



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

LA PRECIPITAZIONE CHIMICA

**PROF. MARCO STOLLER
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE
PIANO 2 - UFFICIO 204b
TEL: +390644585580
MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT**

IL PROCESSO DI PRECIPITAZIONE

- ❑ La cristallizzazione di sostanze poco solubili si chiama cristallizzazione per precipitazione o semplicemente precipitazione.
- ❑ La sovrassaturazione a cui si opera è molto elevata, perché conseguenza di una reazione chimica che crea una elevata concentrazione in soluzione di un soluto poco solubile.
- ❑ L'immediata creazione di una elevatissima sovrassaturazione implica una nucleazione molto rapida seguita da un accrescimento non elevato e da altri fenomeni quali l'aggregazione e cambiamenti della proprietà chimico-fisiche dei cristalli prodotti al trascorrere del tempo.

CARATTERISTICHE DEL PROCESSO

- ❑ **Elevatissimi valori di sovrasaturazione relativa**, anche di alcune migliaia, che danno luogo a velocità molto elevate del fenomeno di nucleazione, che può assumere carattere di nucleazione omogenea.
- ❑ Un'enorme velocità di nucleazione, dell'ordine di $10^{19} \# \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.
- ❑ **Una bassa velocità di accrescimento dovuta ad un rapido esaurimento della sovrasaturazione** prodotta dalla reazione.

CARATTERISTICHE DEL PROCESSO

- ❑ Il mescolamento tra le soluzioni dei reagenti che danno origine alla reazione chimica ha una grande importanza sulle prestazioni del processo.
- ❑ Un cattivo mescolamento delle soluzioni reagenti, comporta da una parte un minor numero di nuclei prodotti, dall'altra una sovrassaturazione residua che causa un accrescimento non trascurabile dei cristalli prodotti ed un acuirsi dei fenomeni non desiderati quali l'agglomerazione.
- ❑ Se, invece, si realizzano condizioni di completa miscelazione è possibile ottenere un elevatissimo numero di cristalli, dell'ordine di $10^{11} - 10^{16}$ particelle per cm^3 , di dimensione micronica o nanometrica, compresi in uno stretto intervallo di dimensioni.
- ❑ Le elevate velocità dei fenomeni cinetici (nucleazione, accrescimento e aggregazione) determinano, infine, l'incapacità di controllare l'abito cristallino che spesso si sviluppa in modo molto irregolare.

LA PRECIPITAZIONE PER LA PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE

- ❑ La precipitazione è di grande interesse sia nell'ambito della produzione di nanopolveri che di particelle nanostrutturate.

- ❑ Tra i settori di maggiore interesse industriale vi sono:
 - i materiali ceramici utilizzati per produrre pigmenti, creme solari, rivestimenti superficiali;
 - i prodotti farmaceutici.

- ❑ Esistono, inoltre, processi di precipitazione, che coinvolgono materiali inorganici ben noti e spesso prodotti in grande quantità quali il carbonato di calcio, il solfato di calcio ed il fosfato di calcio, provenienti da trattamenti ambientali.

SOVRASSATURAZIONE E SOLUBILITÀ

- La forza spingente della precipitazione è una sovrassaturazione determinata dalla reazione tra due reagenti, entrambi in fase liquida od uno in fase liquida e l'altro in fase gassosa.
- Quando il precipitato coesiste con la soluzione in condizioni di equilibrio un parametro che rappresenta adeguatamente il sistema dal punto di vista termodinamico è il prodotto di solubilità K_{sp} .
- Per un elettrolita $A_{v+} B_{v-}$ la sovrassaturazione, espresso come rapporto di sovrassaturazione S , si può definire come il rapporto tra il prodotto delle attività $\pi = a_A a_B$ ed il prodotto di solubilità $K_{sp} = a_{Aeq} a_{Beq}$:

$$S = \frac{\pi}{K_{sp}}$$

- Una forma approssimata, più usualmente impiegata, del rapporto di sovrassaturazione è $S = c/c_{eq}$, ove c_{eq} è la solubilità del soluto.

EFFETTO DELLE DIMENSIONI CRISTALLINE SULLA SOLUBILITÀ

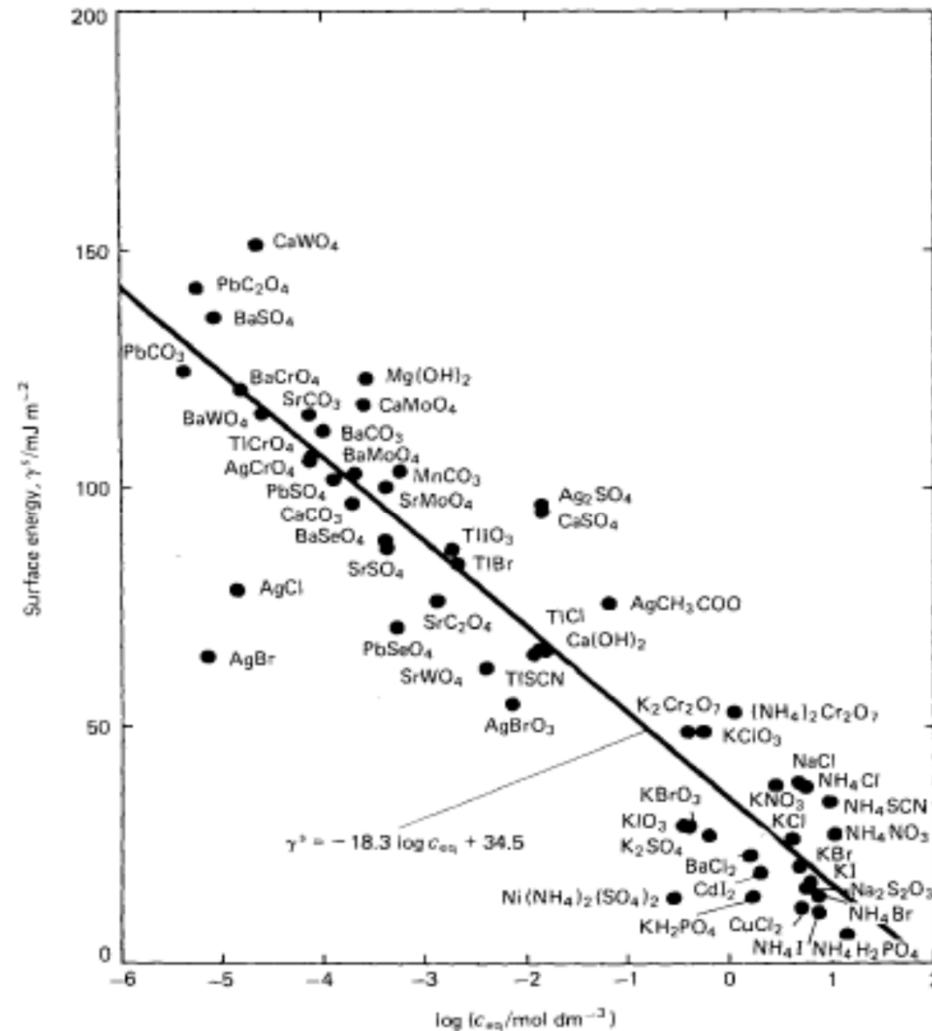
- Per cristalli inferiori al micron è importante tener conto dell'effetto della dimensione dei cristalli sulla solubilità espressa attraverso l'equazione di Gibbs- Thomson:

$$\frac{\ln c_{eq}(r)}{\ln c_{\infty}} = \frac{2\sigma V_m}{RT r}$$

con σ energia di superficie (edge energy), V_m volume molecolare, R costante dei gas e T temperatura assoluta.

- Solo se l'energia superficiale tra solido e soluzione è molto elevata si ha una significativa dipendenza della solubilità dalla dimensione dei cristalli. Per l'AgBr i cristalli di 50 nm hanno una solubilità del 15 % maggiore rispetto ai cristalli micrometrici.

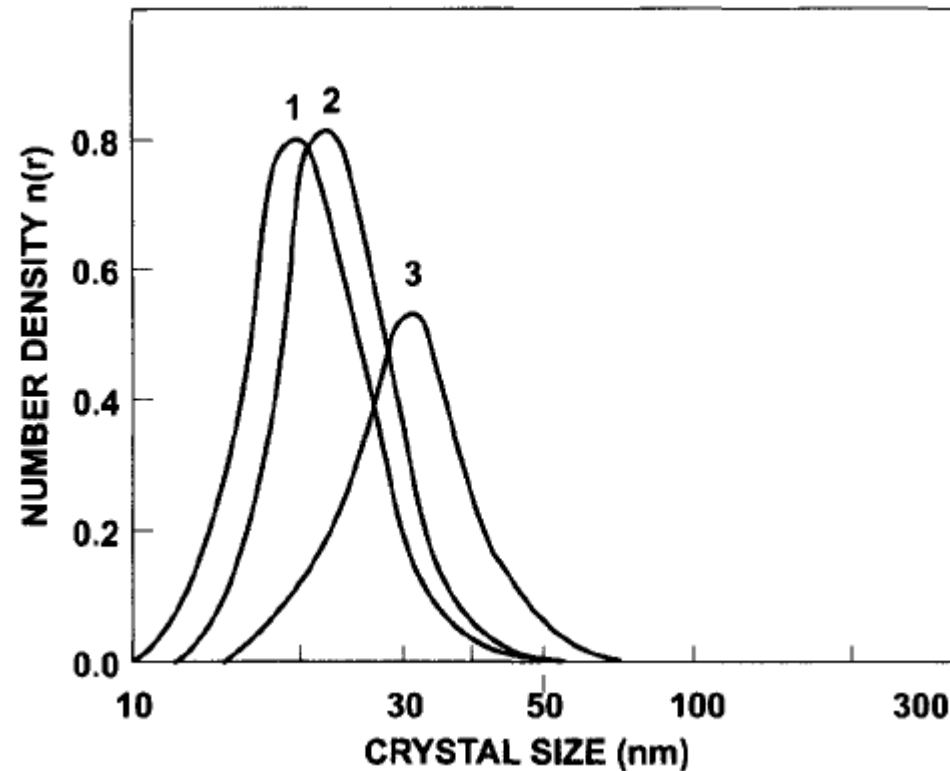
EFFETTO DELLA SOLUBILITA' SULLA ENERGIA SUPERFICIALE



Per sostanze molto poco solubili l'energia superficiale è elevata

FENOMENO DELL'OSTWALD RIPENING

La solubilizzazione dei cristalli più piccoli (inferiori al micron), causa un aumento di sovrassaturazione e l'accrescimento dei cristalli più grandi.



Sr SO₄

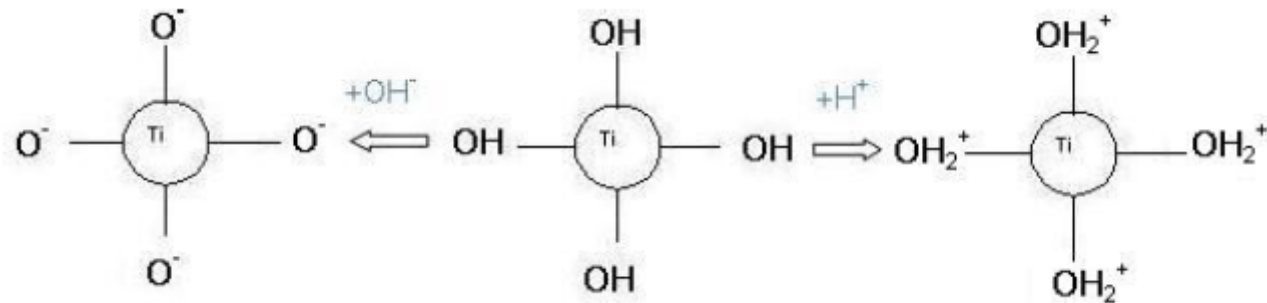
1 CSD iniziale, 2 dopo 60 giorni, 3 dopo 45 minuti di contatto con acqua

AGGREGAZIONE E STABILITA' DELLE SOSPENSIONI

- Le sospensioni di precipitati presentano un grande numero di micro e nano particelle che presentano complessivamente una elevatissima superficie. In questo caso sia la chimica delle superfici che la stabilità dei colloidi assumono una grande importanza.
- L'aggregazione tra le particelle, connessa alla stabilità delle sospensioni, è dovuta alla competizione di forze attrattive e repulsive tra particelle .
- Le forze attrattive sono di natura fisiche, quelle di Van der Waals, e sono inversamente proporzionale al quadrato della distanza tra le particelle.
- Le forze repulsive sono di origine elettromagnetiche e discendono dalla carica superficiale che circonda le particelle, il cosiddetto doppio strato elettrico.

I Colloidi e le cariche elettriche in superficie

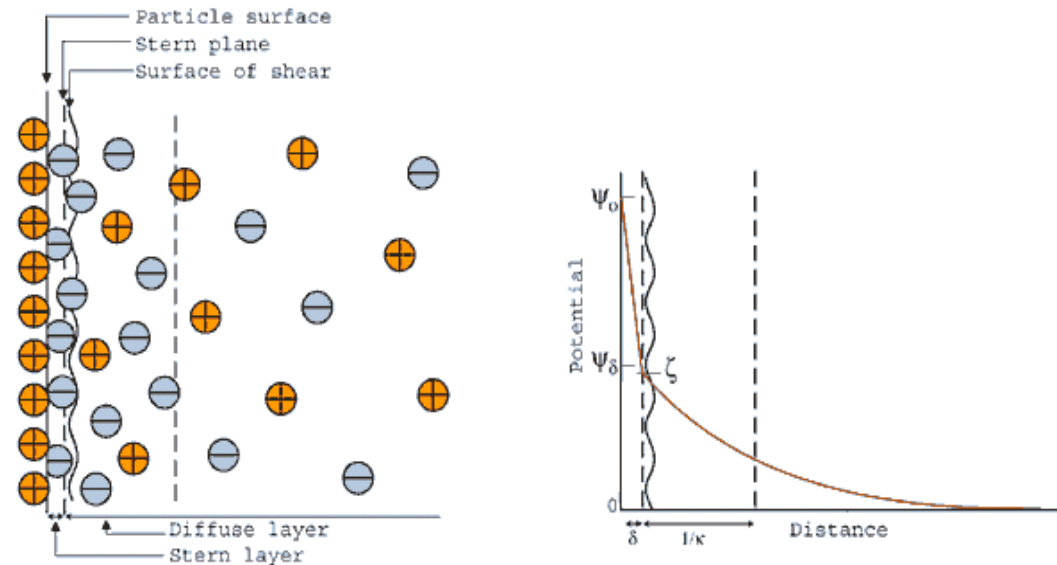
- I colloidi finemente dispersi inoltre, per diminuire l'elevato valore di energia superficiale, adsorbono sulla superficie gli ioni presenti nel solvente, prendendo una carica positiva o negativa a seconda della soluzione acida o basica con cui è a contatto:



- Per mantenere la neutralità la particella, però, è costretta a rivestirsi di un secondo strato elettrico di carica opposta che attrarrà a sua volta ioni opposti.

Il Potenziale Zeta

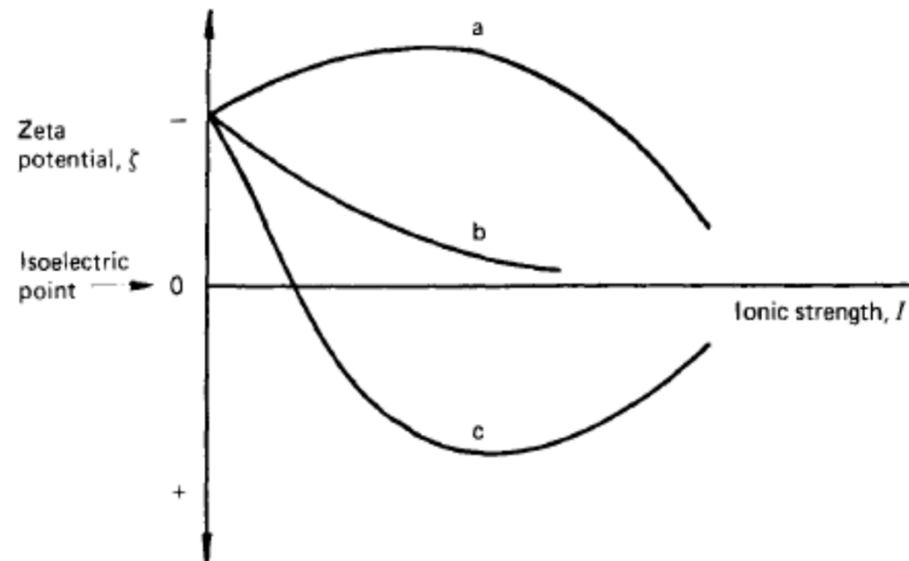
- La differenza di potenziale elettrico esistente tra questi due strati caratterizzati da un legame più saldo con la particella per il primo (detto strato di Stern e rappresenta l'effettivo raggio ionico della particella) e più libero invece per il secondo (detto strato di dispersione), determina il valore del potenziale Zeta che noi misuriamo.



- Rappresentazione del doppio strato elettrico (sinistra) e andamento del potenziale generato da questa sovrapposizione di ioni. Vediamo: Ψ_0 = valore iniziale del potenziale; Ψ_δ = valore effettivo del potenziale Zeta

IL POTENZIALE ZETA

- La grandezza ed il segno del potenziale ζ sono funzioni della forza ionica, cioè dal tipo di ioni e dalla loro concentrazione. Quando la concentrazione degli ioni aumenta, gli ioni nello strato diffusionale tendono a legarsi con quelli degli strati diffusionali delle particelle adiacenti e la stabilità delle particelle si riduce.



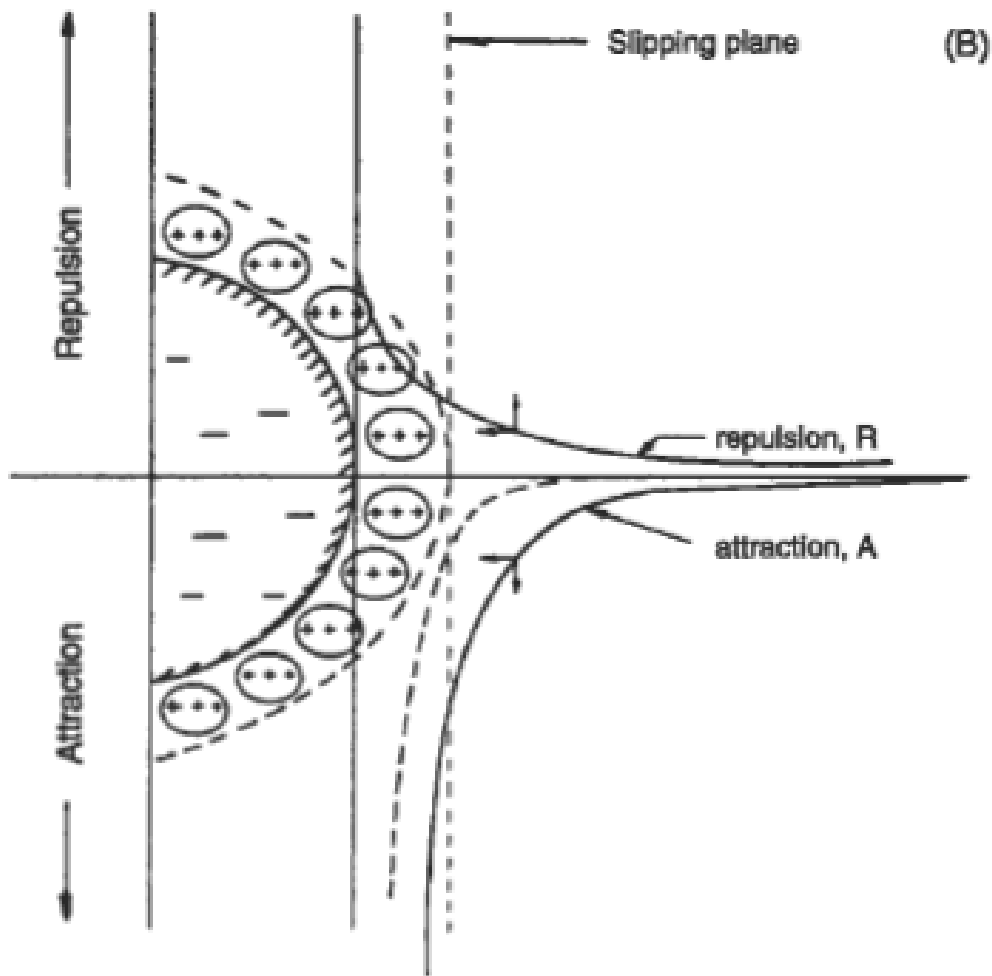
Il valore del potenziale ζ può passare per un massimo (a) per ioni monovalenti o bivalenti, tendere a zero (b) o passa attraverso un minimo (c), se in presenza di ioni bi e trivalenti.

STABILITA' DELLA SOSPENSIONE

- Se il valore del potenziale **NON** è compreso tra ± 30 mV la sospensione di particelle è stabile, cioè vi è una forza repulsiva tra le particelle in grado di **evitare** la loro coagulazione (accrescimento sul punto di contatto).
- Il processo che porta ad una stabilizzazione delle sospensioni per effetto delle forze repulsive è chiamato **stabilizzazione elettrostatica**.
- Per stabilizzare le sospensioni possono anche essere utilizzati degli additivi polimerici o macromolecolari che vengono adsorbiti sulla superficie delle particelle. Il caso tipico è quello della gelatina che è stata utilizzata per stabilizzare le soluzioni di alogenuri di argento.
- I polimeri o le macromolecole creano nella soluzione una serie di circuiti e catene molecolari che impediscono l'aggregazione delle particelle, per tale motivo la forma di stabilizzazione che ne deriva è detta **sterica**.

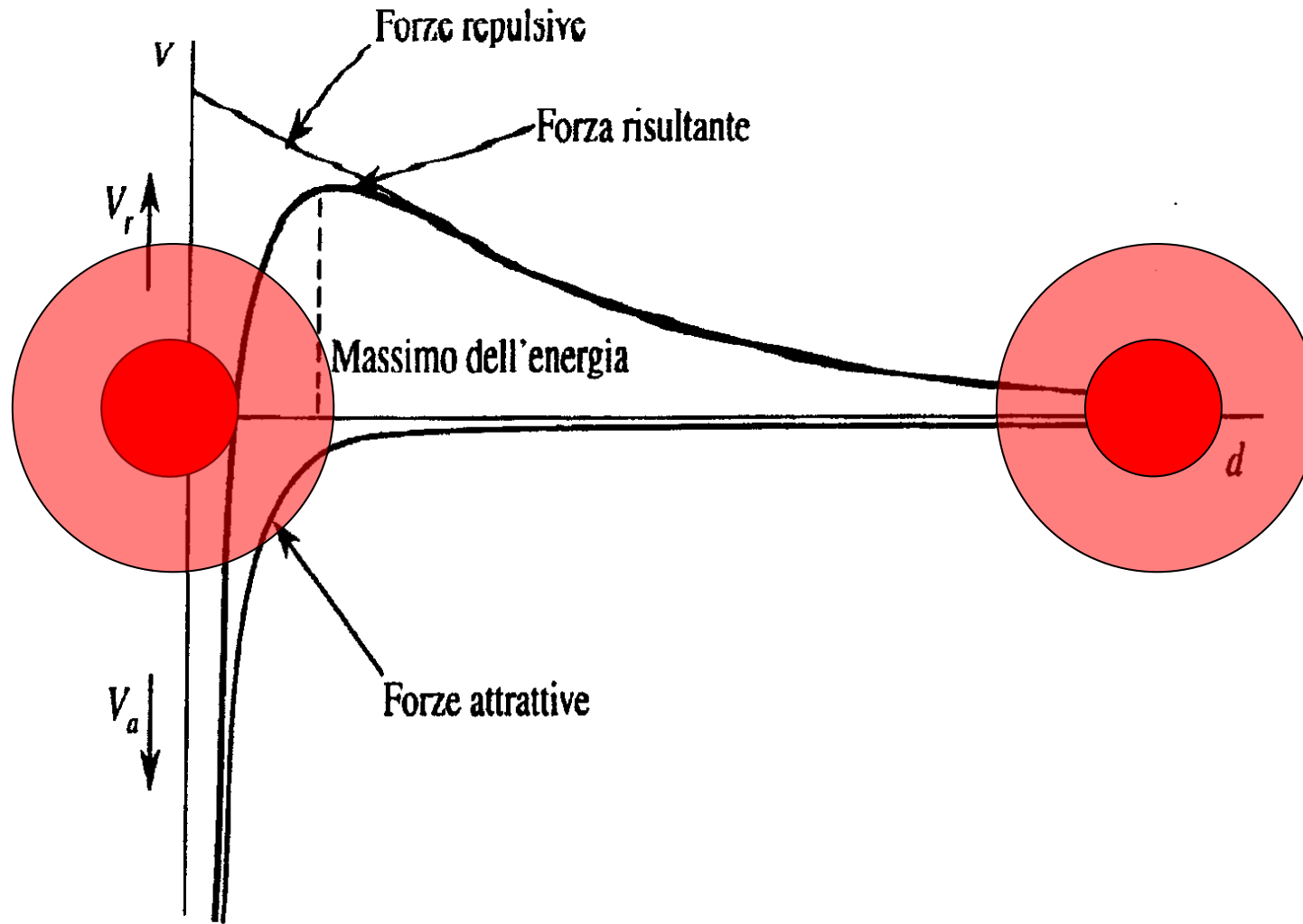
COAGULAZIONE

MECCANISMO DI DESTABILIZZAZIONE



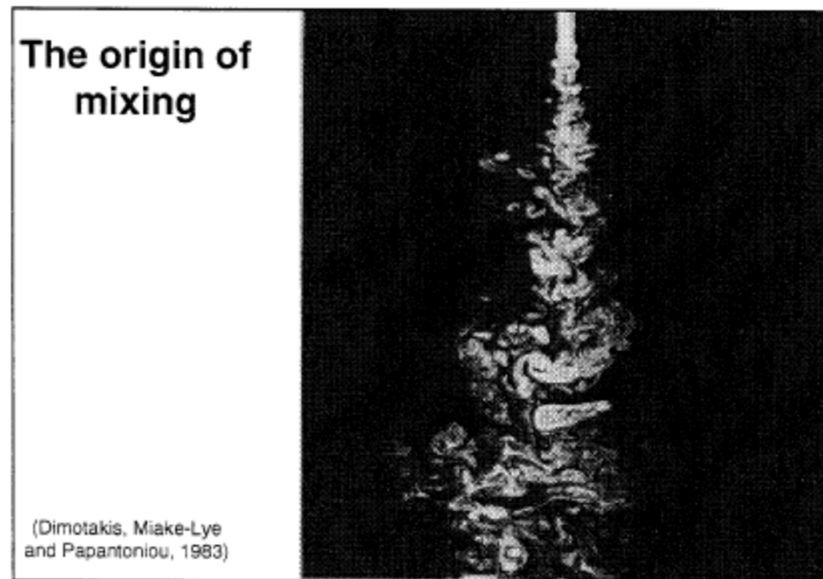
- 1) Diminuzione del potenziale Z
- 2) Il colloide diventa sito per la nucleazione di fiocchi di coagulante
- 3) Aggregazione su siti diversi di polimeri cationici (ponti)

COAGULAZIONE



IL FENOMENO DELLA MISCELAZIONE

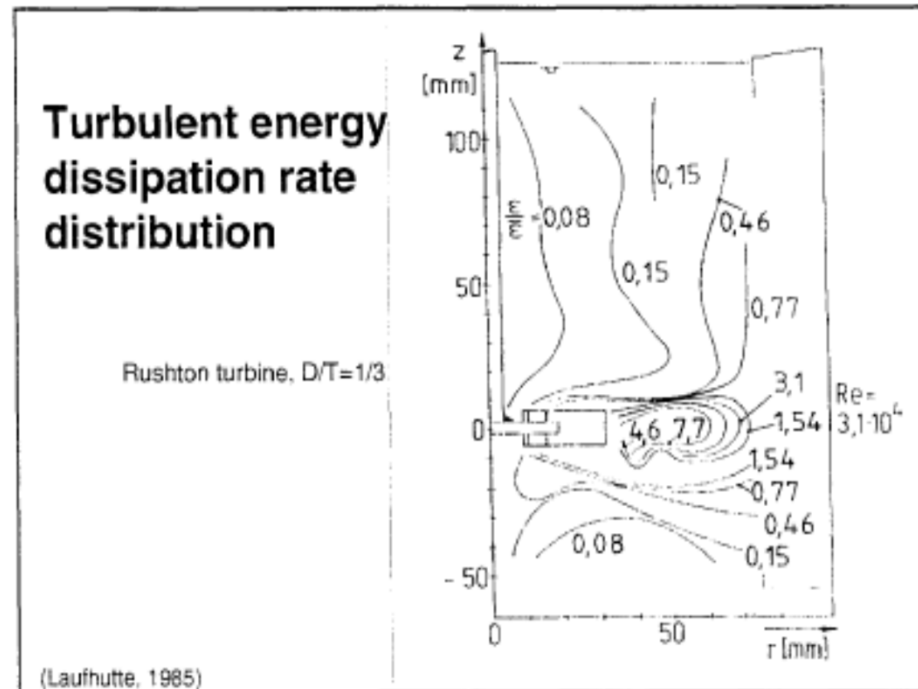
- ✓ La miscelazione è un processo complesso che passa attraverso diversi stadi.
- ✓ La miscelazione inizia con la disintegrazione dell'alimentazione fluida in singoli volumi di liquido che si distribuiscono nel recipiente e divengono sempre più piccoli.



Tale situazione va cambiando nel corso di una fase dinamica del processo con lo spezzamento sempre più spinto dei singoli volumi.

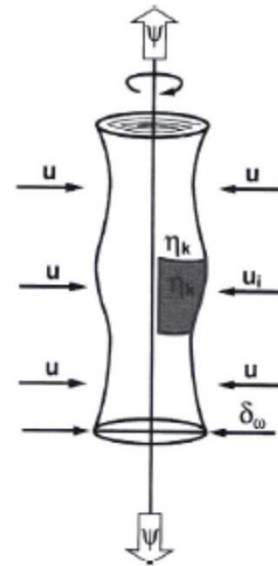
DISOMOGENEITA' DEL MOTO TURBOLENTO

- In un regime turbolento le specie presenti in soluzioni vengono trasportate nell'apparecchiatura in gruppi di numerose molecole, sotto forma di entità a forma di spirale, chiamate in inglese “**eddie**”.
- Il moto turbolento è tridimensionale e causa, attraverso la formazione di vortici, fluttuazioni delle velocità locali.



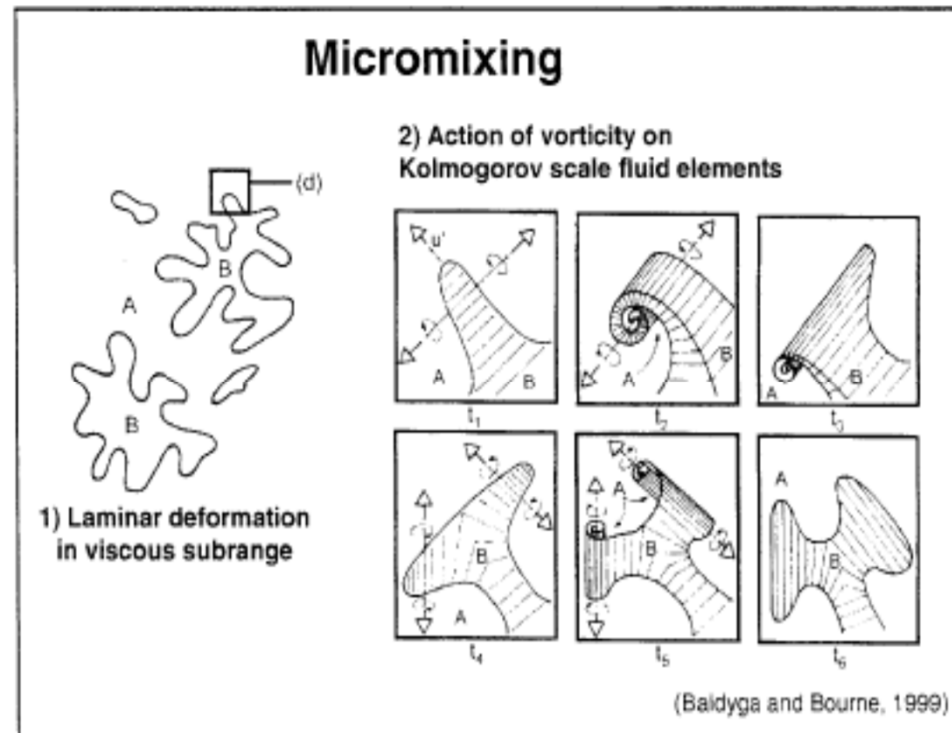
Energia cinetica e deformazioni viscosi

- Le entità a spirale (eddies) interagiscono con il fluido circostante e generano entità più piccole, che producono a loro volta, dall'interazione con il fluido circostante, entità ancora minori.
- L'agitatore fornisce l'energia cinetica alle entità di dimensioni maggiori che trasmettono, successivamente, tale energia alle entità di dimensioni minori.
- L'energia cinetica è spesa nelle deformazioni viscosi di volumetti del liquido ed è trasformata in energia interna del fluido



LA MICROSCALA DI KOLMOGOROV

Descrive la dimensione dell'entità più piccola nel fluido ed è la lunghezza caratteristica per la dissipazione viscosa dell'energia cinetica



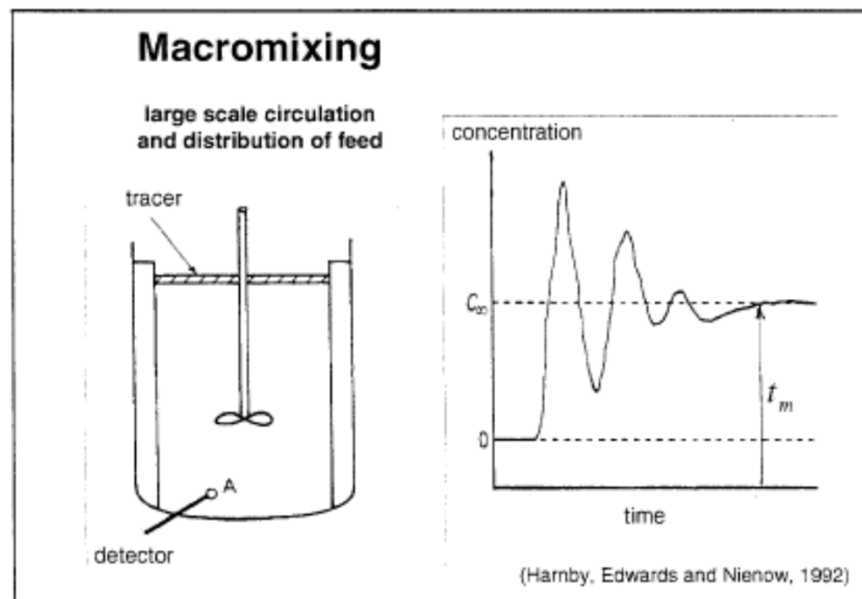
MACROMIXING, MESOMIXING E MICROMIXING

La miscelazione in un volume agitato avviene attraverso tre fasi:

1. Un liquido è disperso in un altro e si ottiene una composizione media costante, ma alla scala micro vi è una segregazione tra i due liquidi (**macromixing**) .
2. La segregazione dei liquidi si riduce progressivamente nel volume considerato, sicché l'area di contatto tra i due liquidi aumenta notevolmente e si ha un mescolamento convettivo inerziale (**mesomixing**).
3. Si verifica la miscelazione a livello molecolare sicché la segregazione tra le due fasi in pratica scompare. La miscela raggiunge condizioni di omogeneità a livello molecolare (**micromixing**).

MACROMIXING

La scala del macromixing è quella dell'apparecchiatura e la dinamica è di alcuni secondi.



Il tempo caratteristico è pari a:

$$\tau_c = \frac{V_c}{Q_c}$$

MICROMIXING

- Si riferisce alla deformazione dei volumetti fluidi elementari e comporta la diffusione dei reagenti sino al contatto e la conseguente reazione.
- La velocità del micromixing dipende dalla dall'energia dissipata localmente, mentre non dipende dall'apparecchiatura, né dall'organo che ha generata la movimentazione del fluido.
- il tempo del micromixing è calcolato in modo approssimato dalla relazione proposta da Baldiga e Bourne (1986) :

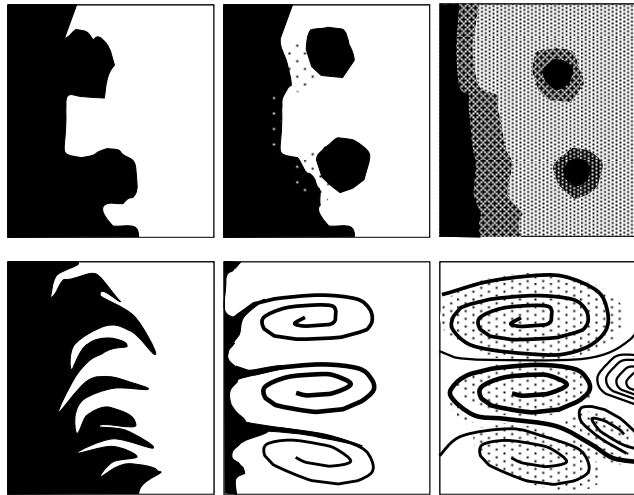
$$\tau_{\omega} \cong 12 \left(\frac{V}{\varepsilon} \right)^{0.5}$$

- La scala del “micromixing” è quella assegnata da **Kolmogorov**:

$$\lambda_k = \left(\frac{v_f^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}$$

MECCANISMI DEL MICROMIXING

- Il micromixing ha luogo attraverso due possibili meccanismi: la distribuzione laminare delle regioni segregate e l'erosione delle regioni segregate per turbolenza.



- La reazione ha luogo all'interfaccia tra le regioni segregate e nelle regioni dove vi è la miscelazione, da cui l'importanza della micromiscelazione.

TEMPI CARATTERISTICI DEL PROCESSO DI PRECIPITAZIONE

- I processi di miscelazione e di reazione, devono essere molto più veloci del processo di nucleazione se si vuole che essi non influenzino quest'ultimo processo e l'intera operazione di precipitazione, cioè:

$$t_m + t_r \ll t_{ind}$$

con t_n , t_r , e tempi di mescolamento, reazione ed induzione

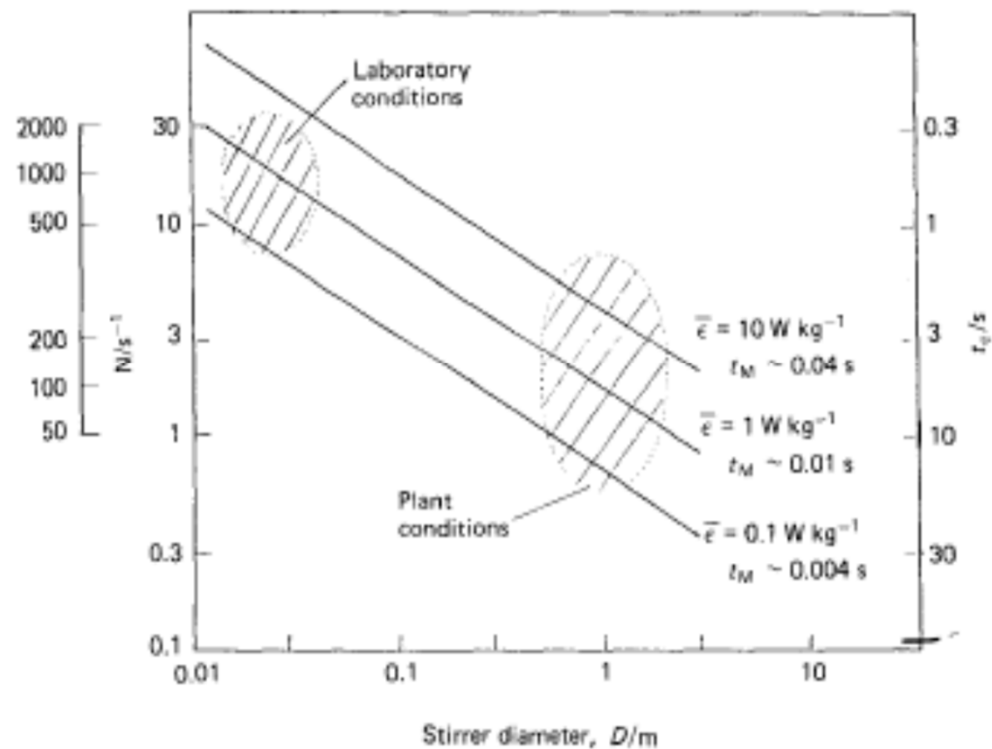
- Poiché solitamente $t_r \ll t_{ind}$ è necessario verificare che:

$$t_m \ll t_{ind}$$

CONFRONTO TRA TEMPI DI MOVIMENTAZIONE LIQUIDO E MICROMISCELAZIONE

- Il tempo medio di ricircolazione di un fluido in un recipiente agitato da una turbina Rushton, t_c , è dato da :

$$t_c \cong \frac{V}{v_l} = \frac{V}{N_Q N d_T^3}$$

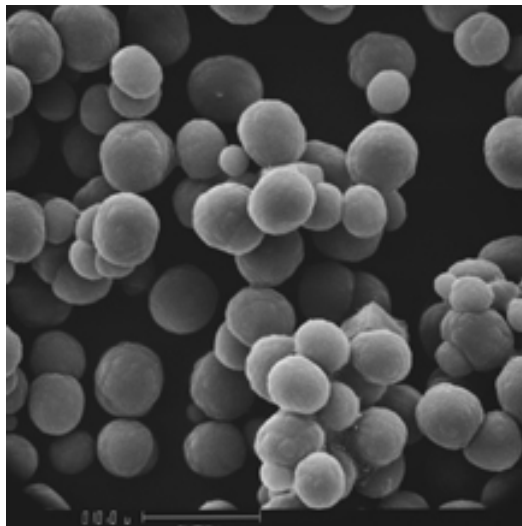


PROCESS INTENSIFICATION

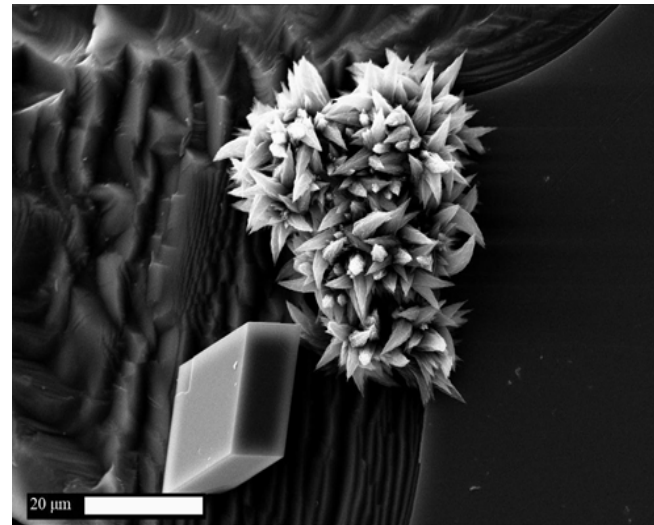
- In molti processi di precipitazione, specialmente in quelli finalizzati alla produzione di nanopolveri, si opera a rapporti di sovrassaturazione molto elevate, $S \cong 1000 \div 10000$, che comportano **tempi di induzione dell'ordine del millisecondo**, sicché il tempo di miscelazione da realizzare deve essere anch'esso di millisecondi.
- Se si vogliono ottenere condizioni di micromixing bisogna ricorrere ad apparecchiature particolari quali reattori a getti collidenti ed a dischi rotanti, casi tipici di **“process intensification”**.

PRECIPITAZIONE E POLIMORFISMO

- Nella precipitazione del carbonato di calcio a 30°C, con blanda agitazione si osservano tre morfologie diverse, aragonite, vaterite e calcite, mentre sotto agitazione molto spinta si è verificata solo la prima forma, l'aragonite.



vaterite



calcite

aragonite