



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

# Crystal Size Distribution

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 -UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

# CRYSTAL SIZE DISTRIBUTION (CSD)

E' spesso il parametro più importante da valutare sul prodotto cristallino, in quanto è indice:

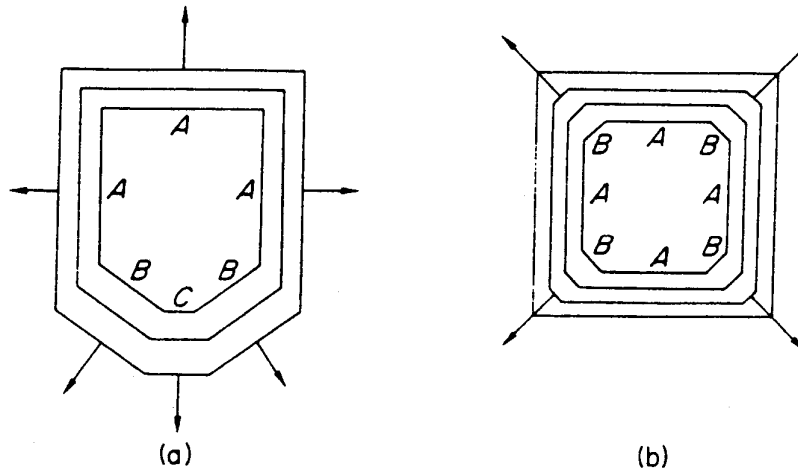
- Delle **prestazioni** del processo;
- Influisce direttamente sulla **facilità della separazione** dei cristalli dal liquido madre;
- Influisce direttamente sulla facilità di **essicamento**, **stoccaggio** ed **uso** del prodotto;
- Determina indirettamente la **purezza** del prodotto, le **caratteristiche** chimico-fisiche (colore, forma) e la eventuale formazione di **agglomerati**.

E' determinato dalla crescita dei cristalliti successivamente alla loro formazione.

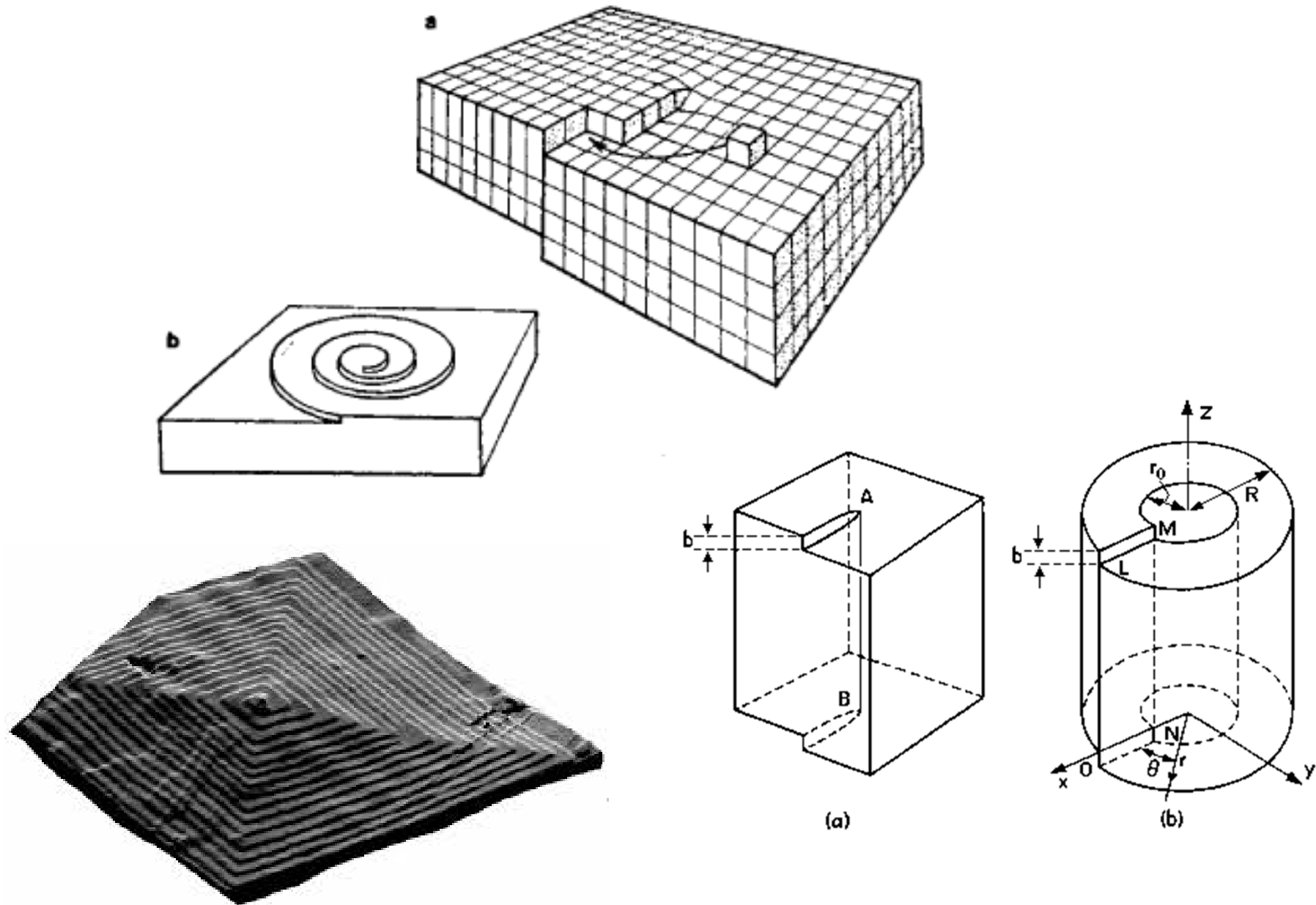
## MECCANISMO DI CRESCITA DEI CRISTALLI

---

- I cristalli crescono mediante la crescita delle single facce che lo stesso presenta. La velocità di crescita può variare da faccia a faccia.
- Questo implica che la forma potrebbe non essere mantenuta durante la crescita. Le facce a crescita più celere tenderanno ad essere inglobate ed eliminate.



# Meccanismo di crescita su dislocazione cristallina lineare



## Velocità di crescita cristallina

---

Ci sono tre modi per esprimere la velocità di crescita dei cristalli:

- **velocità lineare di accrescimento della faccia**, ovvero la velocità di avanzamento della faccia cristallografica  $v$  in metri per secondo, misurato perpendicolarmente alla stessa:

$$v = \frac{ds}{dt}$$

- **velocità lineare di accrescimento**,  $G$ , che misura la variazione di una dimensione caratteristica del cristallo  $L$  in funzione del tempo ed è espressa in m/s.  $L$  corrisponde di norma alla seconda dimensione. E' l'espressione più usata nella pratica tecnico - industriale.

$$G = \frac{dL}{dt} = 2v$$

## Velocità di crescita cristallina

---

- **velocità di accrescimento della massa**, espresso come flusso di massa verso la superficie cristallina totale ed espresso in  $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Con  $M_C$  e  $A_C$  massa e superficie di un cristallo, si ottiene:

$$R_G = \frac{1}{A_G} \frac{dM_C}{dt}$$

Il parametro non vede la crescita di una sola dimensione, ma la media complessiva di tutte. E' utile per calcoli sulle rese e per il design delle apparecchiature. Tra  $G$  and  $R_G$  esiste la relazione:

$$R_G = \frac{3\alpha\rho_c}{\beta} G$$

## Cinetica di accrescimento dei cristalli

---

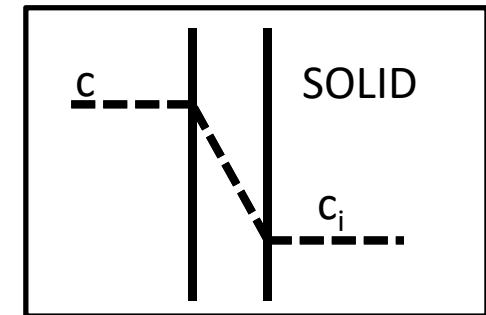
Il processo di accrescimento di un cristallo avviene in due stadi:

- 1) Il soluto, sotto forma di aggregati molecolari, si trasferisce dalla soluzione sulla superficie del cristallo (all'interfaccia), ove viene adsorbito.
- 2) Gli aggregati molecolari adsorbiti diffondono dall'interfaccia sulla superficie del cristallo, si strutturano in celle cristalline elementari ed infine si integrano nella struttura cristallina.

Questi passaggi possono essere espressi da equazioni del tipo

$$R_G = k_d A(c - c_i)$$

$$R_G = k_r (c_i - c^*)^v$$



Dove i coefficienti diffusivi possono essere espressi attraverso equazioni di tipo Arrhenius:

$$k_d = k_{d0} e^{-E_d/R_g T}$$

$$k_r = k_{r0} e^{-E_r/R_g T}$$

## Cinetica di accrescimento dei cristalli

---

Il modo più semplice per esprimere la cinetica di crescita è quindi :

$$R_G = k_G (c - c^*)^m$$

dove  $m$  è l'ordine di accrescimento (normalmente compreso tra 1 e 2)



## Cinetica di accrescimento dei cristalli in funzione di L

---

- Per cristalli di dimensione diversa, si possono osservare velocità di accrescimento diversi. Il fenomeno può essere spiegato dalla differente densità di dislocazioni presenti, che hanno bisogno di un certo spazio per poter esistere.
- Quando il numero di dislocazioni è elevato, il cristallo tende a crescere più velocemente. Questo vale per i cristalli più grandi, che hanno maggiore volume e superficie per ospitare un maggior numero di dislocazioni.
- Questo implica che i cristalli più grandi crescono maggiormente rispetto a quelli più piccoli. Posti nello stesso sistema, a medesime condizioni di sovrasaturazione, la parte di energia più grande che deriva della forza spingente viene quindi assorbita dai cristalli più grandi.
- L'espressione di G viene così corretta per tener conto della variazione in funzione di L (equazione di Avrami, Stevens and Larson, con b and  $\tau$  parametri di fitting):

$$G(L) = G_0 \left( 1 + \frac{L}{G_0 \tau} \right)^b$$

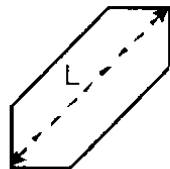
# Definizioni per la dimensione

Nome	Definizione
Lunghezza	Lunghezza massima visibile
Diametro per setacciatura	Larghezza dell'apertura a quadrato minima che permette il passaggio del cristallo
Diametro volumetrico	Diametro di una sfera avente lo stesso volume del cristallo
Diametro superficiale	Diametro di una sfera avente la stessa superficie del cristallo
Diametro dell'area proiettata	Diametro di una sfera avente la stessa superficie proiettata del cristallo quando visto da angolazione fissata

# Fattore di forma

Geometria	$k_v$	$k_s$
Sfera	0.524	3.142
Tetraedro	0.118	1.732
Ottaedro	0.471	3.464
Prisma esagonale	0.867	5.384
<b>Cubo</b>	<b>1.000</b>	<b>6.000</b>
Agoforme 5 x 1 x 1	0.040	0.880
Piastrina 10 x 10 x 1	0.010	2.400

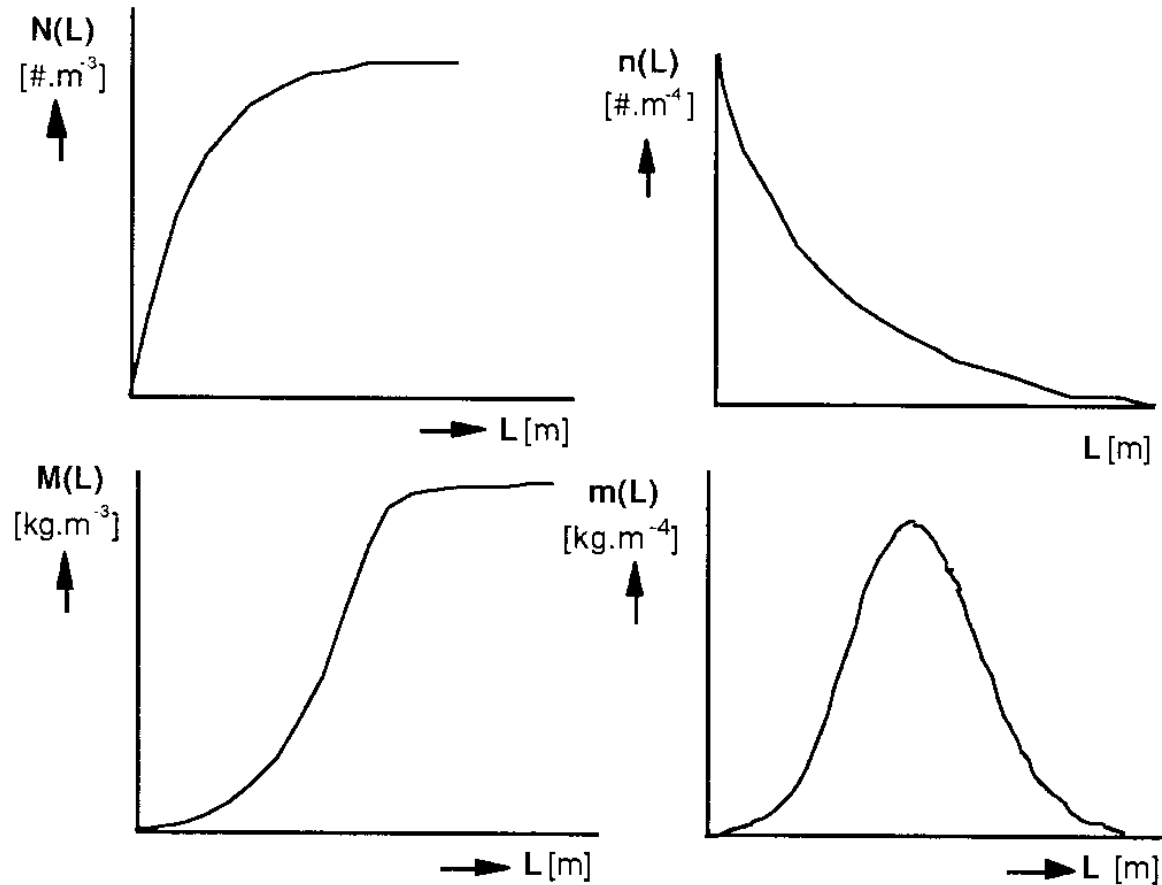
Shape factors  $k_a$  and  $k_v$



$$\text{crystal surface} = k_a L^2$$

$$\text{crystal volume} = k_v L^3$$

# La rappresentazione della CSD



Cumulativo:

Densità:

$N(L)$  numero e  $M(L)$  massa dei cristalli

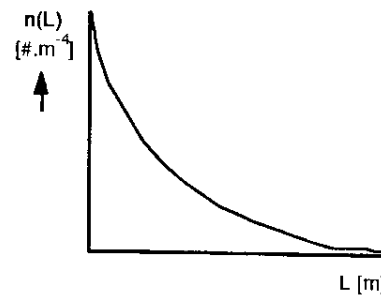
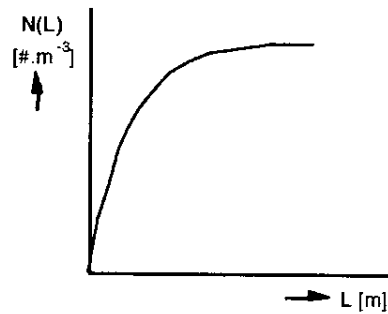
$n(L)$  numero e  $m(L)$  massa dei cristalli

# La rappresentazione della CSD in caso di $N(L)$ o $n(L)$

$$N(L) = \int_0^L n(L) dL \quad [\# / m^3]$$

$$N_T = \int_0^{\infty} n(L) dL$$

$$n(L) = \left. \frac{dN(L)}{dL} \right|_L \quad [\# / m \cdot m^3]$$

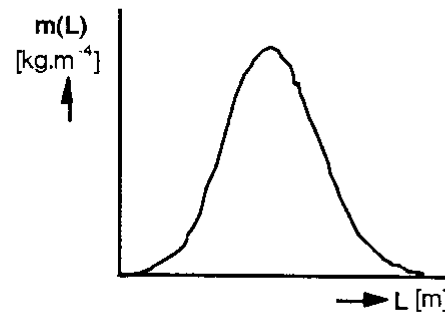
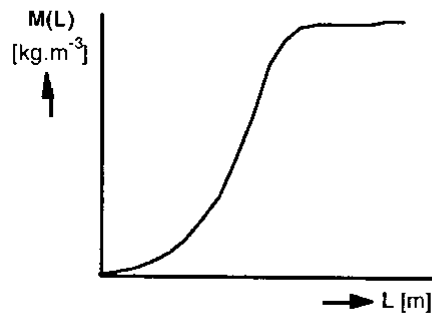


# La rappresentazione della CSD in caso di $M(L)$ o $m(L)$

$$M(L) = \int_0^L m(L) dL = \rho k_v \int_0^L L^3 n(L) dL \quad [\text{kg} / \text{m}^3]$$

$$M_T = \int_0^{\infty} m(L) dL = \rho k_v \int_0^{\infty} L^3 n(L) dL$$

$$m(L) = \left. \frac{dM(L)}{dL} \right|_L \quad [\text{kg} / \text{m} \cdot \text{m}^3]$$



# La rappresentazione della CSD

## Momenti

$$m_j = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL \quad [m^j / m^3]$$

Numero totale

$$N_T = m_0$$

Lunghezza totale

$$L_T = m_1$$

Superficie totale

$$A_T = k_a m_2$$

Volume totale

$$V_T = k_v m_3$$

Massa totale

$$M_T = \rho k_v m_3$$

$$M_T = \rho_c k_v \int_0^{\infty} n(L) \cdot L^3 dL = \rho_c k_v \cdot m_3$$

SE

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{L}{\tau \cdot G}}$$

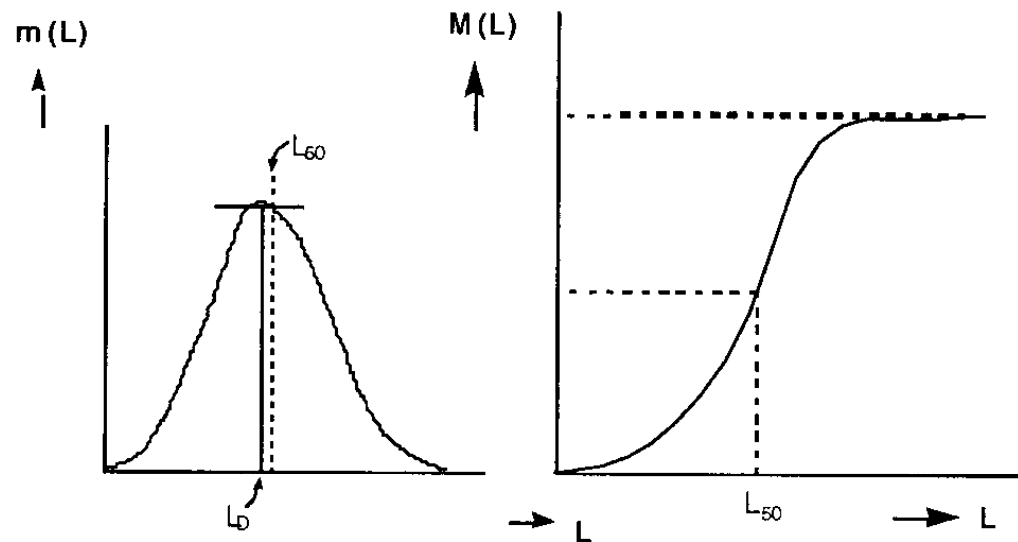


*Caso particolare  
del bilancio di  
popolazione!*

$$M_T = 6 \cdot \rho_c k_v \cdot n_0 \cdot (G \cdot \tau)^4$$

# La rappresentazione della CSD

## Dimensione modale, media e mediana



Modale  $L_D =$  Dimensione massima della distribuzione  $m(L)$

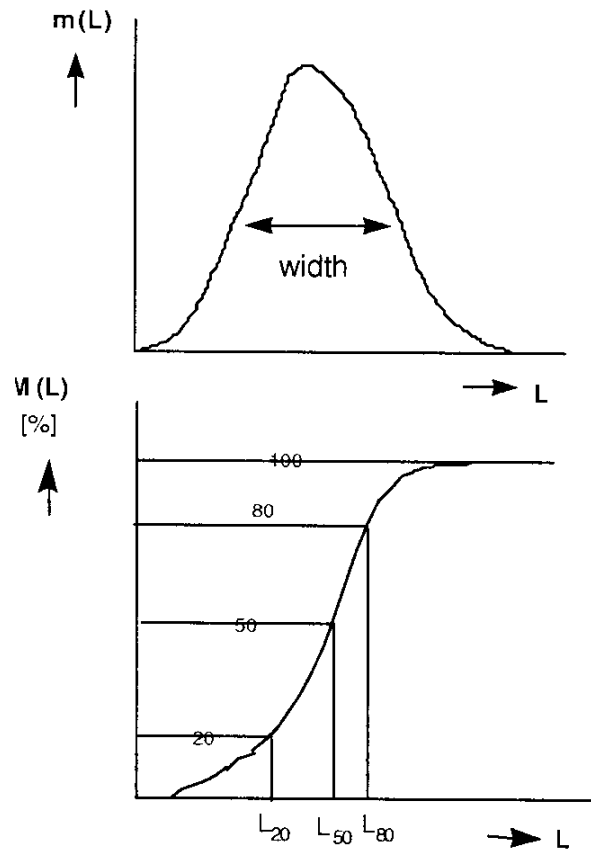
Mediana  $L_m = L_{50}$   $\int_0^{L_{50}} \frac{n(L) L^3 dL}{m_3} = 0.5$

Media  $= \frac{m_4}{m_3}$



# La rappresentazione della CSD

## Larghezza della distribuzione CV



$$CV = \left[ \frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1 \right]^{0.5}$$

$$CV = \frac{L_{80} - L_{20}}{2L_{50}}$$

or

$$CV = \ln \frac{L_{75}}{L_{25}}$$

# Variabili e unità

<b>Distribuzione cumulativa</b>			<b>Distribuzione di densità</b>		
<i>Nome</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Unità</i>	<i>Nome</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Unità</i>
<b>Numero</b>	N(L)	$\#/m^3\text{slurry}$	<b>Densità della popolazione</b>	n(L)	$\#/m^3\text{slurry m}$
<b>Volume</b>	V(L)	$m^3/m^3\text{slurry}$	<b>Densità del volume</b>	v(L)	$m^3/m^3\text{ slurry m}$
<b>Massa</b>	M(L)	$kg/m^3\text{ slurry}$	<b>Densità di massa</b>	m(L)	$kg/m^3\text{ slurry m}$

# Caratterizzazione della CSD - Setacciatura

- Il metodo più preciso ma difficilmente praticabile è l'analisi di immagini al microscopio (MIA).
- Il metodo più utilizzato è la setacciatura (SV).
- Consiste nel porre uno sopra l'altro, con quello a maglia più stretta sotto e quello a maglia più larga sopra. Dopo aver caricato il campione sul setaccio superiore, si pone il sistema in vibrazione, i cristalli con seconda dimensioni più piccoli della maglia cadranno sui setacci inferiori, mentre gli altri verranno trattenuti. Alla fine, su ogni setaccio, si sarà accumulata una

$$x(L) = \frac{M(L)}{M_T} \quad \text{va di campione pari a :}$$

- Questa massa comprende cristalli di dimensioni  $L_i$ , compresi tra il valore di maglia del setaccio  $i$ -esimo  $L_i^*$  e quello superiore  $L_{i+1}^*$ . La dimensione di tutti i cristalli in questo intervallo verrà assunto come  $L_i = (L_i^* + L_{i+1}^*) / 2$ .
- La distribuzione è quindi valutata come:

$$L_{wm} = \sum_i x_i(L)L$$

$$CV = \frac{1}{L_{wm}} \sqrt{\frac{\sum_i (L_i - L_{wm})^2}{N-1}}$$

# Caratterizzazione della CSD - Setacciatura



La setacciatura può essere eseguita:

- A secco
- A umido (con una fase liquida a solubilità zero verso il solido, da usare in caso di forte agglomerazione e sticking)

La vibrazione può essere indotta in continuo o ad impulsi:

- Meccanicamente
- Ultrasuoni

Tempo di misura: 10 -15 minuti

Cristallo più piccolo misurabile: 20 micron

**Misura la seconda dimensione**

La scelta della maglia dei setacci segue le indicazioni ASTM

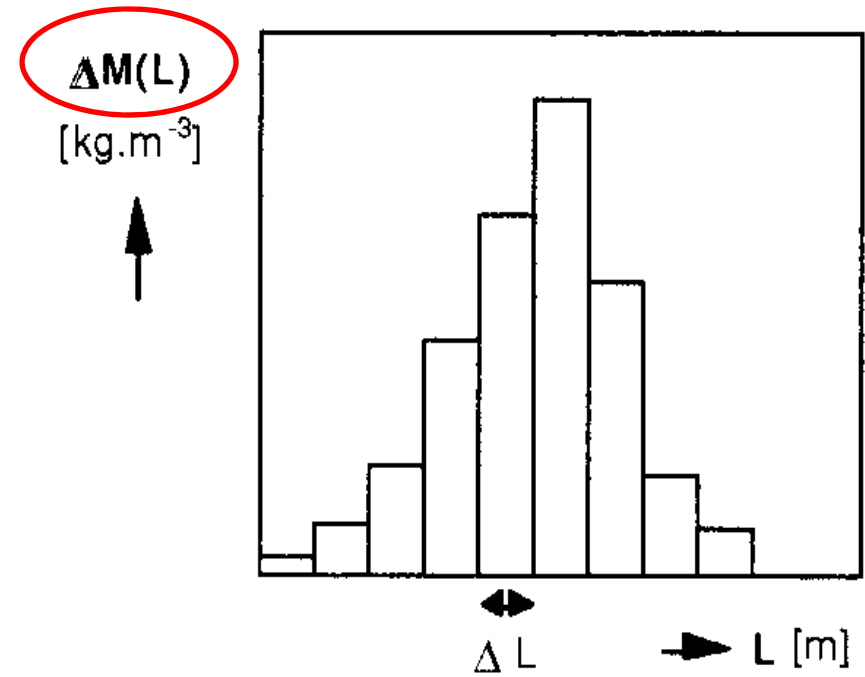
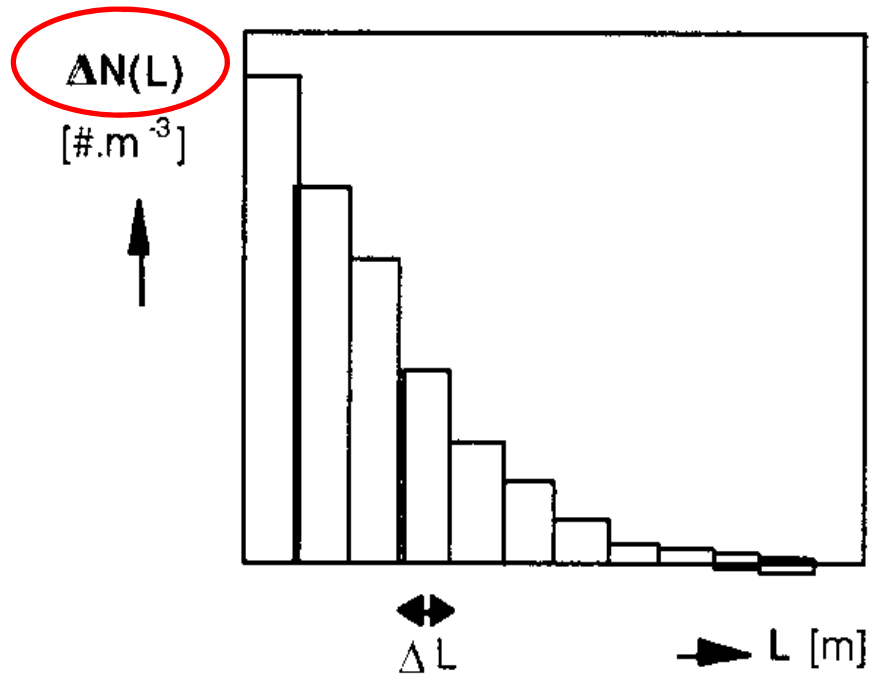
# Caratterizzazione della CSD - ASTM

## ASTM E11 - Sieve Designation

Standard	Altern.	Standard	Altern.	Standard	Altern.
125.00 mm	5.00	9.50 mm	3/8	425 µm	No. 40
106.00 mm	4.24	8.00 mm	5/16	355 µm	No. 45
100.00 mm	4	6.70 mm	0.265	300 µm	No. 50
90.00 mm	3 ½	6.30 mm	¼	250 µm	No. 60
75.00 mm	3	5.60 mm	No. 3 ½	212 µm	No. 70
63.00 mm	2 ½	4.75 mm	No. 4	180 µm	No. 80
53.00 mm	2.12	4.00 mm	No. 5	150 µm	No. 100
50.00 mm	2	3.35 mm	No. 6	125 µm	No. 120
45.00 mm	1 ¾	2.80 mm	No. 7	106 µm	No. 140
37.50 mm	1 ½	2.36 mm	No. 8	90 µm	No. 170
31.50 mm	1 ¼	2.00 mm	No. 10	75 µm	No. 200
26.50 mm	1.06	1.70 mm	No. 12	63 µm	No. 230
25.00 mm	1	1.40 mm	No. 14	53 µm	No. 270
22.40 mm	7/8	1.18 mm	No. 16	45 µm	No. 325
19.00 mm	¾	1.00 mm	No. 18	38 µm	No. 400
16.00 mm	5/8	850 µm	No. 20	32 µm	No. 450
13.20 mm	0.530	710 µm	No. 25	25 µm	No. 500
12.50 mm	½	600 µm	No. 30	20 µm	No. 635
11.20 mm	7/16	500 µm	No. 35		

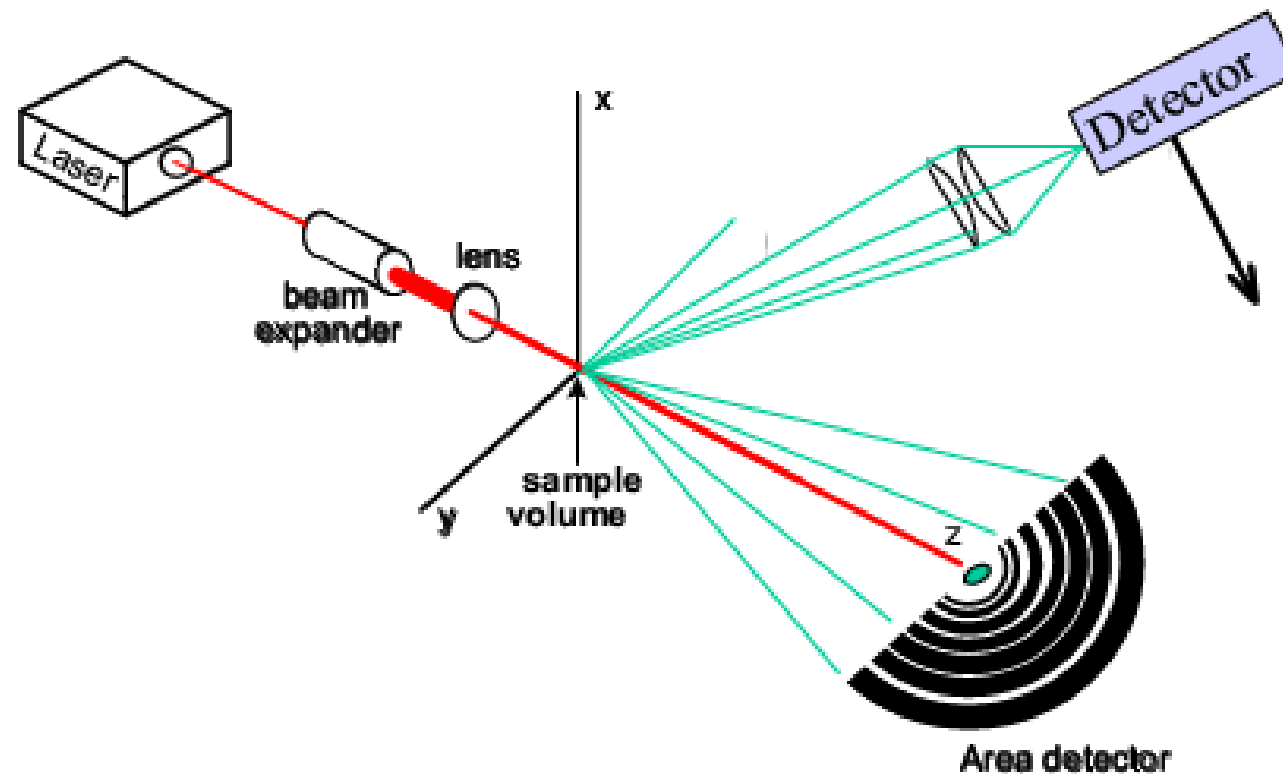
# REPRESENTATIONS OF CSD

## Istogramma

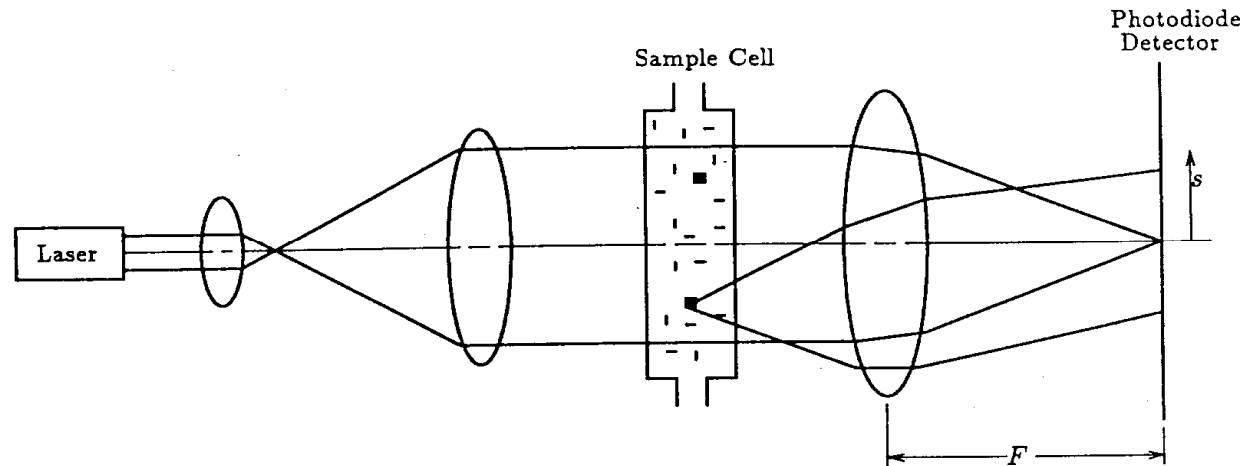


# FORWARD LIGHT SCATTERING (FLS)

Si misura la CSD attraverso la difrazione di un raggio laser attraverso la sospensione dei cristalli.



# Principio della FLS



- Viene registrato l'intensità del raggio diffratto come funzione di un angolo, detto di scattering, con raggio interno pari a  $s_i$ .
- L'energia diffratta dalle particelle di dimensioni  $L$  è pari a  $e_t(s_i)$ , e viene valutata mediante l'equazione sulla diffrazione di **Fraunhofer**.



# Principio della FLS

$$\begin{pmatrix} e_t(s_1) \\ \cdot \\ \cdot \\ e_t(s_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_1 e'(L_1, s_1) & \cdot & \cdot & w_p e'(L_p, s_1) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ w_1 e'(L_1, s_n) & \cdot & \cdot & w_p e'(L_1, s_n) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} m(L_1) \\ \cdot \\ \cdot \\ m(L_p) \end{pmatrix}$$

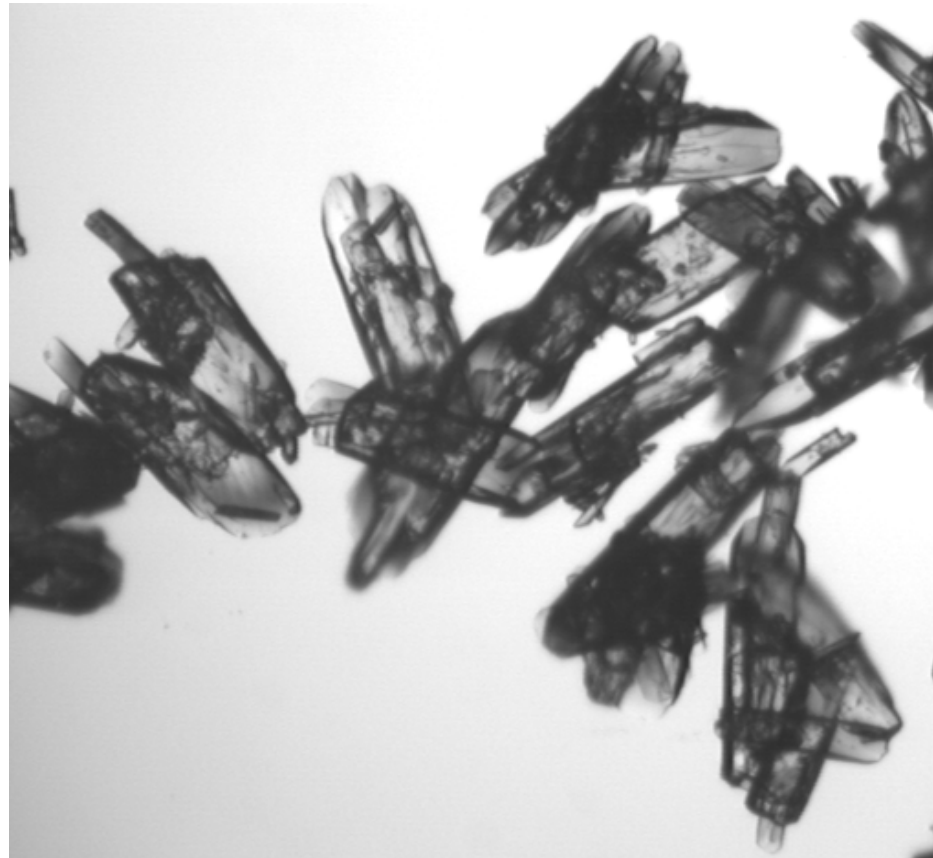
Con una tecnica di deconvoluzione, è possibile risolvere il set di equazioni, ottenendo il vettore sconosciuto  $m$  (la distribuzione della massa in funzione di  $L$ ) dato il vettore  $e_t$

# Limiti

- L'equazione di Fraunhofer predice l'esito per particelle sferiche, per cui la tecnica potrebbe risultare non precisa per solidi di forma diversa, soprattutto longilinee.
- Per ovviare parzialmente il problema, è stata proposta una tecnica di correzione da parte di **Brown and Felton** che convertono i valori misurati in valori reali di misura delle particelle.

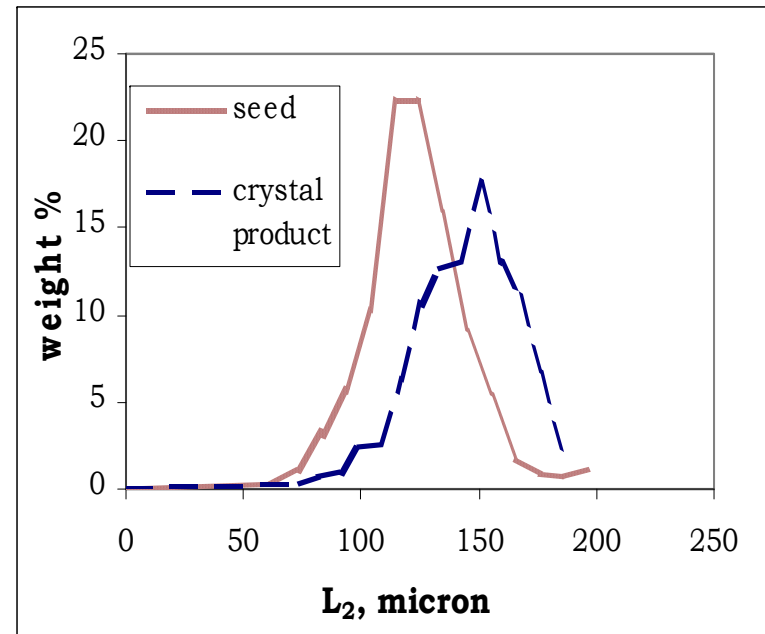
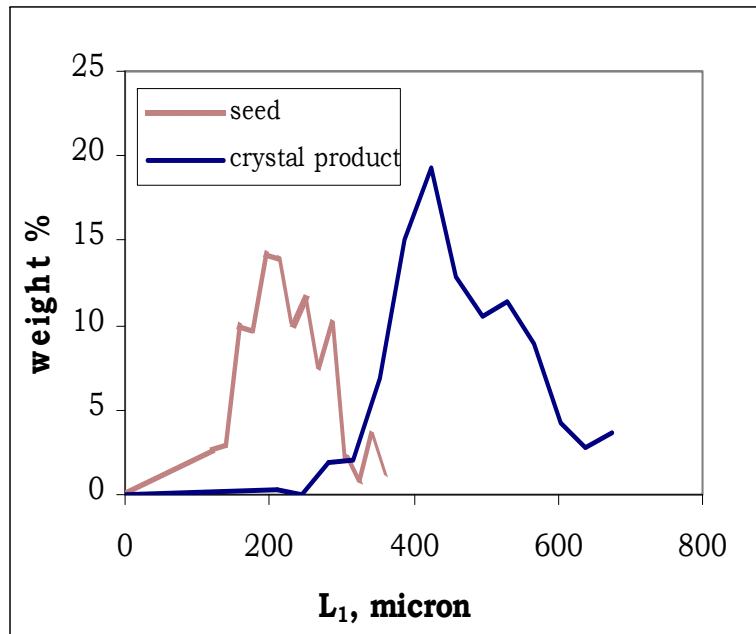
# Confronto CSD ottenuti con MIA e FLS

- Caso esaminato: Cristalli di destrosio monoidrato

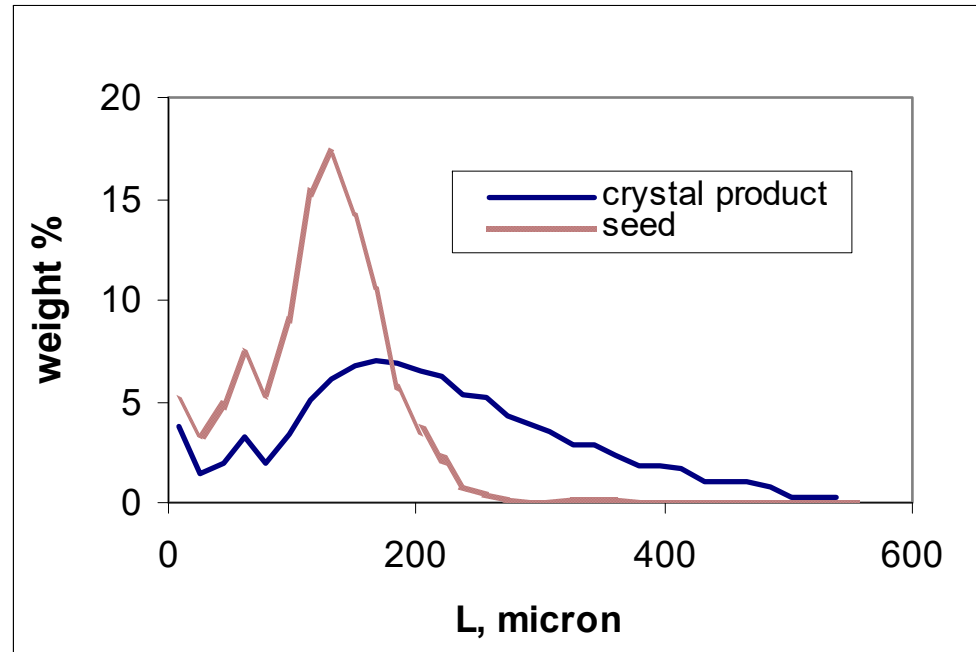


# Risultati dalla MIA

$L_1$  prima dimensione,  $L_2$  seconda dimensione;  $L_1/L_2 \cong 3$



# Risultati FLS



	MIA Valori medi		FLS Valori medi
	$L_1, \mu\text{m}$	$L_2, \mu\text{m}$	$L, \mu\text{m}$
Semina	208	117	129
Prodotto	436	137	201

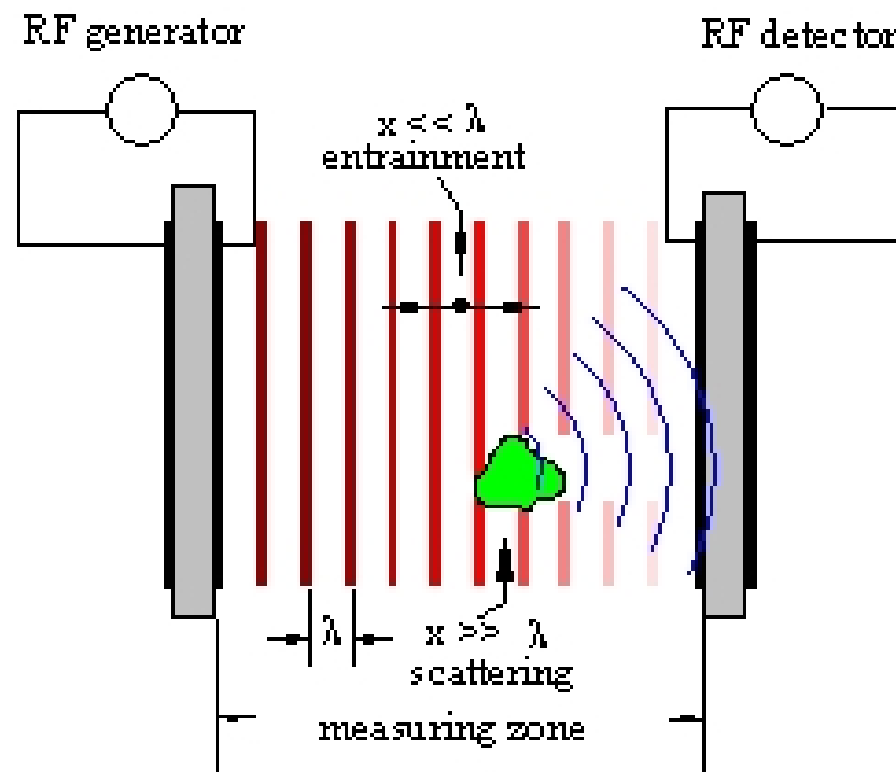
Confronto

# FLS - Conclusioni

- Elevata risoluzione e buona riproducibilità.
- Fornisce valori di area proiettata.
- Elevato intervallo di misura:  $<1\mu\text{m} \rightarrow 6000\mu\text{m}$
- L'applicazione online richiede una diluizione spinta del campione ( $< 1\%$ ).
- La misura di particelle non sferiche richiede tecniche di correzione della misura.

## Attenuazione degli ultrasuoni (UA)

Un generatore ad alta frequenza è connesso ad un trasduttore piezoelettrico ad ultrasuoni. L'impulso ad ultrasuoni interagisce con le particelle in sospensione.



## Principio della UA

L'attenuazione dell'onda sonora a frequenza  $f_i$   
per la concentrazione di un area proiettata pari a  $c_{PF}$  è dato  
dalla:

$$\alpha(f_i, L) = \frac{1}{\Delta S \cdot c_{PF}} \ln(I_0/I)_{f_i}$$

Per la  
dimensione L

and

$$a_T(f_i) = \int_0^{\infty} \alpha(f_i, L) \cdot f(L) dL$$

Per tutte  
le dimensioni

Per trovare la CSD, è necessario usare una  
tecnica di deconvoluzione.

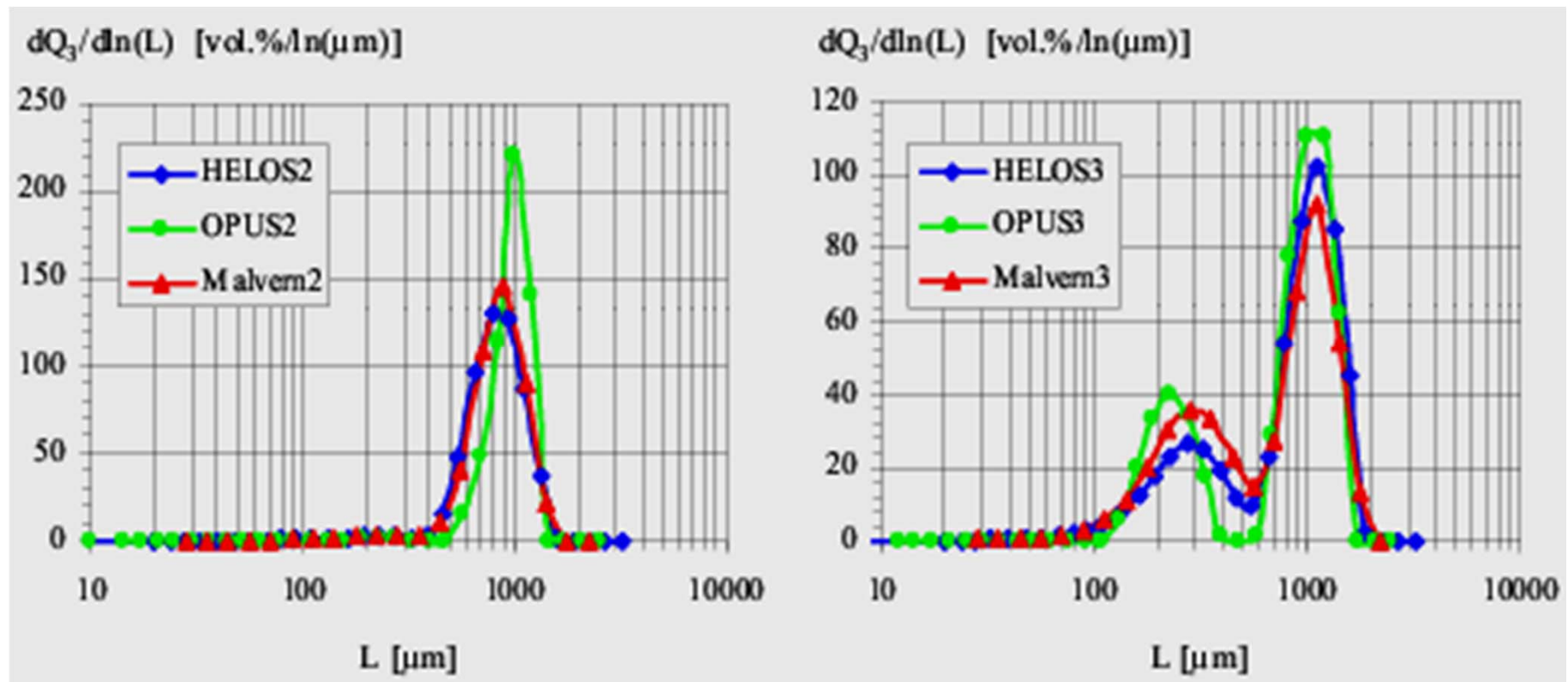


# Confronto tra UA e FLS

Helos (FLS by Sympatec), Malvern2 (FLS),  
OPUS (UA by Sympatec).

UA

FLS

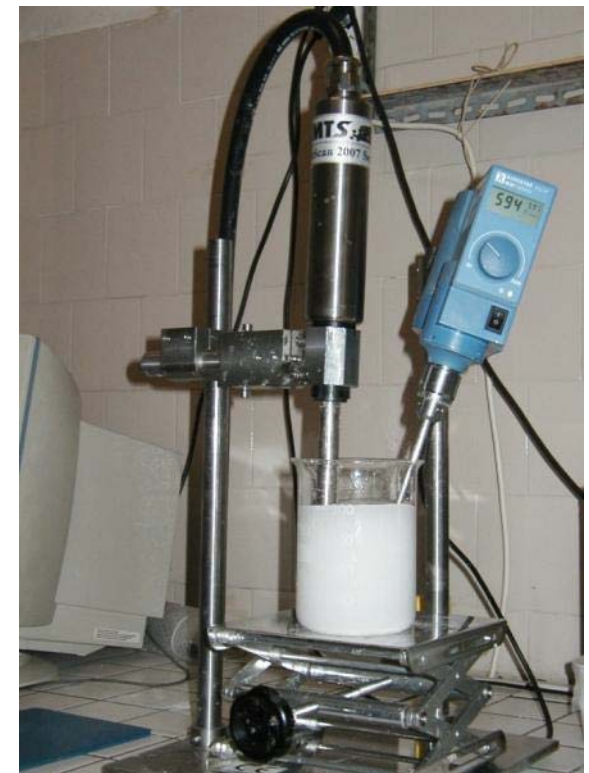
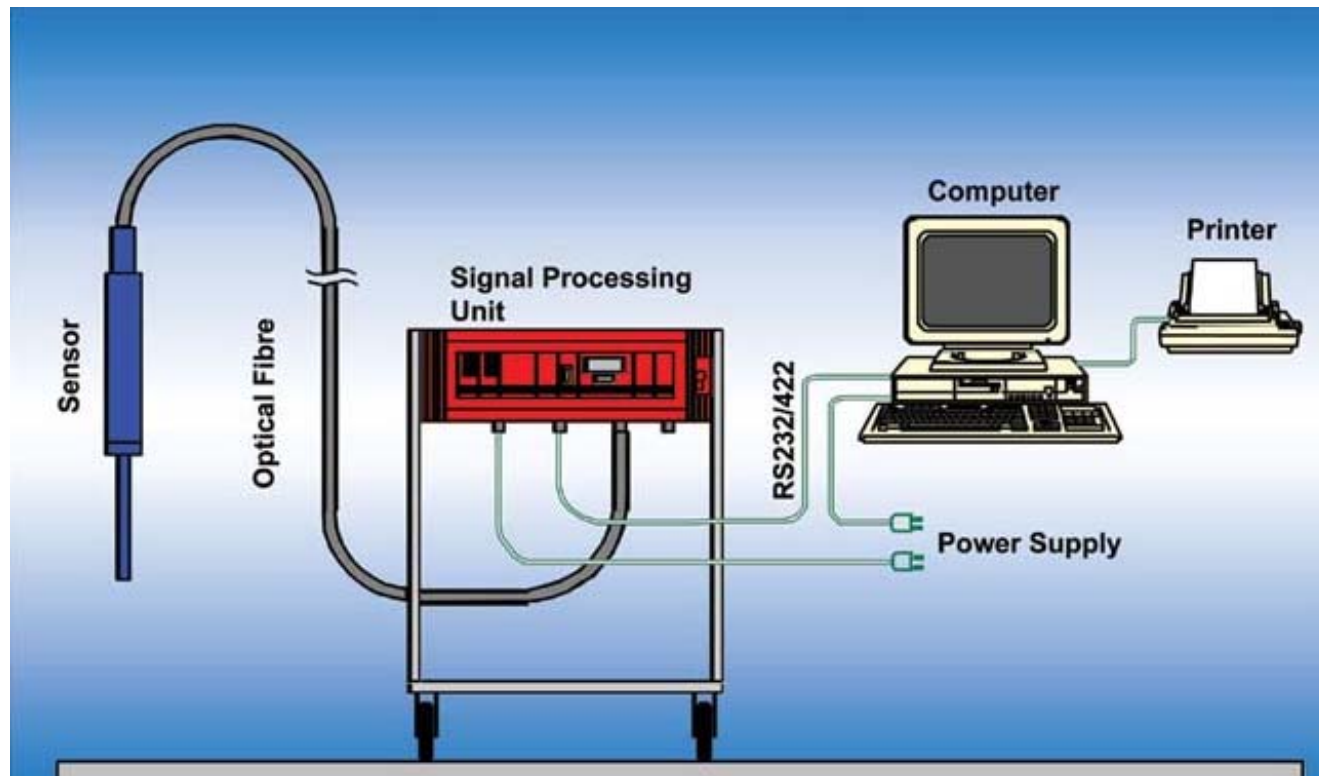


# UA - Conclusioni

- Misura una distribuzione di massa
- Può essere usato facilmente online senza altri accorgimenti, fino a concentrazioni dello slurry pari al 70%
- Intervallo di misura: 0.1 – 3000 microns
- Per la calibrazione sono richieste informazioni di alcune proprietà fisiche delle particelle, non facili da ottenere.

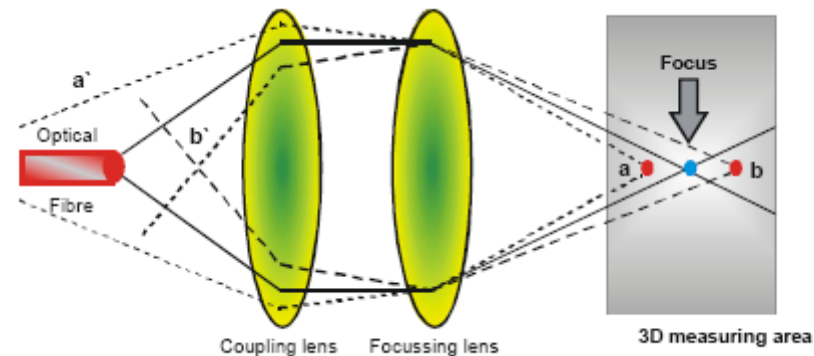
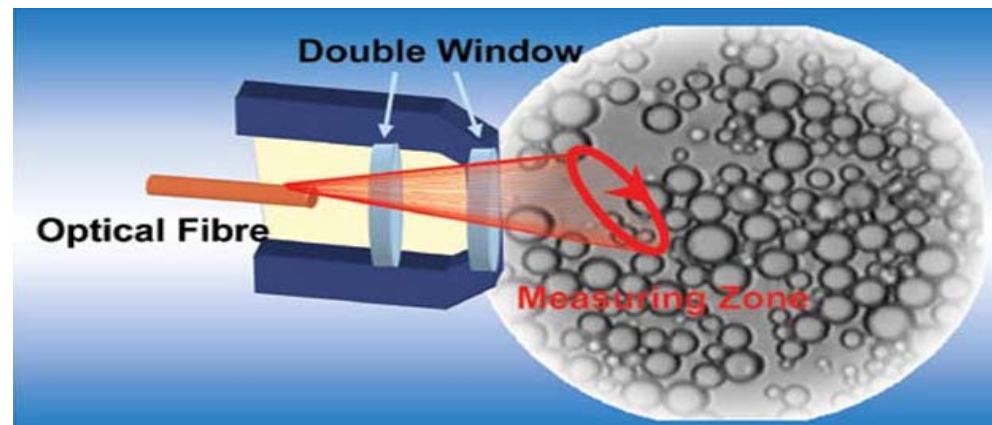
# Back scattering probe (BSP)

Labscan by MTS

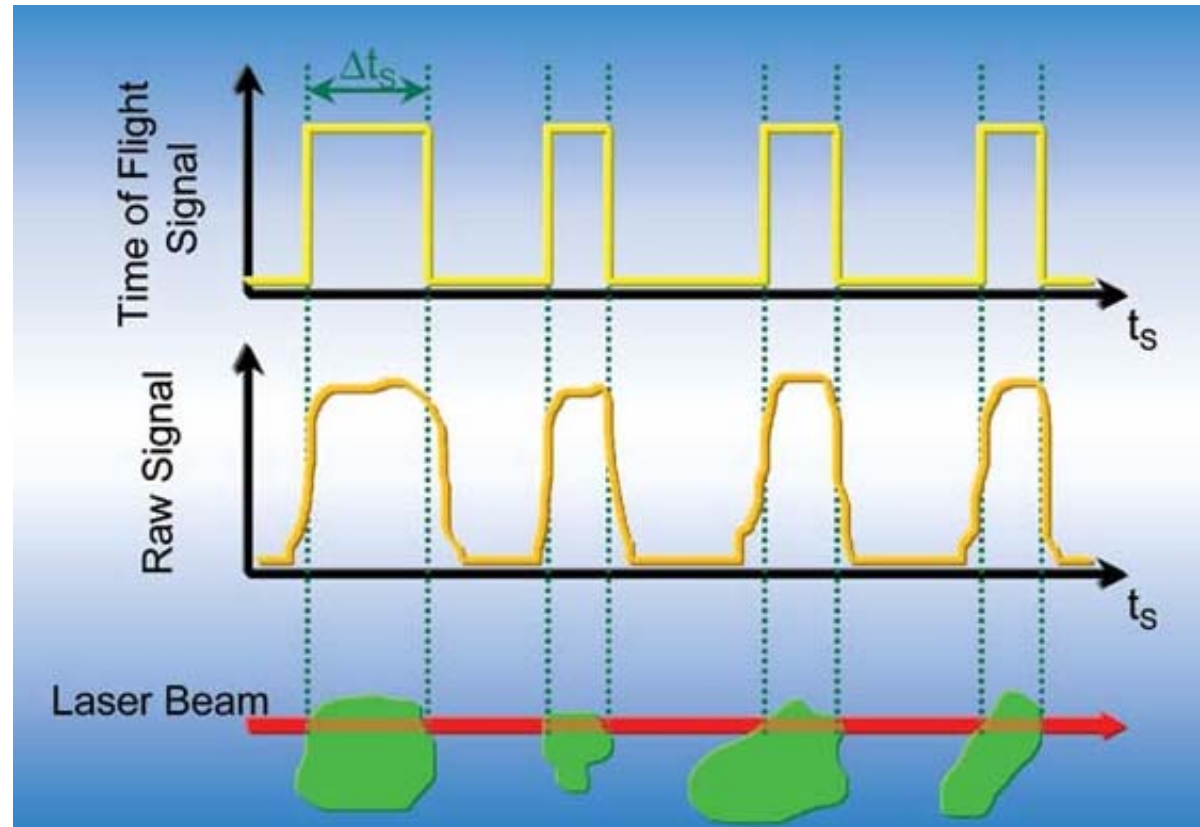


# Principio di funzionamento BSP

Un laser IR misura la sospensione mediante un punto focale rotante nello spazio



# Segnali BSP

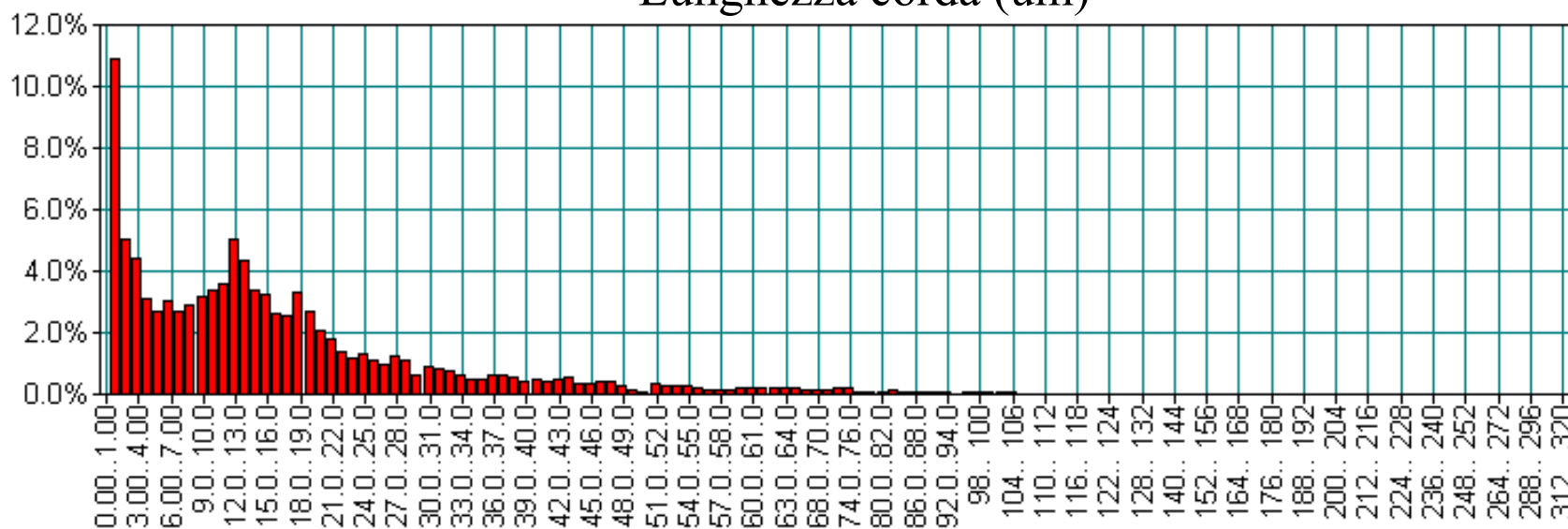


La misura è ottenuta mediante misura della lunghezza di corda, calcolata dal tempo di ottenimento di un segnale nota la velocità di traslazione del punto focale

# BSP instrument characteristics

- Intervallo di misura: 0.1 – 2400 microns.
- Buona riproducibilità.
- Compatibile alla misura online.
- Misura lunghezze di corda, che andranno convertite in valori CSD.

### Lunghezza corda (um)



## Conversione ad una CSD

Equazione di FREDHOLM

$$h_o(lc) = \int_{l_{c,\max}=lc}^{l_{c,\max}} p(l_c, l_{c,\max}) q_o(l_{c,\max}) dl_{c,\max}$$

$h_o$  numero di distribuzione della lunghezza di corda

$q_o$  numero di distribuzione delle particelle in funzione della loro dimensione

$p$  probabilità di misurare la lunghezza di corda  $l_c$  se viene colpita una particella di dimensione  $l_{c,\max}$

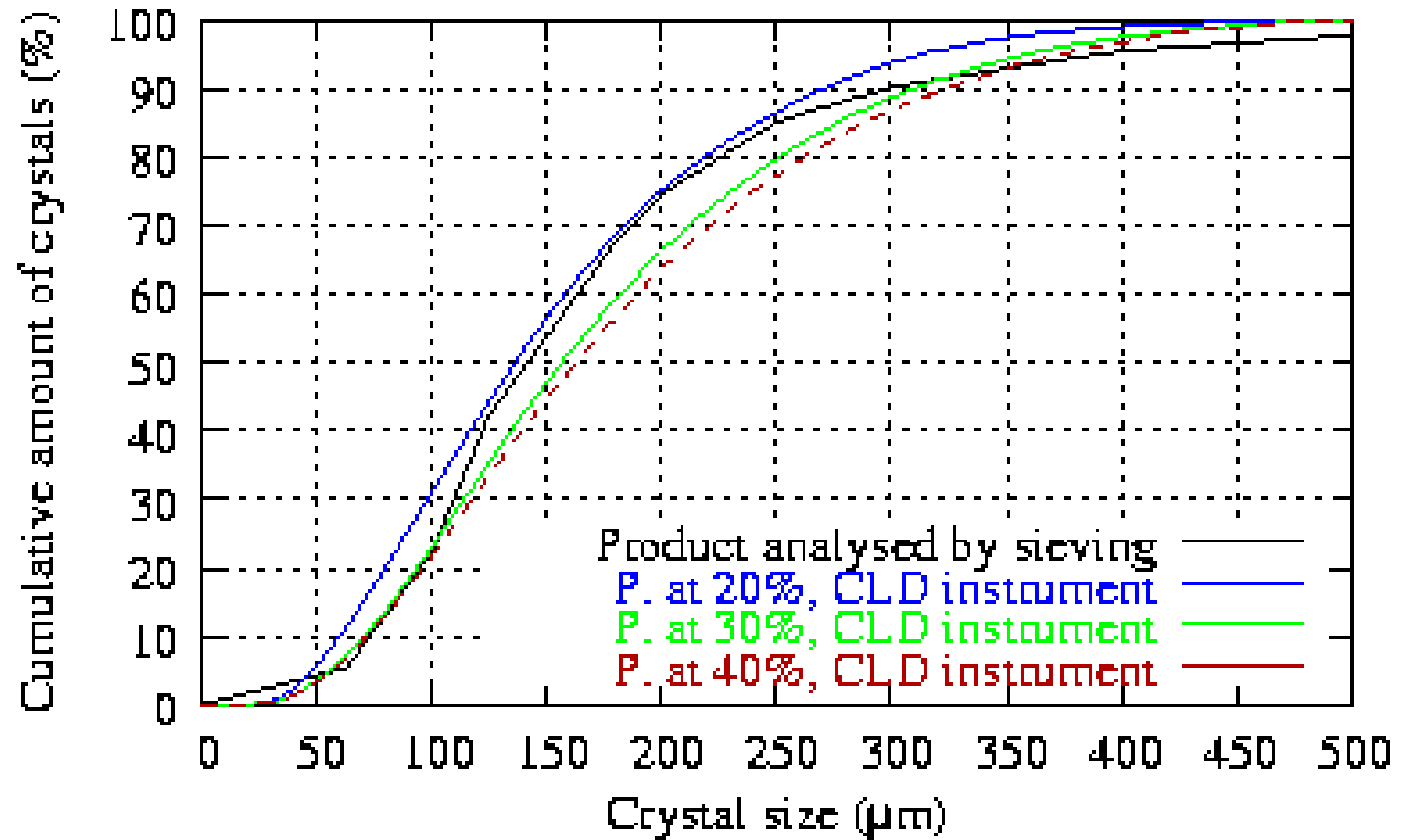


## Conversione ad una CSD

- Attraverso il metodo proposto da Chahine, Wicksell, etc.
- Attraverso tecniche di deconvoluzione

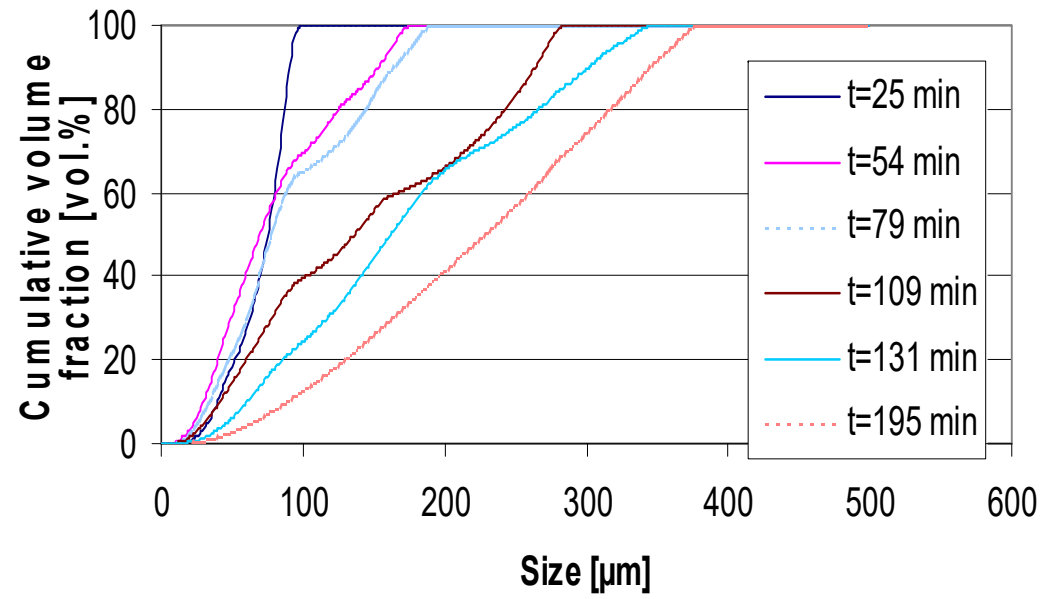
Una relazione univoca non è possibile ottenerla se variano sia le dimensioni che la forma dei cristalli

# Confronto SV - BSP

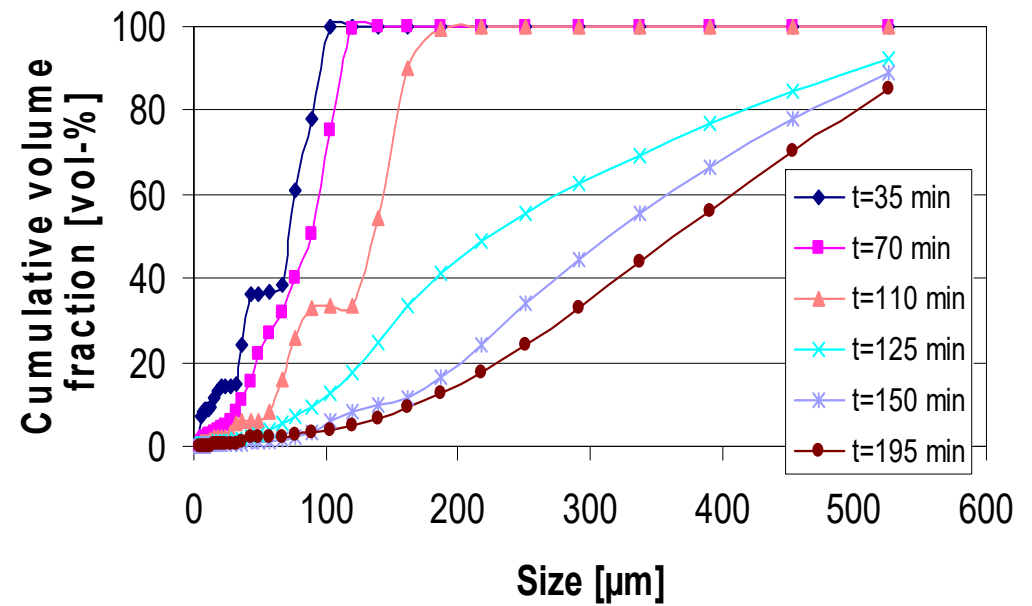


# Confronto BSP con FLS

BSP



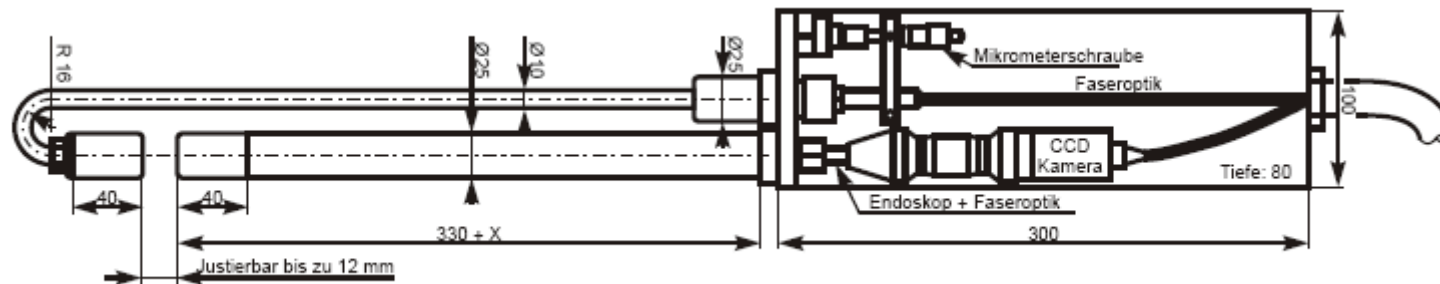
FLS



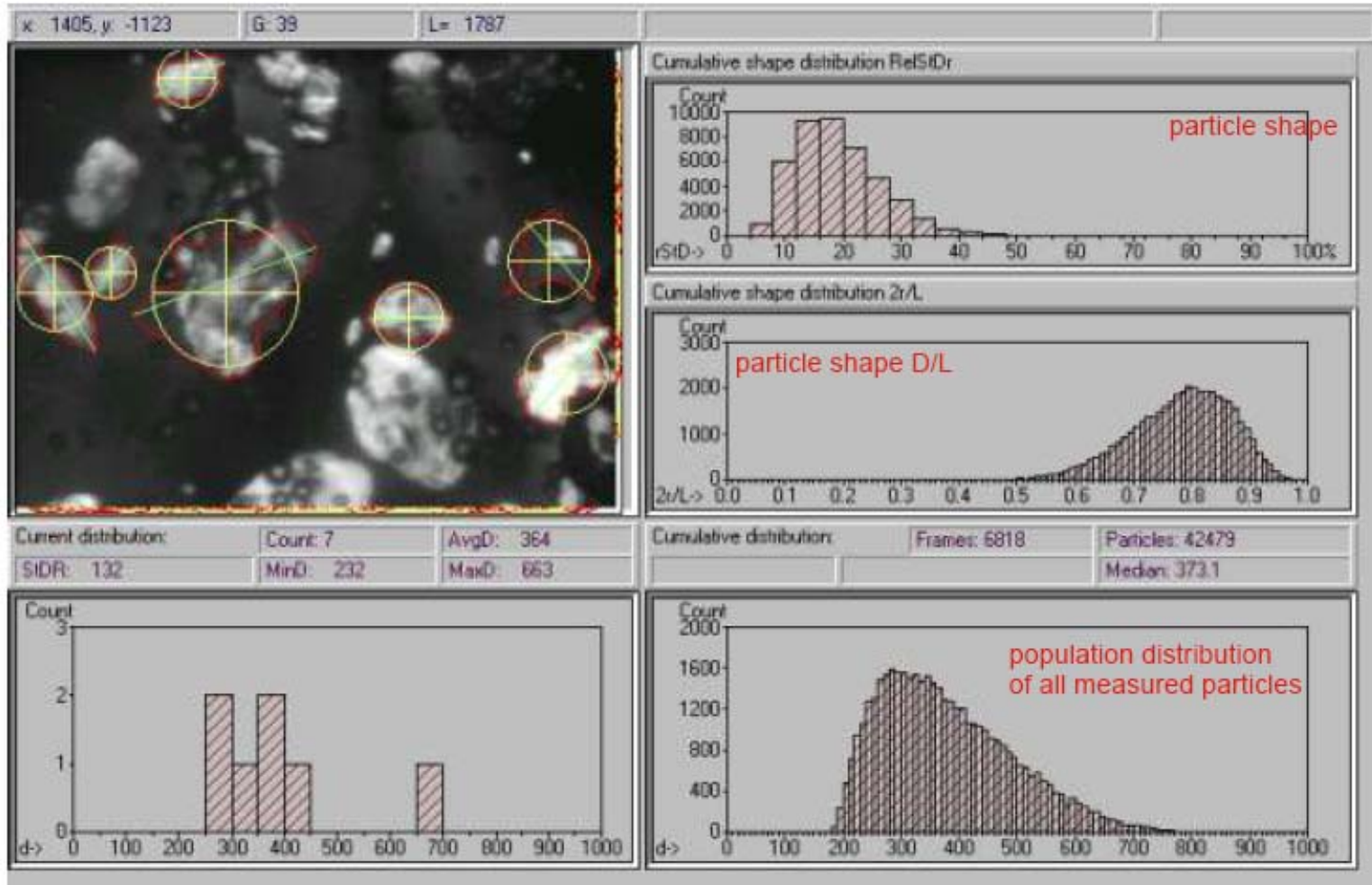
# BSP - Conclusioni

- La densità dello slurry influenza la misura quando convertito a CSD.
- Ha risoluzione minore rispetto alla FLS.
- E' possibile osservare dei trend nella CSD (fingerprint).
- Non è possibile usarlo per studi cinetici.

# In-Process Particle Image Analysis (IA)



# IA



## IA - Conclusioni

- Può essere usato per monitorare l'abito cristallino e la cinetica oltre alla CSD.
- Non può essere usato in slurry concentrati.
- Costo elevato.