

Cinetica e meccanismi di cristallizzazione

Nucleazione dei cristalli

La nucleazione è la formazione di corpi cristallini in un fluido sovrassaturo. Si tratta di un evento complesso che può procedere con diversi meccanismi. Ed infatti sono state proposte diverse classificazioni dei meccanismi di nucleazione, ma la maggior parte distingue fra due modalità di base:

1. Nucleazione primaria (in assenza di altri cristalli)
2. Nucleazione secondaria (in presenza di cristalli pre-esistenti nella soluzione)

Le soluzioni sovrassature in cui non avviene cristallizzazione vengono definite metastabili. La maggior parte delle soluzioni metastabili evolve con nucleazione spontanea ma, spesso, in tempi non compatibili con le esigenze industriali (da settimane ad anni). Pertanto, in ambito industriale si definisce ***limite di metastabilità*** la concentrazione di un soluto corrispondente al valore massimo di sovrassaturazione per il quale non si ha nucleazione spontanea nei tempi industriali (da minuti ad ore).

Nucleazione primaria

Le classiche teorie della nucleazione primaria si basano su una sequenza di collisioni ed interazioni bimolecolari che portano alla formazione di corpi strutturati che possono o meno raggiungere una condizione di stabilità TD. Questo tipo di nucleazione è detta **omogenea**, ma si possono anche usare termini come *spontanea* o *classica*. La nucleazione primaria però può anche essere iniziata dalla presenza di particelle sospese di sostanze straniere, come per esempio polvere o altre impurezze. E questo è il cosiddetto meccanismo di nucleazione **eterogenea**, che è anche quello prevalente nelle nucleazioni industriali nelle quali è praticamente inevitabile che ci siano particelle solide sospese. Il meccanismo della nucleazione eterogenea non è del tutto chiaro, ma probabilmente inizia con assorbimento della specie che deve cristallizzare sulla superficie delle particelle solide così da creare dei corpi cristallini apparenti, con dimensioni maggiori di quella critica necessaria per avere la stabilità TD.

La questione delle dimensioni minime è spiegata in Figura 10. Il processo di formazione del cristallo comporta una crescita del volume del cristallo, la quale è TD favorita, ovvero ha $\Delta G < 0$, ma comporta anche un aumento della superficie di interfaccia fra fase solida e liquida, che invece ha un $\Delta G > 0$. Tenendo presente che il rapporto superficie/volume è tanto maggiore quanto minore è la dimensione del nucleo, si capisce come serva una dimensione minima per avere prevalenza del termine positivo su quello negativo. Qualsiasi cristallo più piccolo della dimensione critica r_c è termodinamicamente instabile e tenderà a dissolversi. Quelli di dimensioni maggiori sono invece stabili e tendono a crescere.

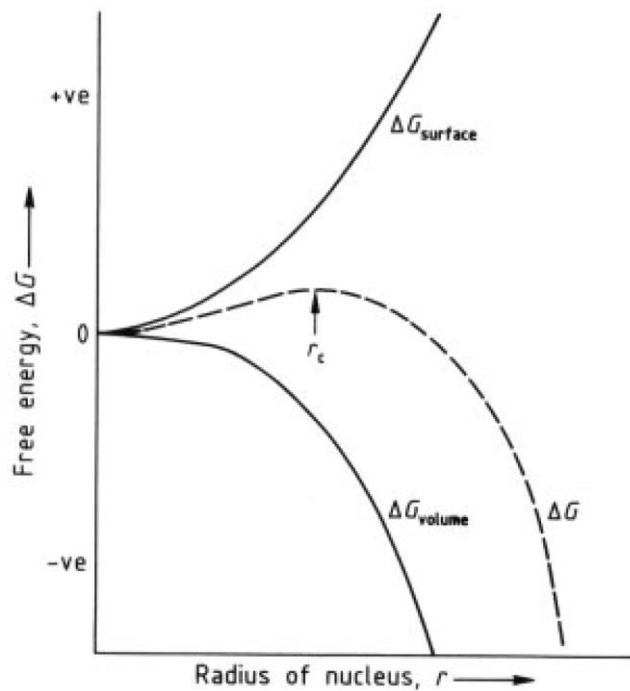


Figure 10. Free energy diagram for homogeneous nucleation demonstrating the critical nucleus size

La nucleazione eterogenea in generale è più veloce della omogenea ed entrambe le velocità sono correlate con il grado di sovrassaturazione della soluzione (ascissa in figura 11).

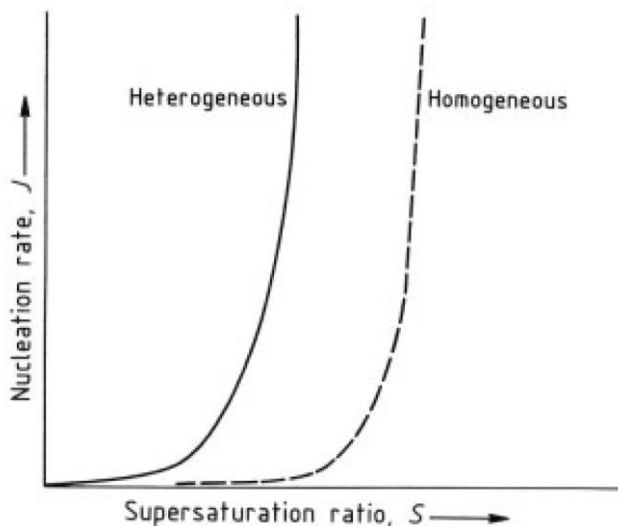


Figure 11. Effect of supersaturation on the rates of homogeneous and heterogeneous nucleation

Nucleazione secondaria

È per definizione quella che avviene se nel sistema sono presenti dei cristalli della stessa specie, la qual cosa è tipica dei processi industriali di cristallizzazione e quindi questa nucleazione è sempre di fondamentale importanza. La nucleazione secondaria

può avvenire secondo meccanismi diversi tra i quali il più ricorrente è la nucleazione per contatto. In questo meccanismo frammenti micro cristallini ($<10\mu\text{m}$) si distaccano da cristalli preesistenti a seguito di micro attriti tra cristalli e cristalli, superficie del cristallizzatore o dell'agitatore.

Determinazione sperimentale della nucleazione

Si tratta di una cosa estremamente importante per una corretta progettazione degli impianti e delle condizioni operative. Il dato che si cerca di ottenere è l'ampiezza della zona di metastabilità (metastable zone width, MSZW). L'ampiezza della zona di metastabilità è una caratteristica propria di ogni sistema e dipende da una serie di variabili come la velocità di raffreddamento, impurezze, storia termica della soluzione, fluidodinamica e volume. In genere si osserva che una più elevata velocità di raffreddamento provoca una più bassa temperatura alla quale appaiono i primi cristalli e quindi una più ampia MSZ. Particelle presenti in soluzione, cristalli "seminati" o prodotti per attrito nel cristallizzatore provocano una riduzione della barriera energetica; ogni sistema cristallizzante ha quindi una sua MSZW: più stretta per la nucleazione secondaria e più ampia per la primaria eterogenea e ancor più ampia per la nucleazione primaria omogenea. La MSZW è influenzata anche dalla velocità di agitazione della soluzione: più questa è elevata più ristretta sarà la MSZ (a causa di un aumento del tasso di nucleazione secondaria). La misura sperimentale della MSZW viene effettuata principalmente utilizzando due tecniche: una isoterma (nucleation induction time method) e una politerma (cooling rate).

Cooling rate method

Una delle prime tecniche proposte utilizzava un semplice apparato (Figura 12) costituito da una beuta di vetro con un termometro ed un agitatore magnetico, messa in un bagno di raffreddamento. Una soluzione di concentrazione nota viene scaldata a circa 5°C sopra la sua temperatura di saturazione e poi viene raffreddata lentamente.

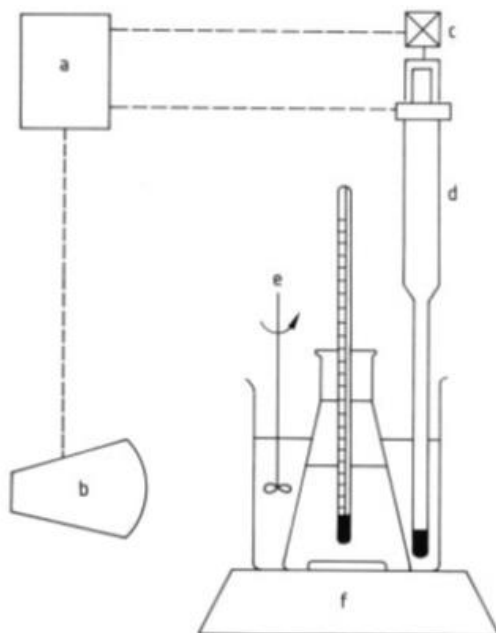
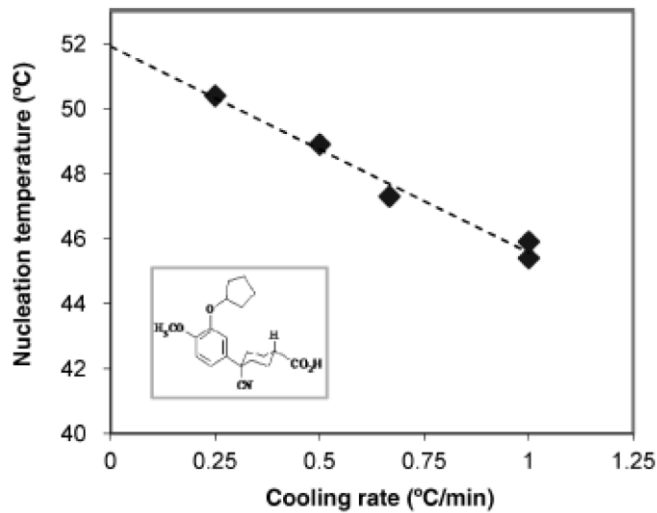


Figure 12. Simple apparatus for measuring metastable zone widths [35]

a) Control unit; b) Hot – cold air blower; c) Rotating magnet; d) Contact thermometer; e) Water bath stirrer; f) Magnetic stirrer

Si registra quindi la temperatura alla quale appare nucleazione. La differenza fra temperatura di saturazione e temperatura di nucleazione è il massimo sottoraffreddamento possibile (cioè la MSZW) per quella specifica velocità di raffreddamento. Si ripete quindi la misura a diverse velocità di raffreddamento. Questa tecnica può usarsi per nucleazione sia primaria sia secondaria e si ottengono grafici del tipo seguente, nel quale la temperatura a velocità nulla di raffreddamento (ottenuta per estrapolazione) indica il limite metastabile.



Nel grafico di Figura 13 si può notare l'importanza della semina (seeding).

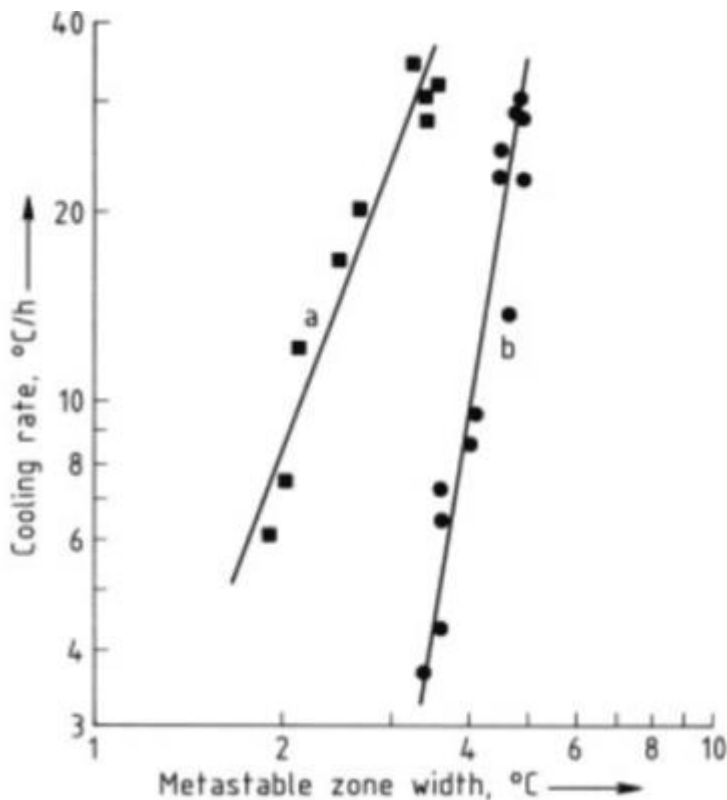


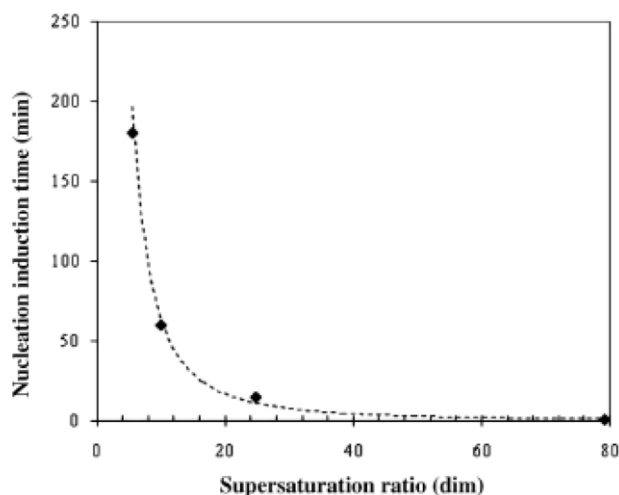
Figure 13. Metastable zone width of aqueous ammonium sulfate solutions as a function of cooling rate [7]
a) Seeded solution; b) Unseeded solution

La differenza fra le inclinazioni delle due rette indica che nucleazione primaria e secondaria avvengono con diversi meccanismi.

Un altro aspetto importante per l'ampiezza della zona metastabile è il grado di agitazione. In generale, la agitazione riduce la zona metastabile.

Induction time method

C'è sempre un certo ritardo fra quando si raggiunge la condizione di sovrasaturazione e l'apparizione del primo nucleo. Questo tempo di ritardo si definisce tempo di induzione e può misurarsi semplicemente lavorando a T costante. Si procede preparando una soluzione satura ad una data temperatura e generando rapidamente uno stato di sovrasaturazione (mediante raffreddamento, aggiunta di antisolvente, ecc.); a questo punto la soluzione viene mantenuta a temperatura costante e si misura il tempo necessario all'apparizione dei primi cristalli. Si ripete questa procedura a diverse sovrasaturazioni e si riporta su un grafico il tempo di nucleazione in funzione della sovrasaturazione il cui asintoto indica il valore di sovrasaturazione associato con il limite metastabile.



La velocità di nucleazione totale (primaria e secondaria) è correlata alla sovrasaturazione secondo la relazione:

$$B = K_N M^j N^k (c - c^*)^b$$

$$B = k_N M^j N^k (C_{soluto} - S_{soluto})^b$$

con

B velocità di nucleazione (numero di nuclei primari e secondari per unità di tempo e di volume)

k_N costante di nucleazione

M densità della soluzione

N grado di agitazione
 b ordine di nucleazione primaria
 j, k ordini di nucleazione secondaria

Crescita dei cristalli

Quando nella soluzione si è formato un nucleo stabile, questo è capace di crescere a formare un cristallo. Nella sua forma più semplice, la crescita del cristallo si può vedere come un processo in due passaggi: 1) trasporto di massa per diffusione e/o convezione dalla soluzione alla superficie del cristallo; 2) reazione superficiale nella quale le unità di crescita vengono integrate nel cristallo. Per il punto 2, i due più comuni meccanismi di crescita sono:

- crescita a spirale, che porta alla formazione di strutture come quelle di figura 16.

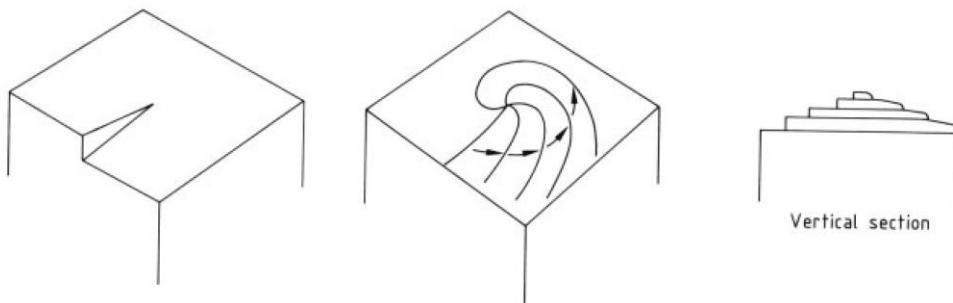


Figure 16. Spiral (BCF) crystal growth beginning at a screw dislocation

- crescita polinucleare, che consiste nella formazioni di vari nuclei di crescita a partire dalla superficie o dagli angoli del cristallo (figura 17).

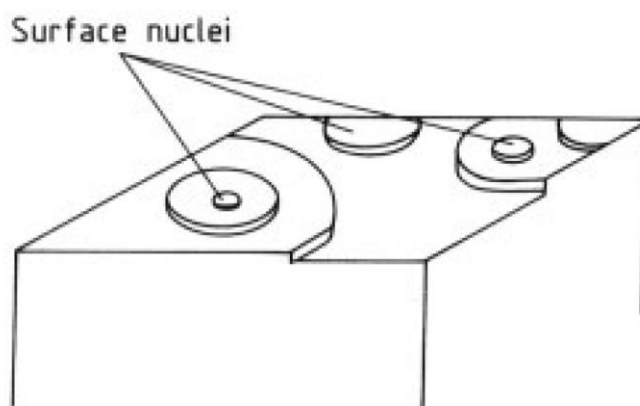


Figure 17. Polynuclear (B + S) crystal growth initiated by surface nucleation

Come per la nucleazione, anche la velocità dell'accrescimento è governata dalla sovrassaturazione:

$$\frac{dm}{dt} = k_{GM} A_C (c - c^*)^g$$

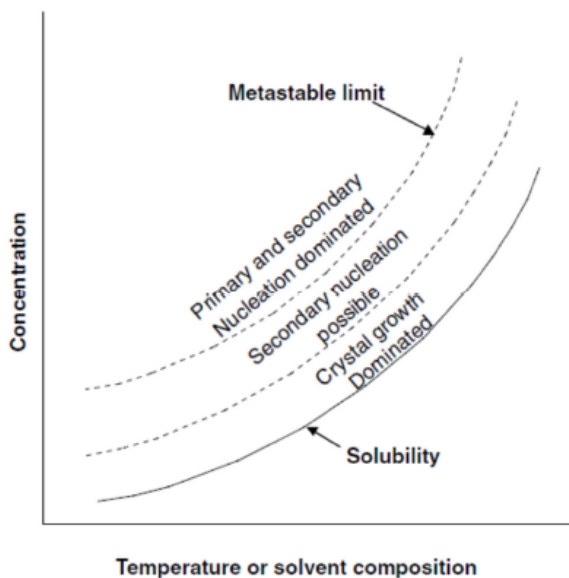
Dove

m = massa di solido formato

k_{GM} = costante di accrescimento

A_C = area superficiale dei cristalli

g = ordine di accrescimento



Proprietà morfologiche dei cristalli

Le proprietà morfologiche più rilevanti ai fini delle successive operazioni di separazione, trasporto e stoccaggio del materiale solido granulare sono:

- Forma cristallina
- Distribuzione granulometrica
- Habitus cristallino

Forma cristallina

Come detto, lo stesso composto può assumere allo stato solido forme cristalline diverse. I solidi polimorfi sono caratterizzati dalla stessa composizione chimica ma diversa struttura reticolare cristallina. Nei solvati e idrati (pseudopolimorfi) molecole di solvente o acqua sono incorporate nel reticolo cristallino; se reversibili, possono perdere tali molecole mantenendo inalterato il reticolo oppure, se irreversibili, possono divenire polimorfi o solvati con reticolo diverso o perdere la cristallinità

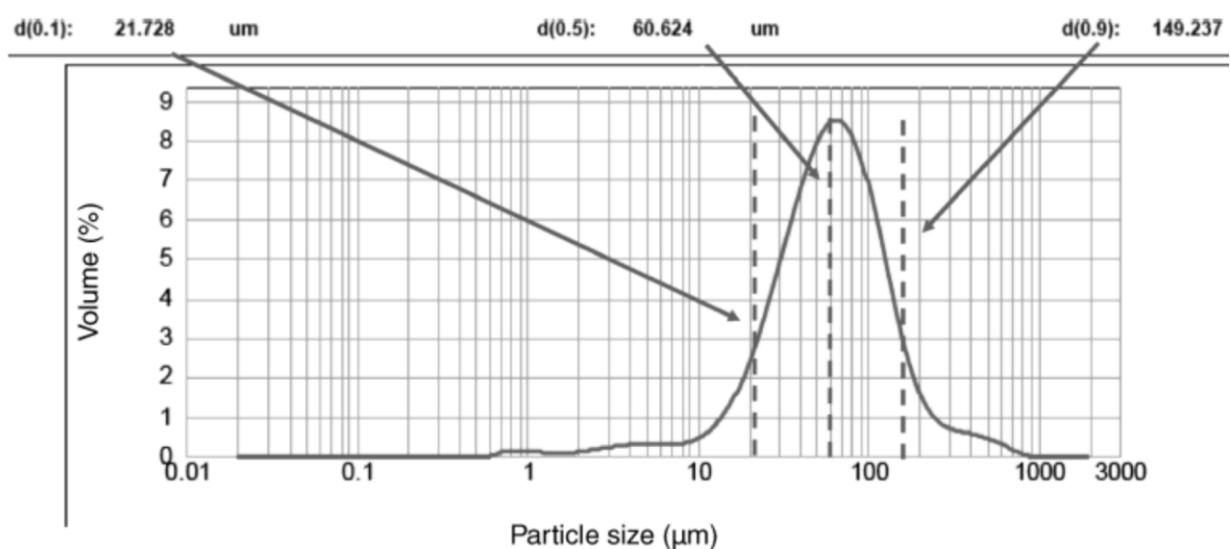
(amorfi). I cocristalli sono simili ai solvati con la differenza che le molecole di solvente o acqua sono sostituite da sostanze non volatili (ad esempio nicotinammide, acido benzoico) che formano complessi con la sostanza. La forma cristallina è fondamentale in quanto ne influenza alcune proprietà come solubilità, punto di fusione, velocità di dissoluzione, biodisponibilità, stabilità chimico-fisica, etc.

Pertanto, nella progettazione del processo di cristallizzazione, la forma cristallina desiderata viene stabilita preliminarmente.

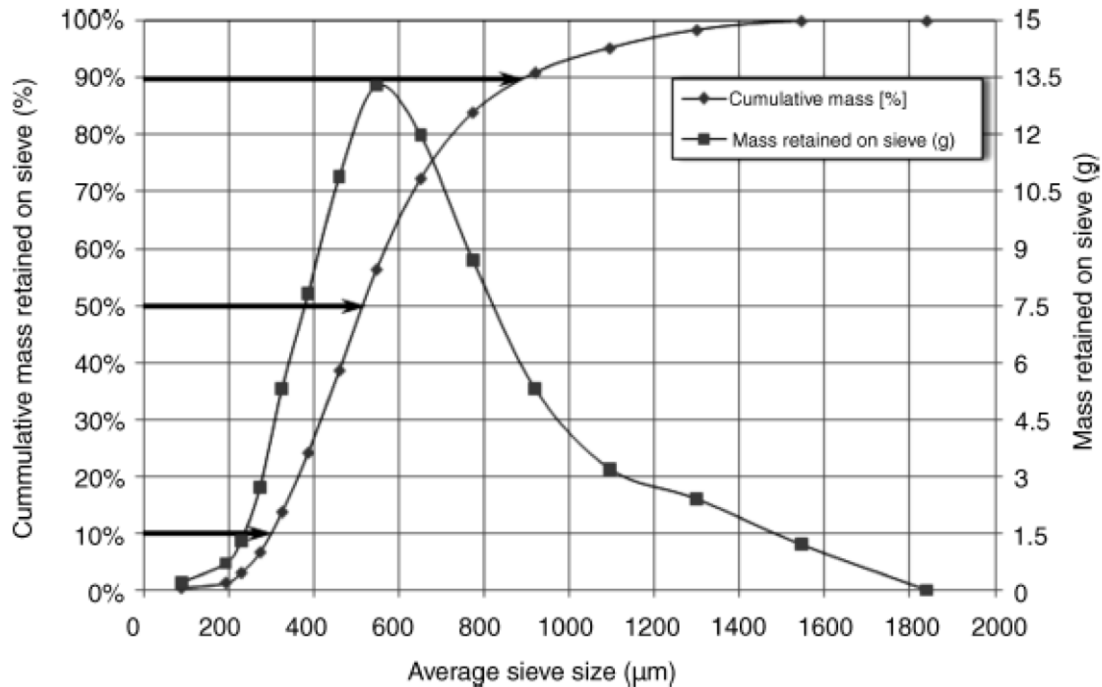
Distribuzione granulometrica

Il controllo della distribuzione granulometrica nel processo di cristallizzazione è fondamentale in quanto essa può influenzare sia la velocità di dissoluzione (le particelle cristalline di maggiore dimensione possono dissolversi più lentamente di quelle di dimensioni minori per il loro minore rapporto area superficiale/volume), sia le proprietà di flusso (scorrevolezza nel trasporto, miscelamento e stoccaggio).

Tipicamente, la distribuzione granulometrica è determinata su base volumetrica (mediante analizzatori laser) o massica (mediante setacciatura), indicando rispettivamente le percentuali in volume o in massa di prodotto associate a dati intervalli dimensionali delle particelle.



Esempio di distribuzione granulometrica in volume: d_{10} , d_{50} e d_{90} indicano la dimensione delle particelle al di sotto della quale ricade, rispettivamente, il 10, 50 e 90% del volume totale del prodotto (ad esempio questa distribuzione indica che almeno il 50% del volume del prodotto presenta una dimensione inferiore o uguale a 60,624 µm).



Esempio di distribuzione granulometrica in massa: d_{10} , d_{50} e d_{90} sulla curva cumulativa indicano la dimensione delle particelle al di sotto della quale ricade, rispettivamente, il 10, 50 e 90% della massa totale del prodotto (ad esempio questa distribuzione indica che almeno il 50% della massa del prodotto presenta una dimensione inferiore o uguale a 520 μm).

Habitus

La forma delle particelle, spesso indicata come habitus (abito) cristallino, è di fondamentale importanza in quanto influenza il comportamento delle polveri all'atto del loro trasporto e stoccaggio (trasportabilità) e della loro eventuale successiva lavorazione (comprimibilità).

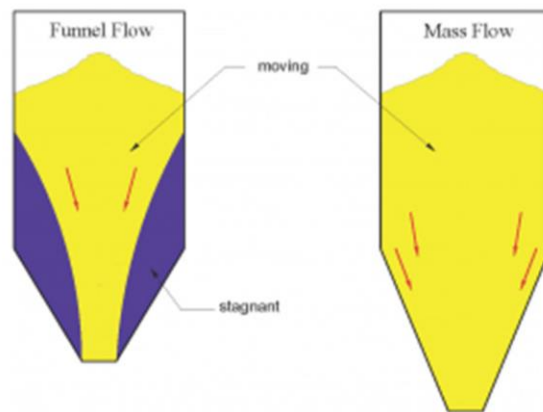
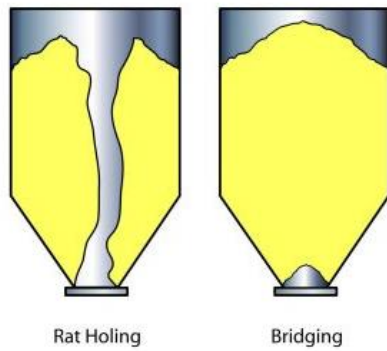
L'immagine di seguito riporta alcuni abiti tipici. I cristalli caratterizzati da abiti equidimensionali (equant/block) e ottaedrici (bipyramidal) sono più facili da separare, essiccare e trasportare grazie ad un rapporto superficie/volume relativamente basso. Gli abiti aghiforme (acicular) e lamellare (thin blade) pongono maggiori criticità nelle operazioni a valle della cristallizzazione (lunghi tempi di filtrazione, tendenza all'agglomerazione, scarsa scorrevolezza). Tuttavia, tali abiti possono essere preferiti proprio per il loro elevato rapporto superficie/volume che ne facilita la dissoluzione. L'abito cristallino può dipendere dallo stato di idratazione/solvatazione della sostanza, dal tipo di solvente impiegato in cristallizzazione, dalla presenza di impurezze, dal grado di agitazione del sistema cristallizzante.

quadratique (7)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 rutile	 zircon	 chalcopyrite	 scapolite	 apophyllite
hexagonal (7)		$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	 béryl	 apatite	 vanadinite	 néphéline	 pyrrhotite
rhomboédrique (5)		$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \neq 90^\circ$	 calcite	 cinabre	 quartz	 aragonite	 tourmaline
cubique (5)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	 galène	 magnétite	 pyrite	 almandin	 tétrahédrite

Proprietà di flusso delle polveri (scorrevolezza)

Le proprietà di flusso di una polvere possono essere dedotte da misure di densità fittizie. La densità **apparente** (o di bulk) di una polvere è la densità misurata sulla polvere tal quale (massa della polvere sul volume occupato). La **tap** density è la densità che si ricava mediante scuotimento meccanico della polvere (in condizioni controllate) e conseguente impaccamento. Si definisce numero di Hausner il rapporto tra tap e bulk density. Questo rapporto è un indice della compattabilità della polvere e al tempo stesso della sua maggiore o minore scorrevolezza.

Polveri caratterizzate da un numero di Hausner < 1.2 mostrano in genere buone proprietà di flusso, mentre per numero di Hausner > 1.4 si ha una elevata propensione alla compattabilità che può portare a fenomeni di impaccamento (bridging) e flusso non massivo (ad esempio il cosiddetto rat-holing) nelle apparecchiature di trasporto e stoccaggio.



Gli abiti cristallini che conferiscono alle polveri le migliori proprietà in termini di separazione, essiccamento e trasporto sono quelli maggiormente regolari (equidimensionali e ottaedrici) in quanto, non presentando una dimensione preferenziale di accrescimento, rendono le particelle assimilabili a una sfera con un rapporto superficie/volume minore. Questi abiti sono in genere caratterizzati da numeri di Hausner < 1.2 e densità di bulk $> 0.3 \text{ g/cm}^3$. Gli abiti caratterizzati da un accrescimento del cristallo in una direzione preferenziale (aghiformi, lamellari), che pongono notevoli difficoltà di processo, sono caratterizzati da numeri di Hausner > 1.3 e densità di bulk $< 0.2 \text{ g/cm}^3$.

Oltre all'abito cristallino, la distribuzione granulometrica ha un effetto significativo sulla densità di bulk e sulla tap density della polvere:

- all'aumentare della dimensione delle particelle aumenta la bulk density
- in presenza di distribuzioni bi o pluri modali (due o più dimensioni caratteristiche delle particelle) aumenta la tap density (le particelle di dimensioni inferiori tendono ad occupare gli interstizi tra le particelle di dimensioni maggiori creando fenomeni di impaccamento).

Agglomerazione dei cristalli

La tendenza dei cristalli a legarsi fra di loro è generalmente provocata da:

- tracce residue di soluzione per insufficiente essiccamento

- contatto con aria umida



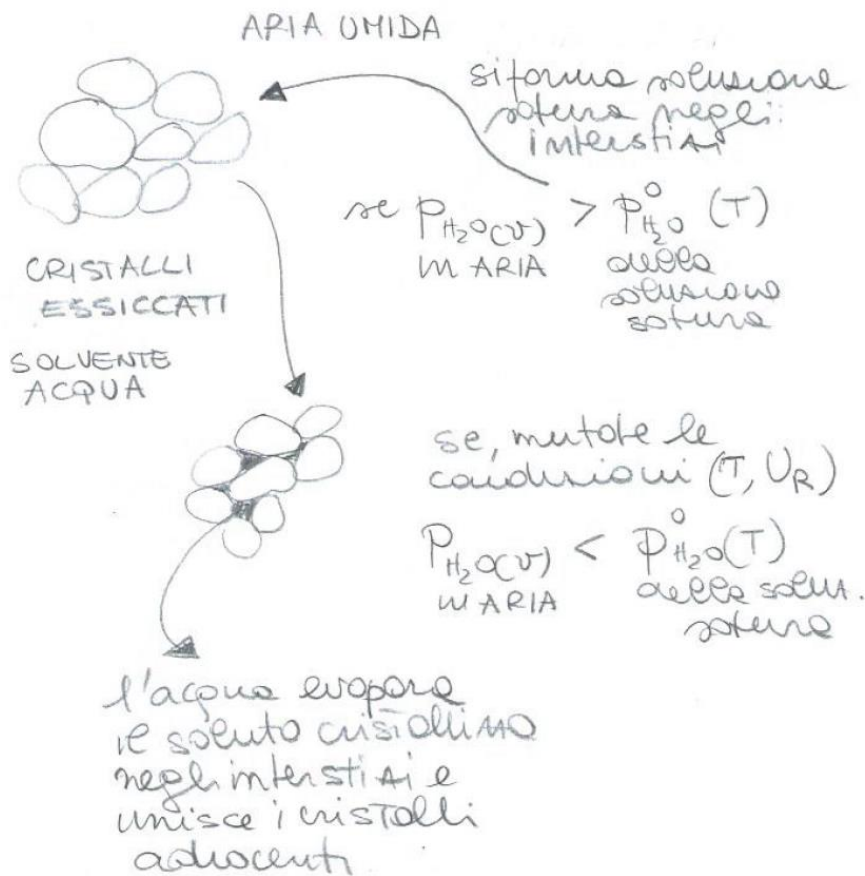
ARIA/MEZZO di (ad es. go
STOCCAGGIO inerte)

TRACCE
RESIDUE
DI SOLUZIONE (SOLVENTE ACQUA O ALTRO SOLVENTE)
(SATURA)

se $P_{H_2O}^o(T) > P_{H_2O}(v)$ \Rightarrow l'acqua
della evapora dalla
soluzione
in ARIA/MEZZO
STOCCAGGIO

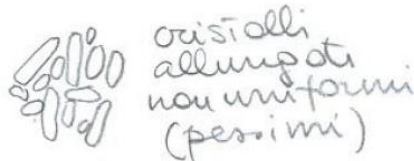
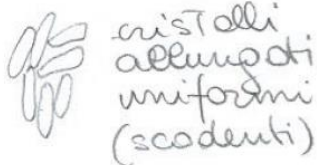
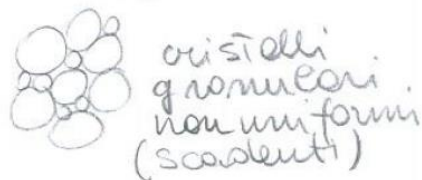
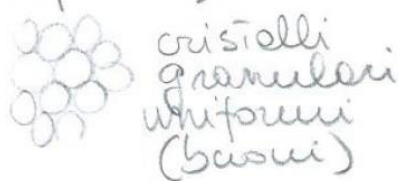
o $P_o(T) > P_{SOLVENTE}$ \Rightarrow il solvente
della evapora dalla
soluzione
in ARIA/MEZZO
STOCCAGGIO

\Downarrow
il soluto
cristallizza
negli interstizi
e unisce i cristalli
adiacenti



questo fenomeno è più marcato per i soluti igroscopici o deliquescenti che hanno $P_{H_2O}^o$ della soluzione saturo molto basse.

L'agglomerazione può essere ridotta riducendo i punti di contatto tra i cristalli (cristalli regolari e uniformi).



⇒ controllo granulometrico e abito cristallino

Altre strategie:

- iniezione subotai stoccaggio
- uso di agenti nucleanti (gesso, farine fossili)

Principali processi di cristallizzazione

Cristallizzazione da soluzione

I cristallizzatori da soluzione sono generalmente classificati in base al metodo usato per raggiungere la sovrasaturazione. Le modalità di cristallizzazione più impiegate sono le seguenti:

- raffreddamento della soluzione
- evaporazione del solvente

In ogni caso la perturbazione cui è sottoposta la soluzione porta il componente da cristallizzare in condizioni di sovrasaturazione. Al fine di controllare i meccanismi di nucleazione e accrescimento dei cristalli, oltre alla regolazione del grado di sovrasaturazione si fa ricorso frequentemente all'inseminazione della soluzione.

Nella maggior parte delle cristallizzazioni si privilegia il meccanismo di accrescimento. Esso risulta più semplice da controllare e riprodurre su scala industriale e garantisce un miglior controllo della granulometria, forma e abito, proprietà spesso fondamentali per ottenere le desiderate proprietà di flusso. Si rende quindi necessario procedere all'inseminazione di germi cristallini. Al fine di favorire l'accrescimento e minimizzare la nucleazione occorre partire da una soluzione sovrasatura che si trovi ad una concentrazione intermedia tra la curva di solubilità e il limite di metastabilità e controllare durante la cristallizzazione le variabili di processo in modo da mantenere la concentrazione del soluto poco al di sopra della curva di solubilità. Se invece il controllo delle dimensioni, forma e abito dei cristalli non riveste specifico interesse, si può privilegiare la nucleazione iniziando la cristallizzazione al di sopra del limite di metastabilità e proseguire con l'accrescimento poco al di sotto del limite di metastabilità.

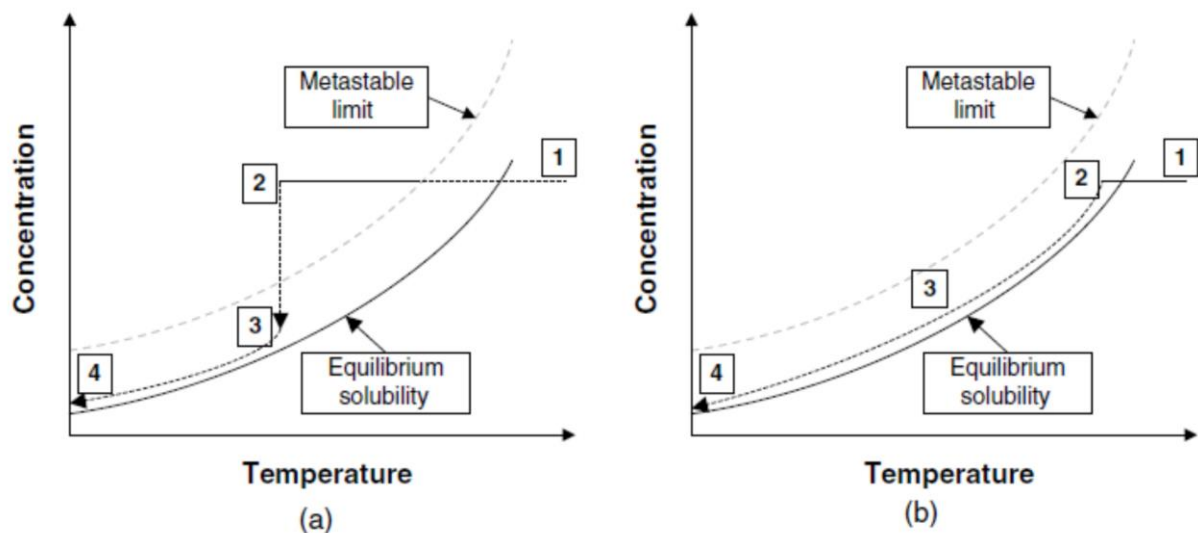
Raffreddamento della soluzione

La formazione dei cristalli di soluto è promossa da una variazione di solubilità a seguito di diminuzione della temperatura della soluzione (in genere infatti la solubilità diminuisce al diminuire della temperatura). Questa modalità è impiegata

per soluti la cui solubilità, elevata ad elevate temperature (comunque al di sotto della temperatura di ebollizione del sovente) subisce un forte decremento a temperature più basse.

Di seguito si riportano graficamente i cammini tipici di cristallizzazione per raffreddamento nei casi

- a) nucleazione seguita da accrescimento
- b) insemminazione e accrescimento.



- Punto 1: soluzione insatura
- Punto 2: inizio formazione cristalli
- Punti 3, 4: avanzamento della cristallizzazione

Il parametro più importante per il controllo del processo è la velocità di raffreddamento. Risulta quindi fondamentale regolare la potenza termica asportata nel tempo così da avere una velocità di raffreddamento che sia compatibile con la cinetica di accrescimento dei cristalli e quindi un cammino di cristallizzazione all'interno della zona di metastabilità e al di sopra della curva di solubilità (se, ad esempio, si raffredda troppo velocemente rispetto alla velocità di accrescimento dei cristalli, la soluzione si porta sopra il limite di metastabilità e si rischia di innescare una indesiderata nucleazione a scapito dell'accrescimento).

Cristallizzatori non agitati

È il caso più semplice, si alimenta la soluzione in un serbatoio aperto e la si lascia raffreddare, spesso per diversi giorni per convezione naturale. In qualche caso si sospendono delle corde metalliche nel serbatoio in modo che i cristalli crescano su queste, riducendo così la quantità di materiale che si deposita sul fondo. Si fa poi una

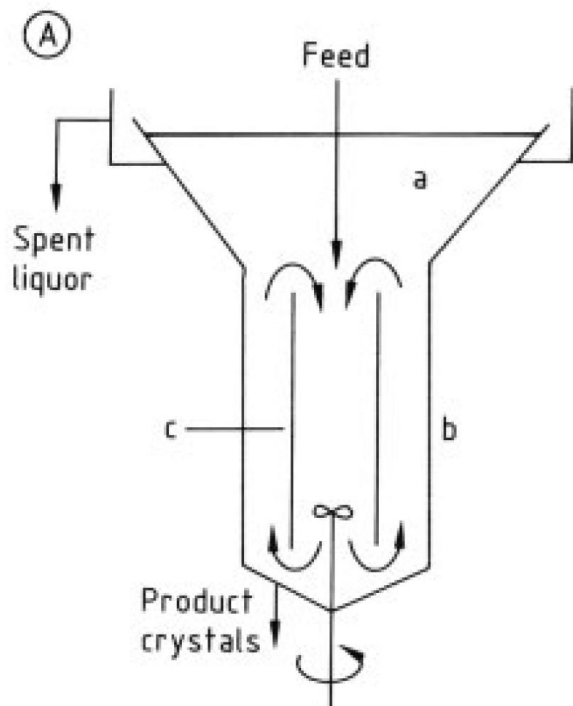
rimozione manuale del prodotto e, siccome il raffreddamento è lento, in genere si ottengono cristalli grandi ed interconnessi. Ovviamente si tratta di un metodo da elevati costi di manodopera, ma può convenire per il caso di operazioni in batch e piccoli volumi.

Cristallizzatori agitati

Aggiungere agitazione in genere porta ad ottenere cristalli più uniformi e tempi ridotti, nonché un prodotto più puro perché rimane meno liquido madre sui cristalli dopo la filtrazione. Per il raffreddamento si possono mettere camice esterne o anche tubi interni, ma il secondo caso è poco conveniente perché soggetto ad incrostazioni che ne limitano l'efficienza. E sempre per il problema delle incrostazioni in genere si cerca di fare cristallizzatori con superfici molto lisce e piate. Rispetto al caso precedente aumentano i costi operativi, ma si riducono i tempi.

Due esempi di cristallizzatori sono mostrati in Figura 22: il primo è a circolazione interna, il secondo a circolazione esterna.

Nel primo c'è una sezione conica superiore (a) che serve a ridurre la velocità di risalita del fluido in modo che la sua uscita per troppo pieno non si porti via dei cristalli. Un agitatore posto nella parte bassa fa risalire la sospensione per riportarla nella zona di crescita (b).



Ⓑ

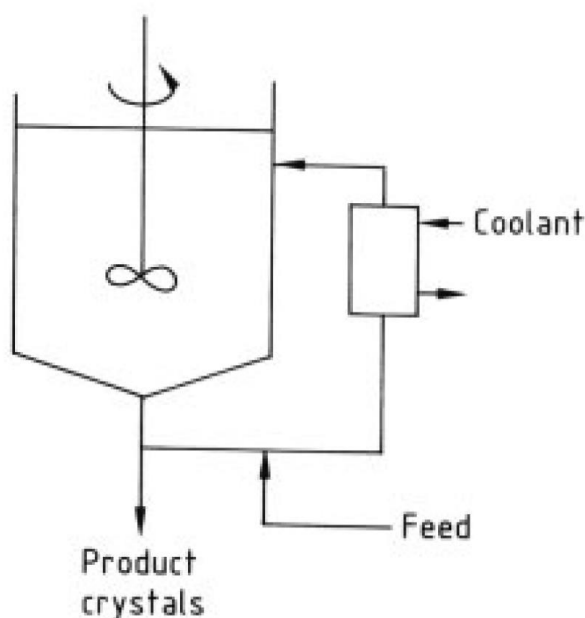


Figure 22. Cooling crystallizers

A) Internal circulation through a draft tube; B) External circulation through a heat exchanger

a) Calming section; b) Growth zone; c) Draft tube

Alternativamente, l'uso di un circolatore esterno permette buon mescolamento ed elevati scambi termici per il liquido madre. Questo consente di usare piccole differenze di temperatura ($Q=A*U*\Delta T$) con il liquido di raffreddamento e riduce molto i problemi di incrostazioni.

Raffreddamento per contatto diretto

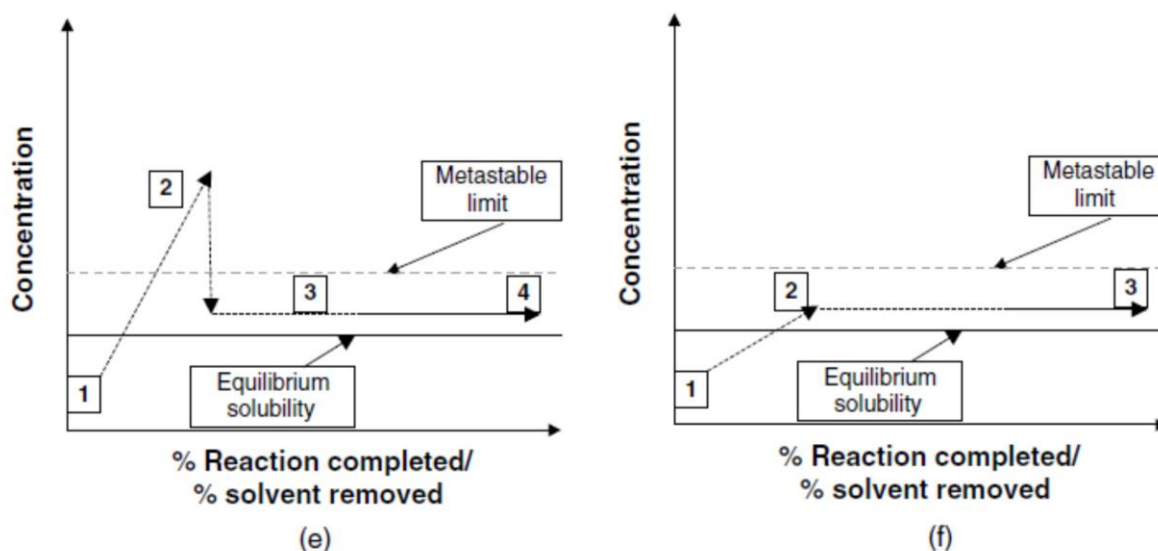
Siccome l'impiego di scambiatori di calore convenzionali comunque comporta il problema delle incrostazioni sulle superfici, può convenire usare sistemi di raffreddamento diretto, nei quali il liquido madre entra in contatto con un mezzo (liquido o solido) di raffreddamento che viene immesso nel cristallizzatore. Gli svantaggi sono che il mezzo di raffreddamento può portare impurezze e comunque poi va recuperato e riciclato. Il liquido di raffreddamento può essere sia solubile che insolubile con il liquido madre e può o meno arrivare ad ebollizione quando in contatto con questo ultimo. Ci sono quindi 4 tipi di base:

1. immiscibile, ebulliente, solido o liquido (il calore è rimosso come calore latente di evaporazione o sublimazione). In questo caso i problemi di separazione sono facilmente risolti.
2. Immiscibile, non ebulliente, solido, liquido o gassoso (il calore è rimosso principalmente come calore sensibile)
3. Miscibile, ebulliente (calore latente di ebollizione)
4. Miscibile, non ebulliente (calore sensibile)

evaporazione del solvente

La formazione dei cristalli di soluto è promossa dall'evaporazione del solvente in modo da innalzare la concentrazione del soluto al di sopra del limite di solubilità. Il parametro più importante per il controllo del processo è pertanto la velocità di evaporazione del solvente. Risulta quindi fondamentale regolare la potenza termica ceduta nel tempo così da avere una velocità di evaporazione che sia compatibile con la cinetica di accrescimento dei cristalli e quindi un cammino di cristallizzazione all'interno della zona di metastabilità e al di sopra della curva di solubilità (se, ad esempio, si evapora troppo velocemente rispetto alla velocità di accrescimento dei cristalli, la soluzione si porta sopra il limite di metastabilità e si rischia di innescare una indesiderata nucleazione a scapito dell'accrescimento). Questa modalità è spesso accoppiata con quella di raffreddamento della soluzione. Mediante cristallizzazione per raffreddamento, ad esempio, si porta la resa ad un valore prossimo al 90% e si procede successivamente ad evaporazione del solvente per promuovere la cristallizzazione di una ulteriore massa di soluto.

Di seguito si riportano graficamente i cammini tipici di cristallizzazione per evaporazione del solvente nel caso e) nucleazione seguita da accrescimento e f) insemminazione e accrescimento. Gli stessi grafici sono applicabili al caso di aggiunta di un reattivo.



Punto 1: soluzione insatura

Punto 2: inizio formazione cristalli

Punti 3, 4: avanzamento della cristallizzazione

Le tecniche legate alla evaporazione sono state usate per secoli ed ancora oggi si usa per esempio sotto forma di energia solare o in evaporatori a multiplo effetto per la desalinizzazione dell'acqua di mare o per la raffinazione dello zucchero. In genere i cristallizzatori si fanno lavorare a pressione ridotta perché questo permette di rimuovere più facilmente il solvente, ridurre i consumi di energia e le temperature operative.

Cristallizzatori in continuo

I 3 tipi principali di cristallizzatori che lavorano in continuo usati nella pratica industriale sono:

- A circolazione forzata
- Letto fluido (Oslo)
- Con tubo interno

Evaporatore a circolazione forzata

La Figura 23 fa vedere il cristallizzatore Swenson. La soluzione madre circola dalla parte conica inferiore attraverso lo scambiatore tubolare (b) e poi viene reintrodotta nell'evaporatore, sotto il livello del liquido. Alimentazione e recupero del prodotto sono come in figura.

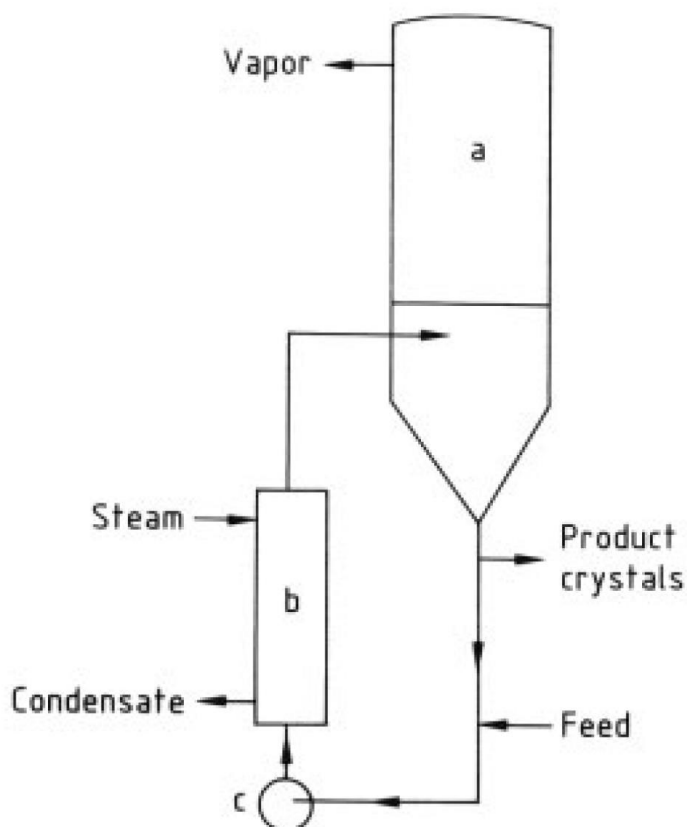


Figure 23. Forced-circulation Swenson crystallizer
a) Evaporator; b) Heat exchanger; c) Pump

Raffreddatore a letto fluido (Oslo)

C'è un letto di cristalli (Figura 24) sospeso da un flusso di soluzione sovrasatura nell'anello esterno, mentre nel centro c'è il tubo di discesa.

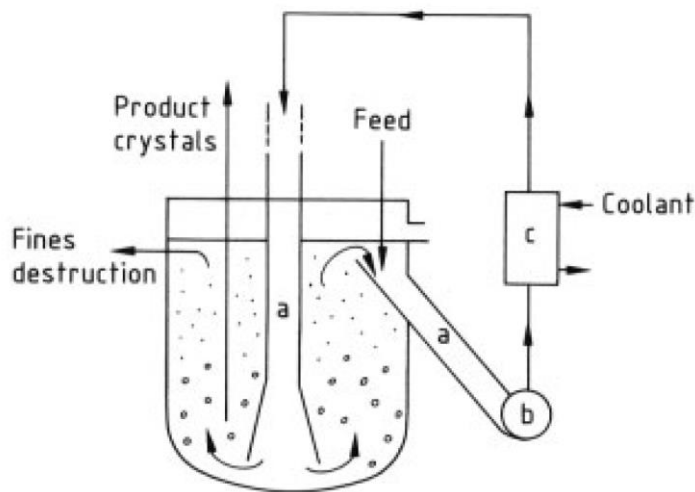
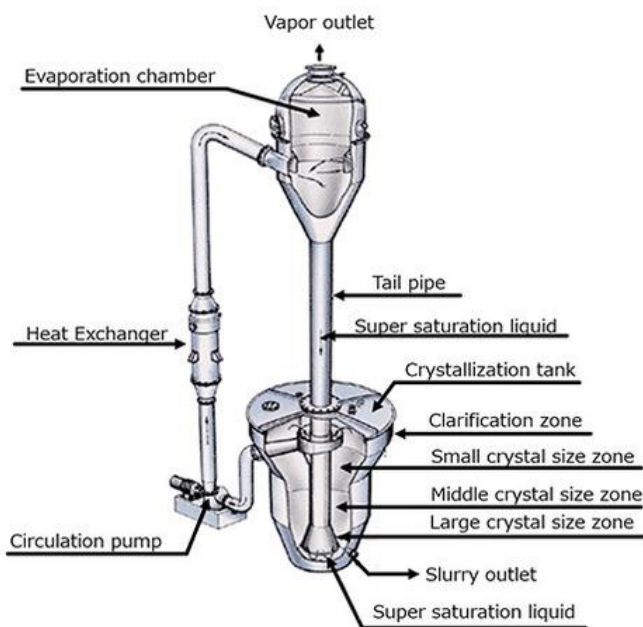


Figure 24. Oslo cooling crystallizer
a) Downcomer; b) Pump; c) Heat exchanger



Evaporatore con tubo interno

Schematizzato in Figura 25. C'è un agitatore nel tubo centrale che ha lo scopo di dare una corrente in salita. La alimentazione calda e concentrata entra alla base del tubo e tutto è dimensionato in modo da dare una modesta ebollizione e quindi non si ha una evaporazione flash e questo limita sia una eccessiva nucleazione, sia incrostazioni. Il baffle *c* produce una zona senza agitazione, nella quale si ha separazione dei cristalli

dal fluido di ricircolo. In basso c'è una zona di elutriazione per effettuare una sorta di prevagliatura dei cristalli (l'elutriazione è un processo utilizzato per separare le diverse particelle di un insieme in base alla loro dimensione, forma e densità, usando una corrente di gas o di liquido che fluisce in direzione solitamente opposta a quella della sedimentazione).

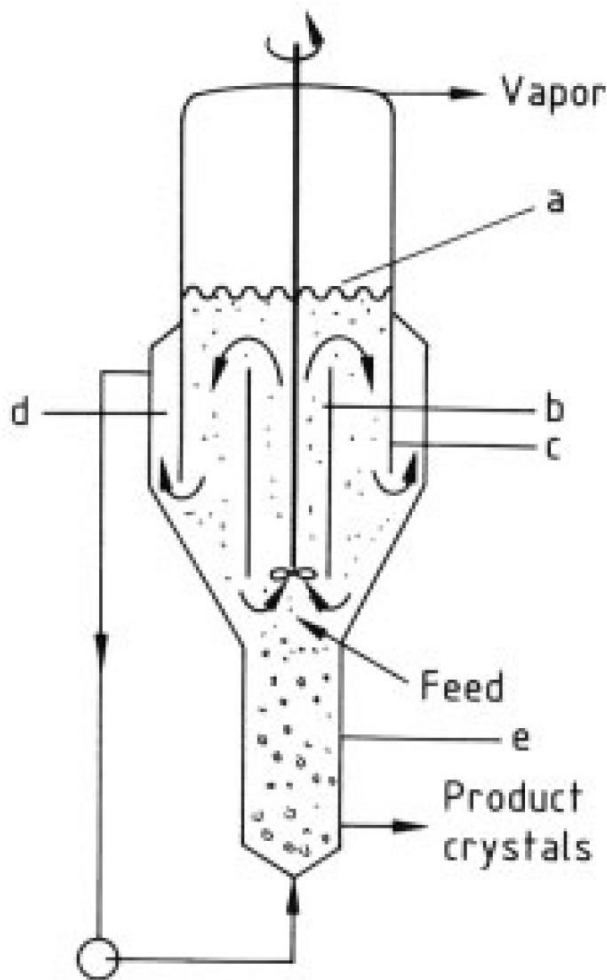


Figure 25. Swenson draft-tube-baffled (DTB) crystallizer
a) Boiling surface; b) Draft tube; c) Baffle; d) Settling zone;
e) Elutriating leg

Standard–Messo turbulence crystallizer

È un altro tipo con tubo interno. Si creano due circuiti di flusso del liquor, con tubi concentrici. La circolazione è data dall'agitatore ad elica e si usa il principio del cristallizzatore Oslo nella zona di crescita, con parziale classificazione (cioè selezione delle dimensioni) nelle regioni inferiori e recupero dei cristalli fini nella parte alta. Il

circuito primario è un flusso veloce di liquor in salita nel tubo centrale e discesa nell'anello. Poi il liquor è mandato verso il circuito secondario nella regione bassa del contenitore. Nel tubo centrale si fa la alimentazione che poi passa alla sezione di evaporazione che è di tipo flash e quindi è lì che avviene la nucleazione mentre la crescita avviene nel circuito secondario.

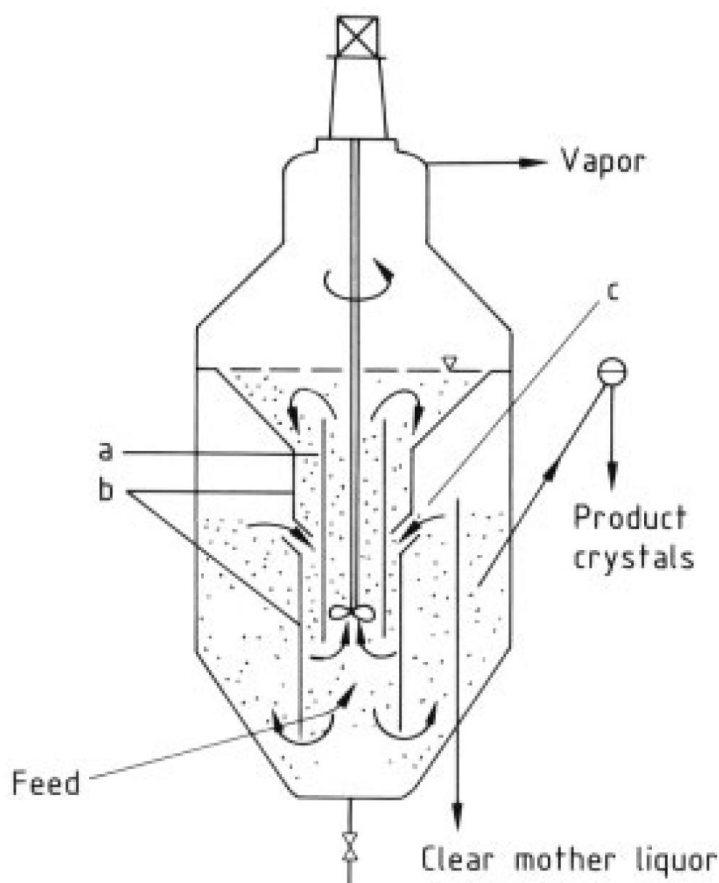


Figure 26. Standard-Messing turbulence crystallizer
a) Draft tube; b) Downcomer; c) Circumferential slot

Cristallizzazione dal fuso

In questo caso si separano due o più sostanze da un fuso (e non da una soluzione), ovvero da una miscela liquida, raffreddandola sino a che si deposita una fase solida. Si tratta di una tecnica che può risultare conveniente, rispetto alla distillazione, quando vanno separati due composti organici con temperatura di ebollizione simile. Offre la possibilità di fare una separazione a basso consumo energetico perché le entalpie di fusione in genere sono molto minori di quelle di evaporazione. Altro vantaggio è che lavora a temperature minori e questo può essere molto importante per sostanze con bassa stabilità termica. Ovviamente, per poter usare questa tecnica occorre che il solido che si separa abbia una composizione diversa da quella della miscela liquida. La facilità o difficoltà di usare questa tecnica dipende per esempio se si forma un eutettico o una soluzione solida. Nel primo caso, si deposita un composto

puro, mentre nel secondo si deposita una miscela solida. Per questo tipo di operazione si possono usare varie configurazioni e tipi di cristallizzatori, ma non entreremo nel dettaglio.

Precipitazione

Ci sono altre due tecniche molto usate, che sono la

- Aggiunta di un reattivo
- Aggiunta di un antisolvente

In entrambi i casi si ottiene formazione di un solido che si separa dalla soluzione, ma formalmente sarebbe più corretto, in questi casi, parlare di **precipitazione** anziché di separazione. Sono tecniche molto usate in laboratorio, ma anche nell'industria per la manifattura di vernici, pigmenti, prodotti farmaceutici, produzione di polveri cristalline ultrafine, etc. In realtà non esiste una definizione non ambigua e generalmente accettata che permetta di distinguere fra precipitazione e cristallizzazione. La precipitazione può essere semplicemente vista come una cristallizzazione molto veloce. Bisogna però sottolineare il fatto che di solito la precipitazione (a differenza della cristallizzazione) è un processo irreversibile perché molti precipitati sono virtualmente delle sostanze insolubili prodotte da una reazione chimica. Resta comunque il fatto che precipitazione e cristallizzazione sono fenomeni simili, governati dalle stesse leggi.

Aggiunta di un reattivo

La formazione dei cristalli è promossa dall'aggiunta di un reagente solubile che, reagendo con il soluto dà luogo alla formazione di un prodotto insolubile. Una difficoltà pratica di questa tecnica è quella di mantenere una condizione ragionevolmente uniforme nel sistema reagente. Quindi la scelta del metodo usato per miscelare i reagenti è molto importante per non lasciar formare zone di eccessiva sovrasaturazione. Bisogna inoltre fare in modo di realizzare un cammino di precipitazione che stia all'interno della zona di metastabilità e al di sopra della curva di solubilità (se, ad esempio, si aggiunge reattivo troppo velocemente rispetto alla velocità di accrescimento dei cristalli, la soluzione si porta sopra il limite di metastabilità e si rischia di innescare una indesiderata nucleazione a scapito dell'accrescimento). La sequenza di aggiunta dei reagenti può essere un altro parametro critico, perché in certi casi aggiungere A a B fa ottenere un certo precipitato, mentre aggiungere B ad A porta ad un prodotto completamente diverso come aspetto e morfologia.

Un tipico caso in cui si fa uso della precipitazione per reazione è quando ci sono dei gas da purificare da sostanze nocive. Per esempio la rimozione dell'ammoniaca dai gas della produzione del coke si può fare trasformandola in solfato di ammonio per reazione con acido solforico. La agitazione all'interno del reattore si ottiene sia grazie alla esotermicità della reazione stessa, sia insufflando aria. Il calore di reazione si rimuove come calore latente di acqua che si aggiunge al sistema reagente.

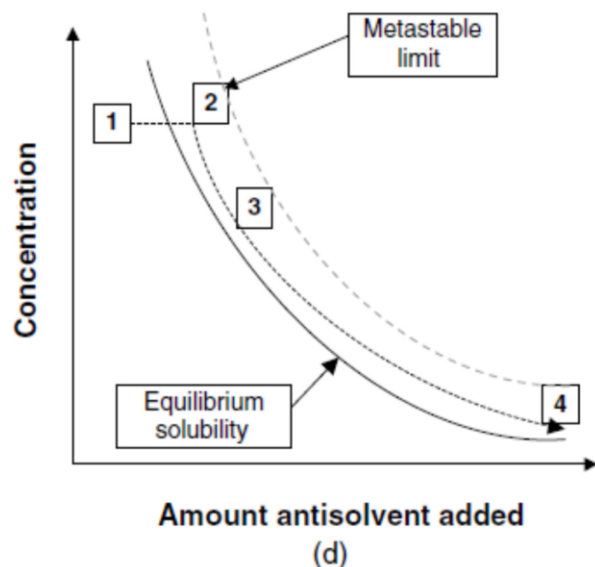
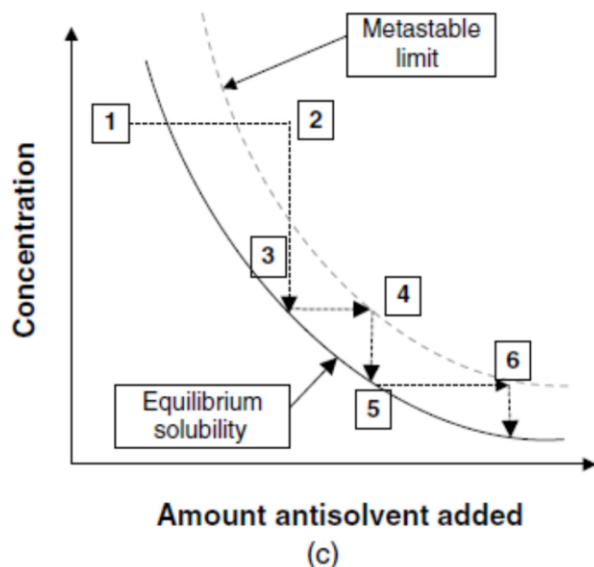
Aggiunta di un antisolvente (salting out)

L'aggiunta di un opportuno antisolvente provoca una forte diminuzione della solubilità del componente da cristallizzare. L'antisolvente è anche detto precipitante e può essere un liquido, un solido o un gas. Il precipitante deve:

- essere miscibile col solvente originale
- essere scarso solvente per il soluto
- dare luogo alla formazione di una facile separazione dei prodotti

Questa tecnica ha diversi vantaggi, come per esempio la possibilità di lavorare a basse temperature, oppure il fatto che spesso le impurezze sono più solubili nel liquor misto che nel solvente originale. L'ovvio svantaggio è che poi occorre una fase di separazione di solvente e precipitante.

Di seguito si riportano graficamente i cammini tipici di cristallizzazione per aggiunta di antisolvente nel caso di c) nucleazione seguita da accrescimento e d) insemminazione e accrescimento.



Punto 1: soluzione insatura

Punto 2: inizio formazione cristalli

Punti 3, 4, ...: avanzamento della cristallizzazione

Il parametro più importante per il controllo del processo è la velocità di aggiunta dell'antisolvente. Risulta quindi fondamentale regolare la portata dell'antisolvente aggiunto nel tempo così da avere una composizione della miscela solvente-antisolvente che sia compatibile con la cinetica di accrescimento dei cristalli e quindi un cammino di cristallizzazione all'interno della zona di metastabilità e al di sopra della curva di solubilità (se, ad esempio, si aggiunge antisolvente troppo velocemente rispetto alla velocità di accrescimento dei cristalli, la soluzione si porta sopra il limite di metastabilità e si rischia di innescare una nucleazione indesiderata a scapito dell'accrescimento).

Cristallizzazione per congelamento (freezing crystallization)

Questo è un altro caso particolare, nel quale il calore è rimosso per formare cristalli di solvente anziché di soluto. I cristalli formati vengono poi separati e lavati per ottenere solvente puro. Il prodotto può essere sia il solvente puro (come nel caso della desalinizzazione dell'acqua di mare), sia la soluzione concentrata (come p. es. nel caso della produzione dei succhi di frutta). Il metodo è applicabile a qualsiasi tipo di solvente, ma il caso più comune è quello dell'acqua, alla quale ci riferiremo in seguito. Uno dei vantaggi più ovvi del congelamento rispetto alla evaporazione è il potenziale risparmio di energia. L'entalpia di cristallizzazione dell'acqua in ghiaccio è di 334 KJ/Kg che corrisponde ad un settimo di quella di evaporazione (2260 KJ/Kg). Nella pratica il risparmio energetico è ulteriormente favorito dall'uso di tecniche di riciclo dell'energia, tipo l'impiego di sistemi a multiplo effetto o compressione del vapore, così come era per la evaporazione. Un altro vantaggio di questa tecnica, utile nel caso di applicazioni nel settore alimentare, è che si conservano delle frazioni volatili che contribuiscono al sapore e gusto finale del prodotto, che invece andrebbero perdute se si facesse una evaporazione. Uno svantaggio può essere il fatto che le frigoriferie sono più costose delle calorie. Nella pratica industriale, il principale impiego di questa tecnica è nel settore alimentare e nonostante l'entusiasmo iniziale, altre applicazioni su larga scala, tipo la desalinizzazione dell'acqua di mare, il recupero di solventi etc. non hanno avuto gran seguito.

Il fatto che si formi una fase pura, permette di fare impianti a singolo stadio, così come era per il caso della formazione di cristalli a partire da miscele eutettiche. I diversi tipi di cristallizzazione per congelamento si distinguono in base al sistema di refrigerazione che si usa.

Congelamento per contatto indiretto

Per esempio se si usa un liquido refrigerante che passa da una camicia di scambio esterna al cristallizzatore. Ovvero non c'è contatto diretto fra soluzione che si raffredda e agente refrigerante.

Congelamento per contatto diretto

Si utilizzano dei refrigeranti inerti ed immiscibili e questo è stato studiato molto proprio per la desalinizzazione dell'acqua di mare. Un esempio di schema è quello di Figura 45.

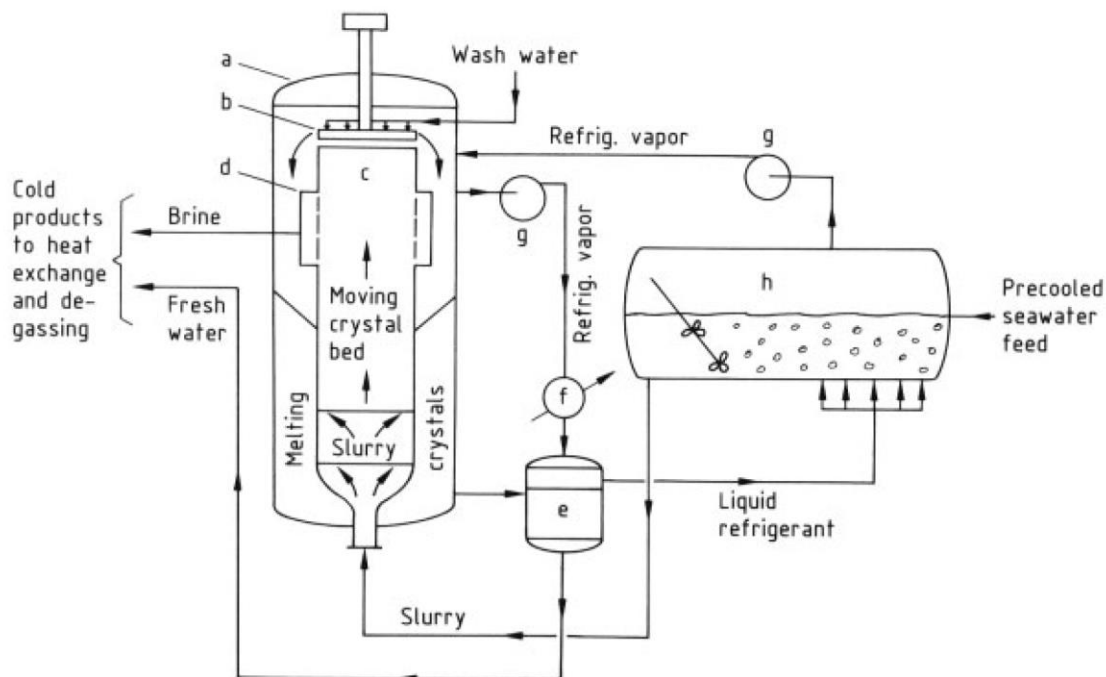


Figure 45. Desalination of seawater by freezing [129]

a) Washer-melter; b) Scraper; c) Wash column; d) Screens; e) Decanter; f) Heat exchanger; g) Compressor; h) Crystallizer

Acqua di mare preraffreddata al suo punto di congelamento è alimentata in continuo nel serbatoio di cristallizzazione dove viene in diretto contatto col liquido refrigerante (p. es. n-butano) che evapora e causa la formazione dei cristalli di acqua scambiando calore latente. La miscela di acqua salata e ghiaccio che ne risulta viene alimentata ad una colonna di lavaggio che avviene in controcorrente. Il ghiaccio viene fuso sfruttando la condensazione del butano stesso ricompresso. La spesa energetica è quindi per i compressori. Lo schema non prevede l'uso di uno scambiatore di calore convenzionale e ovviamente non ha problemi di incrostazioni sulle superfici degli stessi.

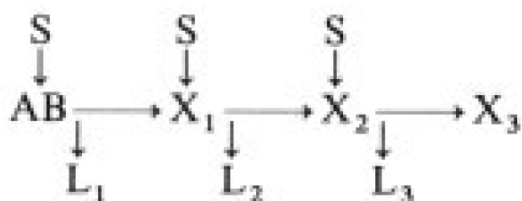
Cristallizzazione frazionata

In molti casi, una singola operazione di cristallizzazione può non bastare per ottenere un prodotto puro, per esempio perché ci possono essere impurezze che coprecipitano o che hanno solubilità molto simile a quella del prodotto. Per questo motivo spesso si ricorre alla ri-cristallizzazione (cioè ripetuti cicli di cristallizzazione) per aumentare la purezza del prodotto.

Ricristallizzazione da soluzione

In molti casi si possono rimuovere le impurezze sciogliendo i cristalli in solvente fresco e caldo, per poi raffreddare e riprodurre i cristalli in forma più pura. Questo funziona se le impurezze sono più solubili del prodotto nel solvente e può richiedere diversi passaggi successivi per arrivare alla purezza desiderata.

Un semplice schema è il seguente:



AB sia una massa cristallina nella quale A è il soluto meno solubile nonché quello desiderato. Si prende AB e la si scioglie nella minima quantità necessaria di solvente caldo S. Poi si raffredda e si separa la prima frazione di cristalli che si formano (X₁), la quale conterrà meno impurezze di quante ne conteneva AB, ovvero B si è concentrato nel liquor L₁. E così via aggiungendo sempre solvente fresco S. Una procedura di questo tipo comporta la perdita di A che rimane parzialmente nelle correnti di scarto L₁, L₂ etc. e questa perdita può anche essere importante quantitativamente. Si possono allora pensare vari schemi per migliorare la resa, ovvero minimizzare la perdita di A.

Schemi di ricristallizzazione

Schemi ne sono stati proposti molti. Lo schema triangolare di Figura 42 mostra l'idea di base. Le frazioni individuali sono rappresentate dai cerchi e sono individuate dalle righe orizzontali e da una lettera che individua la diagonale. Consideriamo per esempio la separazione fra due componenti A e B: se di A precipita una frazione costante, cioè sempre uguale e pari ad x e si combinano le frazioni secondo lo schema triangolare, allora la distribuzione di x nelle varie frazioni dello schema triangolare è data dalla espansione binomiale

$$[x + (1-x)]^n = 1 \quad (51)$$

Analogamente, se per la componente B si separa una frazione y, allora si ha:

$$[y + (1-y)]^n = 1 \quad (52)$$

Gli schemi di frazionamento si semplificano se frazioni di composizione che si ripete ricorrono ad intervalli regolari. La prima frazione che può avere la stessa composizione (cioè stesso rapporto A/B) della miscela originale è la 2b. In questo caso ogni frazione ha la stessa composizione della frazione che ha sopra sulla verticale (quindi 2b, 4c etc.). La frazione 2b avrà la stessa composizione della miscela originale se la frazione di A che raggiunge quel punto è la stessa della frazione di B che raggiunge lo stesso punto:

$$2x(1-x) = 2y(1-y) \quad (53)$$

Questa equazione ha due soluzioni: ($x=y$) e ($x+y=1$). La prima rappresenta il caso di nessuna separazione che, nel grafico di figura 43 divide il diagramma in due zone. La superiore/sinistra è quella di arricchimento in B (espresso dal rapporto y/x) e la inferiore/destra di arricchimento in A. La seconda soluzione per l'equazione ($x+y=1$) rappresentata dalla altra diagonale, dà le composizioni che si ripetono su una stessa colonna verticale e dà anche l'arricchimento di $(y/x)^n$ nella frazione della colonna a . questa seconda diagonale può essere chiamata la *linea operativa* per una composizione che si ripete nella frazione 2b. Le altre linee operative si possono calcolare in maniera analoga per composizioni che si ripetono nelle altre frazioni, come mostrato in figura 43.

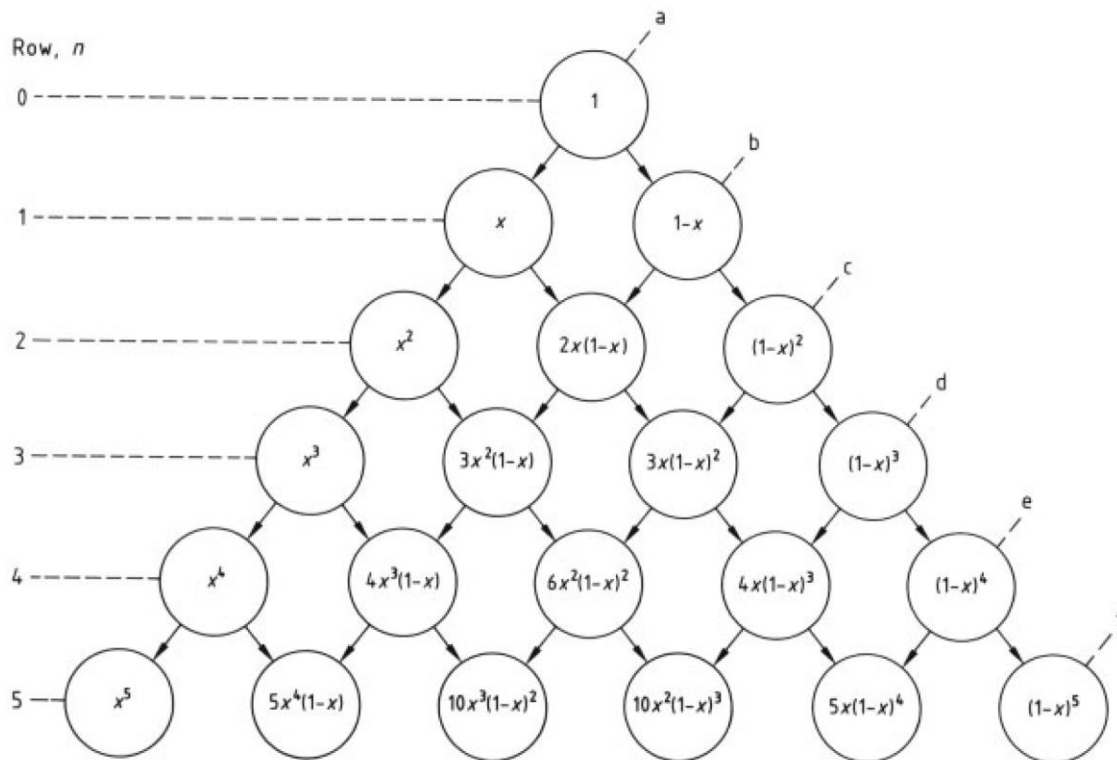


Figure 42. Triangular fractional crystallization scheme [110]

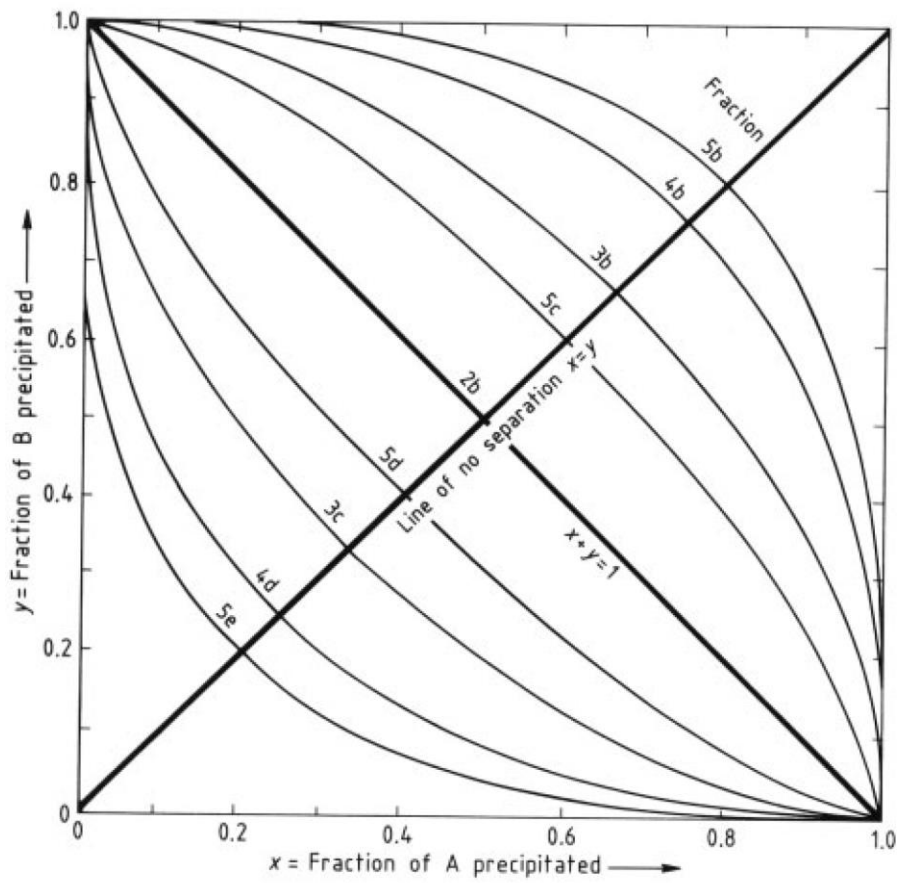


Figure 43. Operating curves for systems with repeating composition [110]
 Curves were calculated by assuming that $\lambda = 7.21$; λ is the heterogeneous distribution, coefficient defined in Equation (50), Section 8.3.4.