività, γ/γ^* , è pari all'unità.
- L'espressione $(x-x^*)/x^*$ è $\ll 1$.

l'equazione di prima si reduce alla seguente:

$$\sigma_{\ln a} \cong \sigma = \frac{x - x^*}{x^*}$$

σ è la sovrasaturazione relativa.

Altre espressioni sono:

Concentrazione:

$$\Delta x = x - x^*$$

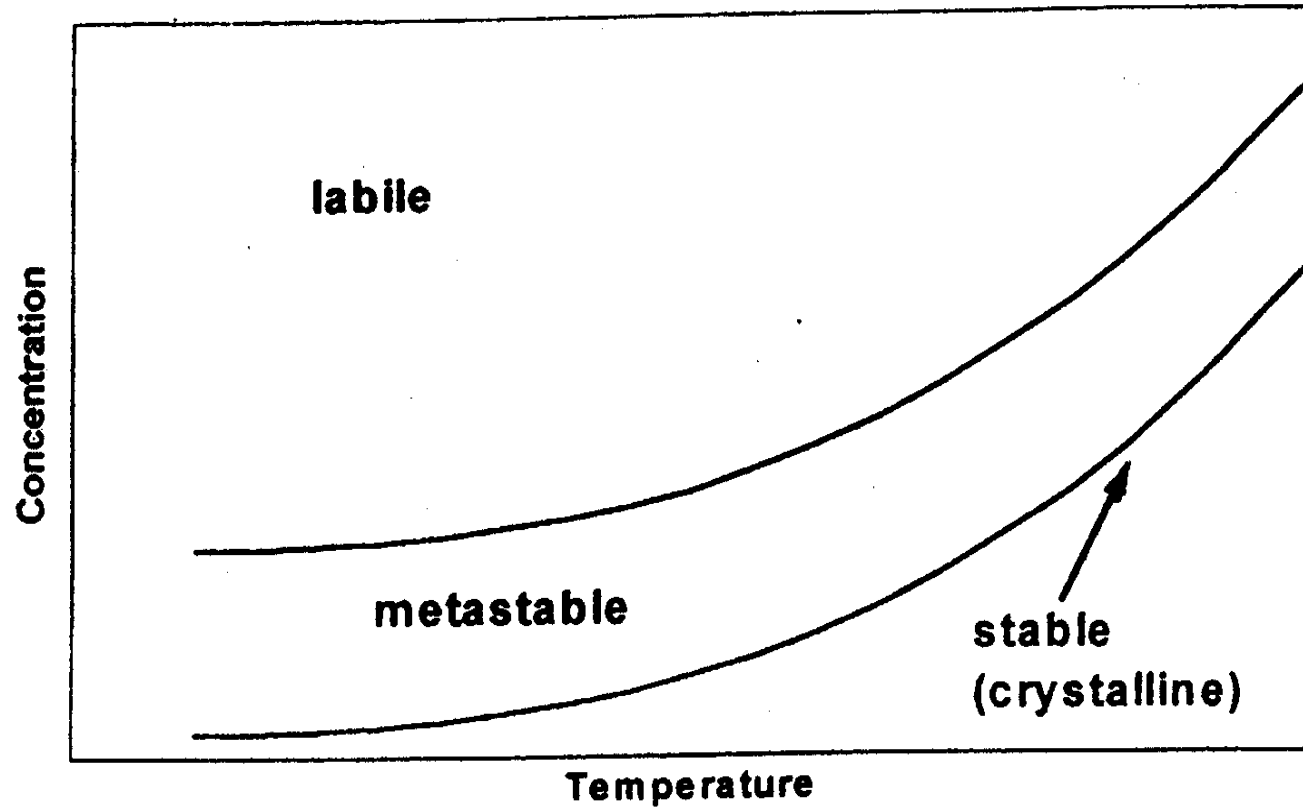
Rapporto di sovrasaturazione:

$$S = \frac{x}{x^*}$$

ZONA DI METASTABILITA'

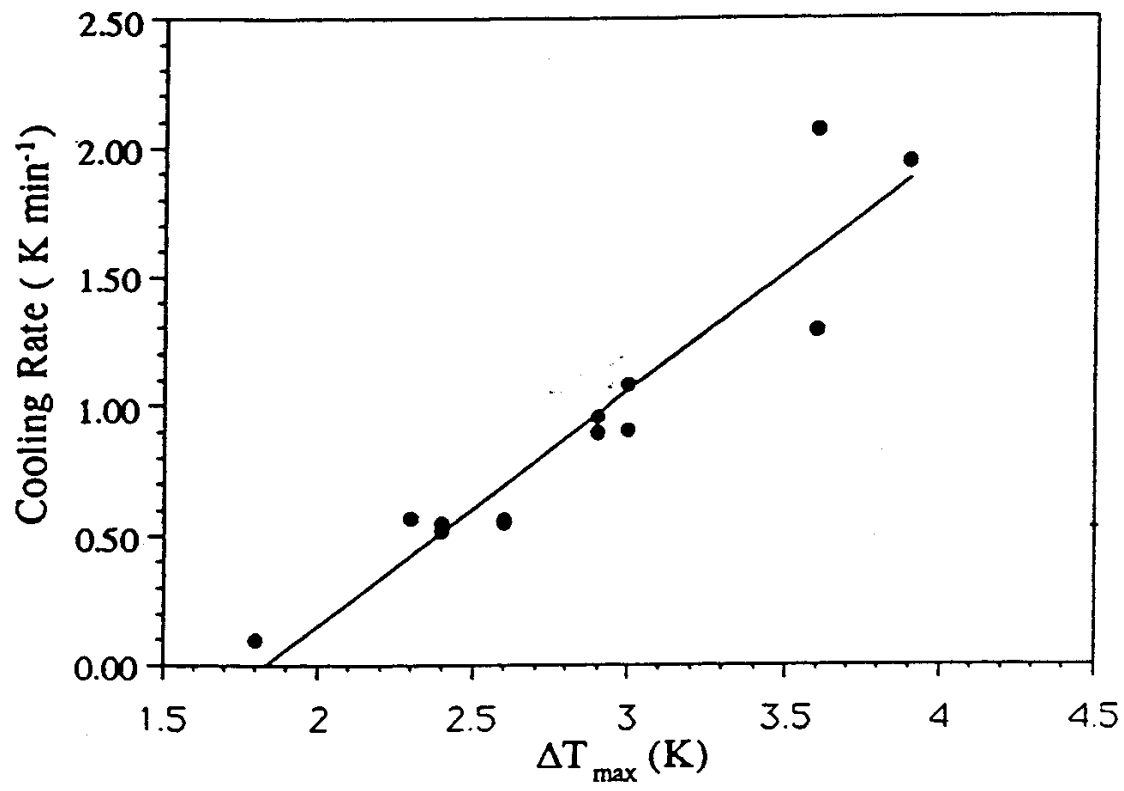
- La zona di metastabilità è definita dalla massima sovraturazione praticabile prima della nucleazione dei cristalli. Dipende fortemente dal sistema e dalle condizioni operative, ed è di difficile previsione teorica.
- Spesso si esprime con un valore di massimo sottoraffreddamento del sistema.
- La nucleazione avviene non appena si osserva una variazione significativa della torbidità della soluzione, dovuta alla formazione di molteplici cristalliti.

ZONA DI METASTABILITA'



EFFETTO DEL SOTTORAFFREDDAMENTO SULLA ZONA DI METASTABILITA'

Fuso di caprolattame



NUCLEAZIONE PRIMARIA

In una soluzione o un fuso sovrassaturo, germi cristallini (cristalliti) possono formarsi spontaneamente in un centro naturale (nucleazione omogenea) oppure per catalisi in un centro artificiale (nucleazione eterogenea). Entrambi i processi vengono classificati come nucleazione primaria.

La variazione di energia libera dovuta alla formazione di un cristallito formato per nucleazione omogenea è pari a:

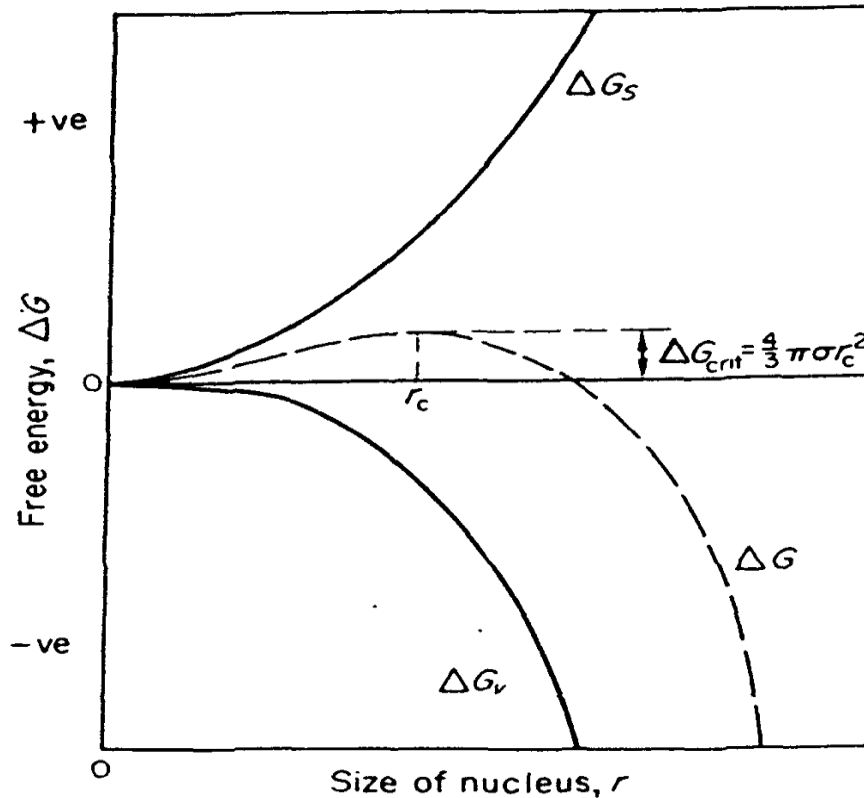
$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$$

dove ΔG_s è l'energia libera necessaria alla formazione della nuova superficie del germe e ΔG_v è la differenza di energia libera del soluto che passa da uno stato liquido (disciolto) ad uno solido.

DIAGRAMMA DELL'ENERGIA LIBERA

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + (4/3)\pi r^3 \Delta G_v$$

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi \gamma r_c^2$$



NUCLEAZIONE PRIMARIA OMOGENEA

La velocità di nucleazione B^0 è pari al numero di cristalliti formati per unità di volume solvente e tempo, ovvero:

$$B^0 = A \exp(-\Delta G_{crit} / kT)$$

dove

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3} \pi \gamma_c r_c^2$$

La solubilità di piccolo cristalli varia al variare della concentrazione di soluto nel solvente (Gibbs-Thompson), secondo la seguente equazione:

$$\ln(x / x^*) = \ln S = 2\gamma v / kT r_c$$

Unendo tra loro le equazioni si ottiene finalmente:

$$B^0 = A \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right]$$

NUCLEAZIONE ETEROGENEA

La nucleazione eterogenea viene eseguita introducendo in soluzione particelle solide già formate precedentemente (semina), capaci di indurre la nucleazione a livelli più bassi di sovrasaturazione, in quanto:

$$\Delta G_{crit}(\text{eterogeneo}) = \phi \Delta G_{crit}(\text{omogeneo})$$

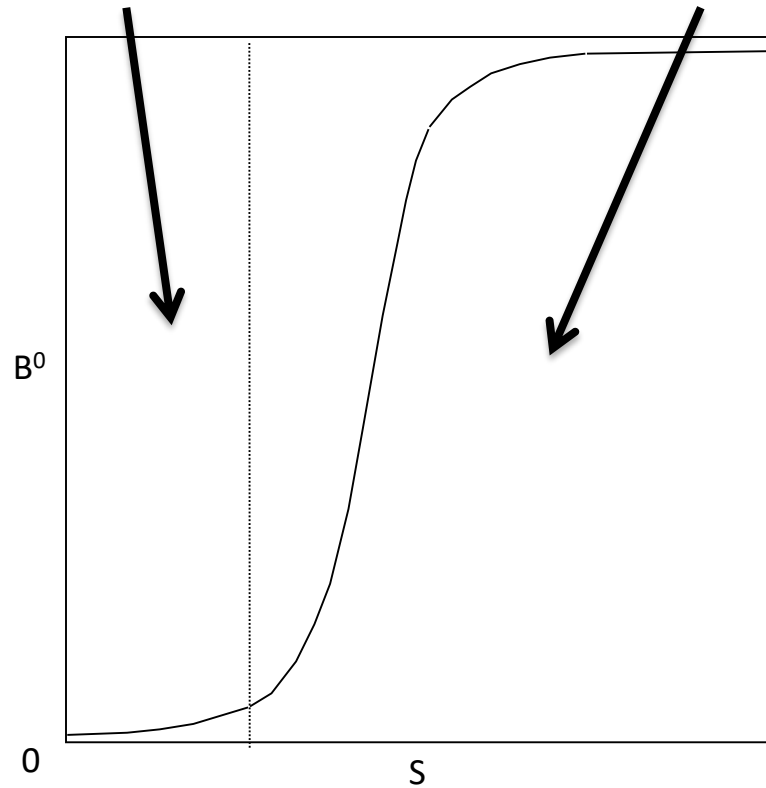
dove il fattore ϕ , minore di 1, è relativo all'angolo di contatto tra il solido introdotto e il germe. La velocità di nucleazione viene quindi riscritta come:

$$B^0 = A \exp \phi \left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right]$$

Grafico $B^0 - S$

Zona
metastabile

Zona
labile



Nucleazione secondaria

La nucleazione secondaria dipende da più fattori, tra le quali l'idrodinamica della soluzione nell'apparecchiatura (cristallizzatore).

- ◆ L'energia dispersa data dal Sistema di agitazione per la movimentazione del liquido madre.
- ◆ La natura e l'abito dei cristalli.
- ◆ La concentrazione dello slurry.
- ◆ Il livello di supersaturazione.

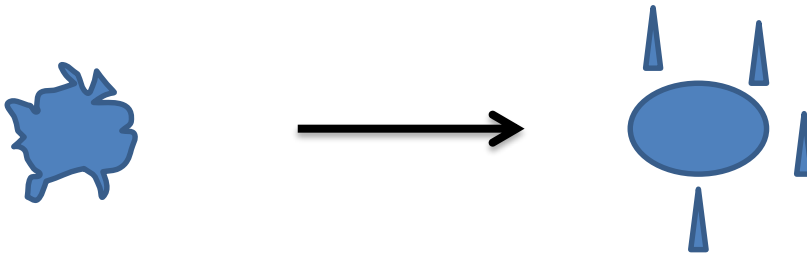
E' possibile esprimere la nucleazione secondaria come:

$$B^0 = k(T)\sigma^b \varepsilon^l M_T^j$$

Nucleazione secondaria

- Meccanismi possibili:

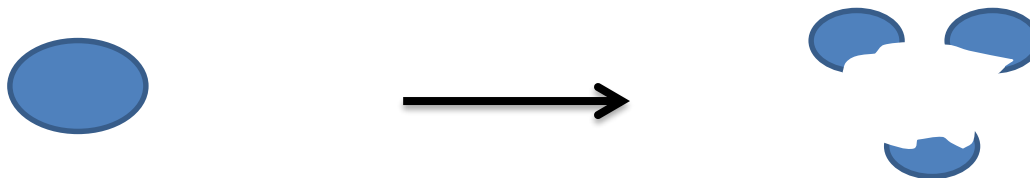
Abrasione



Attrito



Rottura



Nucleazione secondaria

$$B^0 = k(T)\sigma^b \varepsilon^l M_T^j$$

$$B^0 = k(T)G^i N^h M_T^j$$

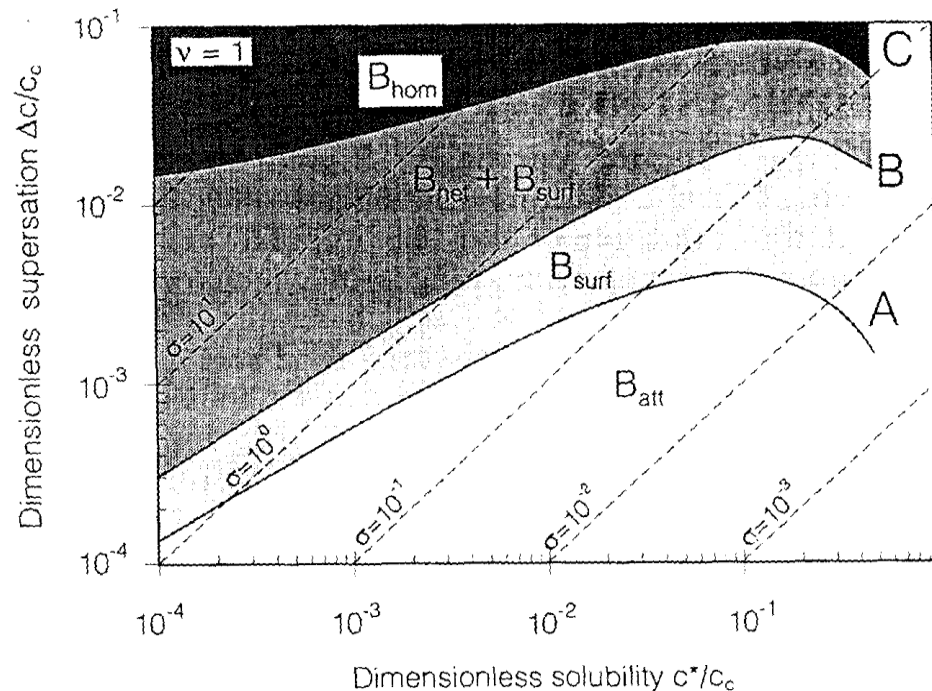
Indice	Intervallo valori
b	1-3
h	1.5-4
i	0.5-3
l	0.5-1.3
j	1-2

La nucleazione secondaria di caprolattame in un fuso di CPL e acqua al 1.5% usando un cristallizzatore MSMR risulta essere:

$$B^0 = 8.53 \cdot 10^{15} G^{1.85} N^{1.85} M_T^{1.29}$$

Nucleazione secondaria

Il diagramma proposto da Mersmann permette di valutare le condizioni alle quali avviene principalmente un meccanismo rispetto agli altri; c_c è la densità molare del solido

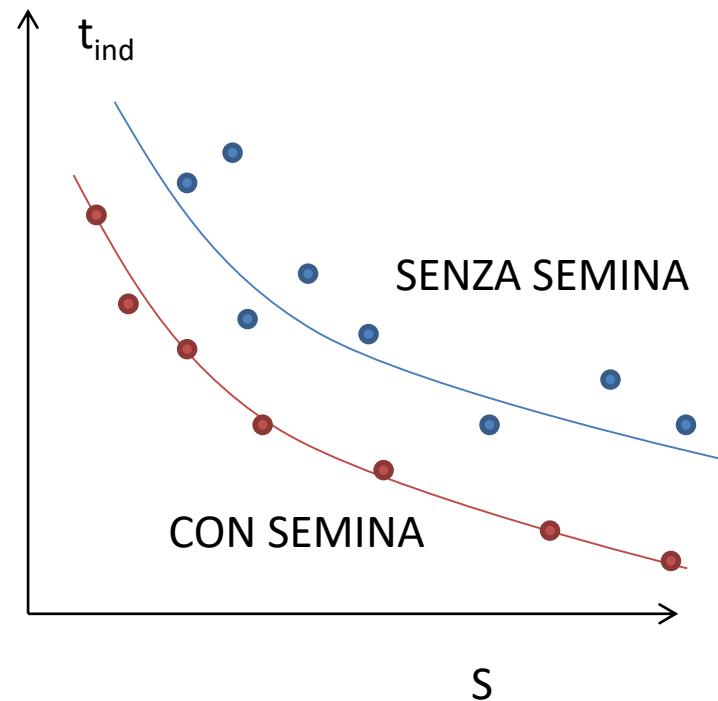
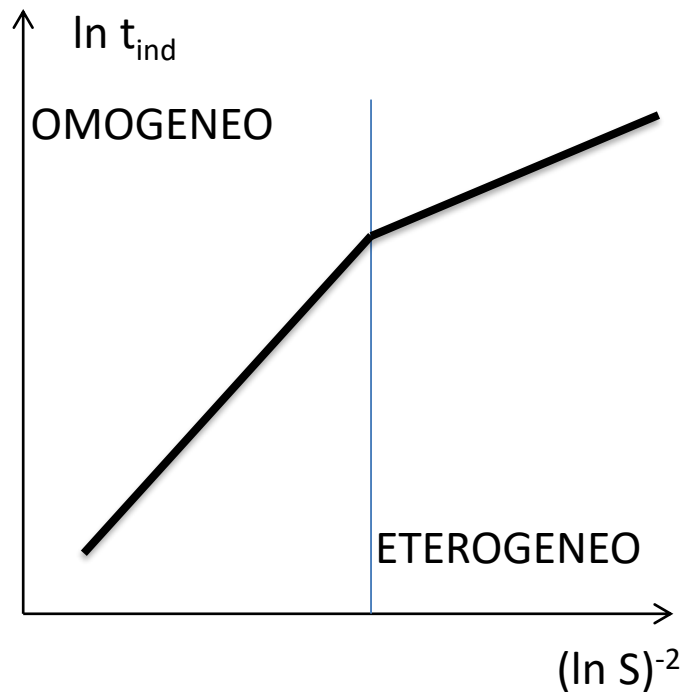


Tempo di induzione

Il tempo di induzione è pari al tempo che intercorre tra il raggiungimento delle condizioni di sovrasaturazione e l'osservazione della nucleazione

Cristallizzazione = fino a decine di minuti

Precipitazione chimica = nanosecondi



Downstream processing

