



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili  
A.a. 2020/2021  
Sessione di Laurea Dicembre 2021

# **Sviluppo di una procedura sperimentale per la caratterizzazione delle cinetiche di cristallizzazione dell'idrossido di magnesio**

Relatori:

Prof. Daniele Marchisio  
Prof. Marco Vanni  
Prof. Antonio Buffo  
Prof. Gianluca Boccardo

Candidato:

Simone Bonafede



---

# Indice

<b>Elenco delle figure</b>	<b>VII</b>
<b>Elenco delle tabelle</b>	<b>XIII</b>
<b>Elenco dei simboli</b>	<b>XVII</b>
<b>Introduzione</b>	<b>XXIII</b>
<b>Parte I</b>	<b>1</b>
<b>1 L'idrossido di magnesio</b>	<b>3</b>
1.2 <i>Idrossido di magnesio: caratteristiche chimico-fisiche ed applicazioni</i> .....	3
1.3 <i>Idrossido di magnesio: produzione e separazione</i> .....	4
1.4 <i>Il futuro dell'idrossido di magnesio nel mercato globale</i> .....	6
1.5 <i>Le fonti di magnesio</i> .....	7
1.6 <i>Cinetiche di reazione dell'idrossido di magnesio: stato dell'arte</i> .....	8
<b>2 Il Processo di Cristallizzazione</b>	<b>21</b>
2.1 <i>La nucleazione</i> .....	24
2.2 <i>La crescita molecolare</i> .....	32
2.3 <i>Ulteriori processi coinvolti nella precipitazione</i> .....	37
2.3.1 <i>La maturazione di Oswald</i> .....	37
2.3.2 <i>L'agglomerazione</i> .....	38
2.3.2.1 <i>Il trasporto e la collisione delle particelle</i> .....	40
2.3.2.2 <i>Interazioni particella-particella</i> .....	42
2.3.2.3 <i>Efficienza di collisione</i> .....	43
2.3.2.4 <i>Cementazione degli aggregati</i> .....	44
2.3.2.5 <i>Il kernel di agglomerazione</i> .....	44
2.3.3 <i>Effetto della miscelazione dei reagenti</i> .....	46
2.3.3.1 <i>La macro-miscelazione</i> .....	47
2.3.3.2 <i>La meso-miscelazione</i> .....	48
2.3.3.3 <i>La micro-miscelazione</i> .....	48
2.3.3.4 <i>Scelta reattoristica nella pratica sperimentale</i> .....	49
<b>3 Caratterizzazione dei prodotti cristallini</b>	<b>55</b>
3.1 <i>Caratterizzazione intrinseca delle proprietà di un solido</i> .....	55
3.2 <i>Caratterizzazione della dimensione e della forma delle particelle</i> .....	56
3.2.1 <i>Distribuzione granulometrica delle particelle di idrossido di magnesio</i> .....	56
3.2.2 <i>Metodi per la determinazione della distribuzione delle dimensioni delle particelle: la diffrazione laser</i> .....	61
3.3 <i>Caratterizzazione in tempo reale dei processi di cristallizzazione</i> .....	65

---

<b>Parte II</b>	<b>67</b>
<b>4 Metodologia sperimentale</b>	<b>69</b>
4.1 <i>Il set-up sperimentale</i> .....	69
4.1.1 Miscelatore a T: T-mixer .....	71
4.1.2 Pompe volumetriche ad ingranaggi.....	73
4.1.3 Manometro ad acqua.....	75
4.1.4 Sistema di illuminazione.....	77
4.1.5 Sistema di alimentazione .....	78
4.1.6 Strumento di cattura delle immagini (fotocamera digitale) .....	78
4.2 <i>L'indicatore di pH</i> .....	80
4.2.1 Preparazione dell'indicatore di pH.....	81
4.3 <i>Preparazione delle soluzioni dei reagenti</i> .....	82
4.4 <i>La tecnica sperimentale di analisi delle immagini</i> .....	83
4.4.1 Riproducibilità delle condizioni operative.....	87
4.4.2 La calibrazione dell'indicatore di pH .....	90
4.4.3 Studio della miscelazione attraverso la reazione di neutralizzazione (convalida della tecnica sperimentale).....	93
4.5 <i>Studio dei fenomeni di precipitazione: il quenching</i> .....	95
4.6 <i>Metodo sperimentale per la caratterizzazione delle particelle di idrossido di magnesio</i> .....	97
4.6.1 Strumento per la misura delle PSD .....	98
4.6.2 Prove di precipitazione: caratterizzazione delle dimensioni delle particelle .....	99
4.6.3 Scelta dell'indice di rifrazione e assorbimento dell'idrossido di magnesio .....	101
4.6.4 Ottimizzazione dei parametri operativi .....	101
<b>5 Risultati dell'attività sperimentale</b>	<b>107</b>
5.1 <i>Tecnica di analisi delle immagini: studio della miscelazione</i> .....	107
5.2 <i>Reazione di precipitazione: il quenching</i> .....	111
5.3 <i>Dimensioni caratteristiche e distribuzioni delle dimensioni delle particelle</i>	112
5.3.1 Effetto Tyndall.....	116
<b>Conclusioni</b>	<b>119</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>125</b>
<b>Sitografia</b>	<b>131</b>





## Elenco delle figure

### CAPITOLO 1

<i>Figura 1.1, Trends e previsioni per il mercato dell'idrossido di magnesio [b].</i>	6
<i>Figura 1.2, Principali paesi fornitori di magnesio [10].</i>	7
<i>Figura 1.3, Precipitazione dell'idrossido di magnesio: variazione dei tempi di induzione con la concentrazione iniziale del magnesio in soluzione [18].</i>	10
<i>Figura 1.4, Variazione del numero di nuclei e distribuzione finale dei cristalli primari con concentrazione iniziale <math>C_0</math> [18].</i>	10
<i>Figura 1.5, Conteggio dei dati per i sistemi di <math>Ca(OH)_2</math> e di <math>Mg(OH)_2</math>.</i>	12
<i>Figura 1.6, Confronto tra esperimento e modello [22].</i>	15
<i>Figura 1.7, Confronto tra esperimento e modello [22].</i>	15
<i>Figura 1.8, Schema di allestimento sperimentale [23].</i>	16
<i>Figura 1.9, Processo di formazione dei cristalli di <math>Mg(OH)_2</math> [23].</i>	16
<i>Figura 1.10, Grafico Conduttività versus tempo di cristallizzazione [23].</i>	17
<i>Figura 1.11, Costante di velocità di nucleazione [23].</i>	18
<i>Figura 1.12, Costante del tasso di crescita [23].</i>	18

### CAPITOLO 2

<i>Figura 2.1, Curve di solubilità in funzione della temperatura per diversi sali [c].</i>	22
<i>Figura 2.2, Diagramma della concentrazione in funzione della temperatura [d].</i>	23
<i>Figura 2.3, Variazione della dimensione del cluster mediante l'adesione o il distacco di singole entità [26].</i>	25
<i>Figura 2.4, Andamento dell'energia libera rispetto al raggio del cluster [27].</i>	26
<i>Figura 2.5, I possibili meccanismi di nucleazione [27].</i>	27
<i>Figura 2.6, Nucleazione su un substrato esterno (impurezza) [26].</i>	28
<i>Figura 2.7, Velocità di nucleazione in funzione della sovrasaturazione [26].</i>	31
<i>Figura 2.8, Rappresentazione schematica del profilo di concentrazione vicino a un cristallo in crescita.</i>	32
<i>Figura 2.9, Modello di Kossel della superficie di un cristallo [26].</i>	33
<i>Figura 2.10, Effetto della forza spingente sul meccanismo di crescita del cristallo [32].</i>	34
<i>Figura 2.11, Illustrazione dell'effetto del processo di Ostwald ripening sulla crystal size distribution (CSD) [27].</i>	38

<b>Figura 2.12</b> , Fasi della formazione di un agglomerato [33].	39
<b>Figura 2.13</b> , Vista schematica di particelle che collidono in un campo di taglio laminare uniforme. Le particelle si trovano su linee di flusso che sono separate da una distanza pari al diametro di collisione $(L_i+L_j)/2$ , e quindi si scontreranno semplicemente [26].	41
<b>Figura 2.14</b> , Energia di interazione in funzione della distanza delle particelle per due diversi casi di forze elettriche repulsive a doppio strato [26].	43
<b>Figura 2.15</b> , Presentazione schematica di dispositivi di miscelazione a getto opposto confinato ad alta efficienza: a) T-mixer, b) Y-mixer (angolo di $90^\circ$ ), c) Hartridge-Roughton-mixer con camera di miscelazione [44].	51

### **CAPITOLO 3**

<b>Figura 3.1</b> , Distribuzioni cumulative e volumetriche delle dimensioni dei cristalli (linea continua per la distribuzione cumulativa e linee tratteggiate per la distribuzione della densità) [49].	58
<b>Figura 3.2</b> , Schema di funzionamento di uno strumento di diffrazione di Fraunhofer [48].	63
<b>Figura 3.3</b> , Fenomeni di dispersione intorno ad una particella [49].	64

### **CAPITOLO 4**

<b>Figura 4.1</b> , Il set-up sperimentale e gli elementi che lo compongono, inerente lo studio del processo di precipitazione mediante tecnica di analisi delle immagini. Nella figura in alto, lo schema del set-up sperimentale (a); in basso a sinistra un'immagine di come il set-up appare nella realtà (b); in basso a destra il dettaglio del T-mixer e del recipiente di raccolta (c).	70
<b>Figura 4.2</b> , Il set-up sperimentale e gli elementi che lo compongono, inerenti lo studio della caratterizzazione granulometrica delle particelle. Nella figura in alto, lo schema del set-up sperimentale (a); in basso un'immagine di come il set-up appare nella realtà (b).	71
<b>Figura 4.3</b> , I micro-reattori appartenenti alla famiglia degli impinging jet reactor con geometria a T (T-IJR); a sinistra il T-mixer con diametro interno di 3 mm (a); a destra il T-mixer con diametro interno di 2 mm (b).	72
<b>Figura 4.4</b> , Pompe ad ingranaggi Fluid-o-tech (Magnet drive gear pump-motor units FG200/FG300 series).	73

<b>Figura 4.5</b> , Curva di calibrazione: grafico della portata erogata in funzione della tensione di alimentazione per la calibrazione delle pompe. ....	74
<b>Figura 4.6</b> , Schema semplificato del set-up sperimentale. A sinistra è evidenziato il posizionamento dei manometri ad acqua nel circuito idraulico (a); a destra una immagine del manometro ad acqua (b). ....	75
<b>Figura 4.7</b> , Perdite di carico dei due circuiti idraulici in funzione della portata alimentata dalle pompe ad ingranaggi. ....	76
<b>Figura 4.8</b> , Sistema di retro-illuminazione: quattro fari a luce alogena. ....	77
<b>Figura 4.9</b> , Sistema di alimentazione delle pompe ad ingranaggi e dei fari. ....	78
<b>Figura 4.10</b> , Strumento di. Catturale delle immagini: Sony RX100 VII – AF. ....	78
<b>Figura 4.11</b> , Fig. 11, Intervallo di viraggio di tipici indicatori di pH [i]. ....	81
<b>Figura 4.12</b> , Indicatore di pH, sale sodico giallo Alizarina R. ....	82
<b>Figura 4.13</b> , Misurazione del numero di pixel su una lunghezza di 5 mm. ....	84
<b>Figura 4.14</b> , Spazio tridimensionale dei colori Red-Green-Blue (a) e spazio tridimensionale dei colori Hue-Saturation-Value (b). ....	85
<b>Figura 4.15</b> , Rappresentazione schematica del processo di trasposizione di un set di immagini contenenti ciascuna “n x m” pixel, in forma numerica con 3N matrici del colore. ....	85
<b>Figura 4.16</b> , Fotografia in formato RGB del T-mixer e ritaglio del canale di miscelazione trasporto in formato HSV, in alto (a); Istogramma delle medie dello Hue, in basso (b). ....	88
<b>Figura 4.17</b> , Ritaglio del canale di miscelazione in formato HSV. A sinistra viene mostrata la lunghezza verticale reale del canale in mm; a destra viene mostrata la lunghezza verticale del canale in termini del numero di pixel; in alto viene mostrata la lunghezza orizzontale reale del canale in mm; in basso viene mostrata la lunghezza orizzontale del canale in termini del numero di pixel. ....	89
<b>Figura 4.18</b> , Andamento puntuale dello Hue lungo lo sviluppo assiale del canale di miscelazione. Confronto del dato puntuale dello Hue, mediato su 90 elementi di ciascuna riga, con il dato puntuale sulla mezzeria (colonna 45). ....	90
<b>Figura 4.19</b> , Immagine reale delle soluzioni a pH noto dopo l’aggiunta dell’indicatore di pH. ....	91
<b>Figura 4.20</b> , Immagini del micro-reattore durante le fasi di calibrazione dell’indicatore di pH (la numerazione riportata riprende quella della Tab. 4.6). ....	92
<b>Figura 4.21</b> , Curva di calibrazione (linea tratteggiata verde) tra soluzioni note pH e tonalità rilevata. I triangoli vuoti si riferiscono a valori di pH sperimentali. ....	92

<b>Figura 4.22</b> , Descrizione schematica della procedura di processamento delle immagini.....	95
<b>Figura 4.23</b> , T-mixer con canale da 3 mm di diametro: (a) lunghezza canale esterno di 500 mm, (b) lunghezza canale esterno di 60 mm. ....	96
<b>Figura 4.24</b> , Granulometro Malvern® Mastersizer 2000 dotato di Malvern® Hydro 2000 MU; (1) apparato ottico; (2) unità di dispersione. ....	98
<b>Figura 4.25</b> , Distribuzioni granulometriche delle particelle di idrossido di magnesio al variare della velocità di rotazione dell'impeller del Malvern® Hydro 2000 MU. ...	102
<b>Figura 4.26</b> , Distribuzioni granulometriche delle particelle di idrossido di magnesio che evidenziano l'instabilità temporale del campione. ....	103
<b>Figura 4.27</b> , Confronto delle distribuzioni granulometriche ottenute a diverse velocità del fluido nel canale verticale del T-mixer, analizzate in presenza ed assenza di PAA. ....	104

## **CAPITOLO 5**

<b>Figura 5.1</b> , Profili di conversione normalizzati ( $\chi$ ) nella lunghezza del canale di miscelazione, per tutte e tre le velocità studiate. ....	108
<b>Figura 5.2</b> , Mappe della concentrazione media di OH nel canale di miscelazione per le velocità di 0.63, 1.38 e 1.75 m/s. ....	109
<b>Figura 5.3</b> , Diametri caratteristici delle particelle di Mg(OH) <sub>2</sub> ottenuti utilizzando il T-mixer da 3 mm di diametro (simbolo pieno) e 2 mm (simbolo vuoto) di diametro in funzione del numero di Reynolds: a) $d_{4,3}$ ; b) $d_{1,0}$ . Non è stato eseguito alcun trattamento con ultrasuoni o PAA.....	112
<b>Figura 5.4</b> , Distribuzioni granulometriche per tutti i casi indagati. Non è stato eseguito alcun trattamento con ultrasuoni o PAA. I casi da # 1-4 si ottengono nel micro-reattore a T da 3 mm di diametro, mentre i casi # 5-8 in quello di 2 mm di diametro. ....	113
<b>Figura 5.5</b> , Diametri caratteristici delle particelle di Mg (OH) <sub>2</sub> ottenuti utilizzando il T-mixer da 3 mm (simbolo pieno) e 2 mm (simbolo vuoto) di diametro in funzione del numero di Reynolds: a) $d_{4,3}$ ; b) $d_{1,0}$ . Le PSD sono state ottenute dopo 5 minuti di trattamento con ultrasuoni e utilizzando PAA come disperdente. ....	114
<b>Figura 5.6</b> , Distribuzioni granulometriche per tutti i casi indagati. Le PSD sono state ottenute dopo 5 minuti di trattamento con ultrasuoni e utilizzando PAA come antiagglomerante. I casi da #1-4 sono ottenute nel micro-reattore a T da 3 mm di diametro, mentre i casi da #5-8 in quello da 2 mm di diametro. ....	115





# Elenco delle tabelle

## INTRODUZIONE

*Tabella 0.1, Elenco delle materie prime critiche del 2020 [1].* ..... XXI

## CAPITOLO 1

*Tabella 1.1, Caratteristiche chimico-fisico dell'idrossido di magnesio.* ..... 3

*Tabella 1.2, Parametri cinetici della precipitazione dell'idrossido di magnesio [22].*  
..... 14

*Tabella 1.3, Condizione operativa per le prove sperimentali [23].* ..... 17

## CAPITOLO 2

*Tabella 2.1, Kernel di agglomerazione comunemente usati [26].*..... 45

*Tabella 2.2, Passaggi in successione caratterizzanti il fenomeno del miscelamento [24].*..... 47

*Tabella 2.3, Costante di tempo di micro-miscelazione  $\tau_{\text{micro}}$  (in ms) determinata con due metodi (velocità del fluido nel tubo centrale dell'ordine di  $8 \text{ m s}^{-1}$ ) [44].* .... 51

## CAPITOLO 3

*Tabella 3.1, Variabili di distribuzione cumulativa e della densità [49].*..... 58

*Tabella 3.2, Proprietà delle distribuzioni basate sui momenti [49].*..... 60

*Tabella 3.3, Metodi comuni per la misurazione delle dimensioni delle particelle [48].*..... 62

## CAPITOLO 4

*Tabella 4.1, Riassunto delle prove condotte per la calibrazione delle pompe ad ingranaggi.*..... 75

*Tabella 4.2, Data settings della macchina fotografica.*..... 79

*Tabella 4.3, Principali parametri di impostazione della macchina fotografica [h].* ..... 79

*Tabella 4.4, Metodo di conversione numerica per il passaggio dallo spazio dei colori RGB allo spazio HSV.* ..... 86

*Tabella 4.5, Condizioni operative per lo studio della riproducibilità temporale delle prove sperimentali.*..... 87

**Tabella 4.6**, soluzione a pH noto per la calibrazione dell'indicatore di pH. .... 91

**Tabella 4.7**, Condizioni operative delle prove sperimentali per la convalida della tecnica di analisi delle immagini. .... 94

**Tabella 4.8**, Prove di quenching e relative condizioni operative..... 97

**Tabella 4.9**, Caratteristiche Granulometro Malvern® Mastersizer 2000. .... 99

**Tabella 4.10**, Reattore e condizioni operative delle prove sperimentali di precipitazione. In tutti i casi una soluzione 1M MgCl<sub>2</sub> è stata fatta reagire con una soluzione stechiometrica 2 M di NaOH. Le portate, la velocità media e i numeri di Reynolds sono calcolati nel canale di miscelazione..... 100

## **CAPITOLO 5**

**Tabella 5.1**, I tempi teorici di miscelazione valutati utilizzando l'Eq. (60) e quelli rilevati sperimentalmente. .... 110

**Tabella 5.2**, Livelli di conversione raggiunti durante le prove di quenching. .... 111





## Elenco dei simboli

Variabile	Descrizione	Unità	Equazione
$A$	Fattore pre-esponenziale legge di nucleazione o crescita	$\# / m^3 s$	Eq. (2.12, 2.30)
$A_c$	Superficie del cristallo	$m^2$	Eq. (2.20-2.22)
$A_T$	Superficie totale di solidi	$m_{crist}^2 m_{sosp}^{-3}$	Eq. (3.6)
$A_t$	Fattore pre-esponenziale tempo di induzione	–	Eq. (2.15)
$B_0$	Velocità di nucleazione secondaria	$\# / m^3 s$	Eq. (2.19)
$C$	Concentrazione effettiva	$mol m^{-3}$	Eq. (2.1)
$C_{eq}$	Concentrazione di equilibrio	$mol m^{-3}$	Eq. (1.10, 2.1)
$C_i$	Concentrazione all'interfaccia	$mol m^{-3}$	Eq. (2.20, 2.21)
$C_{p,m}^0$	Capacità termica	$kJ K^{-1} mol^{-1}$	–
$C_0$	Concentrazione iniziale	$mol m^{-3}$	Eq. (1.4)
$D_s$	Coefficiente di diffusione superficiale	$m^2 s^{-1}$	Eq. (2.16, 2.17)
$D$	Coefficiente di diffusione	$m^2 s^{-1}$	Eq. (2.20)
$d_p$	Diametro della particella	$m$	Eq. (1.10)
$E_G$	Energia di attivazione	$J$	Eq. (2.29)
$G$	Tasso di crescita lineare	$m s^{-1}$	Eq. (2.24, 2.25)
$J$	Velocità di nucleazione	$\# / m^3 s^1$	Eq. (2.12)
$k_b$	Costante di Boltzmann	$J K^{-1}$	Eq. (2.12)
$k_d$	Coefficiente di trasporto di massa	$m s^{-1}$	Eq. (2.20, 2.23)
$K_G$	Coefficiente di velocità di crescita	$m s^{-1}$	Eq. (2.22, 2.23)
$k_i$	Coefficiente per la velocità di deposizione	$m s^{-1}$	Eq. (2.21, 2.23)
$k_N$	Velocità di nucleazione costante	–	Eq. (2.18)
$k_n$	Costante cinetica	–	Eq. (2.49)
$\bar{L}_{1,0}$	Dimensione media pesata sulla popolazione	$m$	Eq. (3.9)
$\bar{L}_{2,1}$	Dimensione media pesata sulla lunghezza	$m$	Eq. (3.10)
$\bar{L}_{3,2}$	Dimensione media pesata sulla superficie	$m$	Eq. (3.11)

(cont.)

Variabile	Descrizione	Unità	Equazione
$\bar{L}_{4,3}$	Dimensione media pesata sulla massa	$m$	Eq. (3.12)
$L_{i/g}$	Diametro della particella $i/j$ in collisione	$m$	Eq. (2.32)
$l_p$	Lunghezza assiale della particella	$m$	Eq. (1.10)
$m$	Densità massica	$kg_{crist} m_{sosp}^{-3} m^{-1}$	–
$m_j$	Momenti della distribuzione granulometrica	–	–
$M$	Densità massica cumulativa	$kg_{crist} m_{sosp}^{-3}$	–
$M_C$	Densità della sospensione	$kg_{crist} m_{sosp}^{-3}$	Eq. (2.19)
$M_T$	Concentrazione totale di solidi	$kg_{crist} m_{sosp}^{-3}$	Eq. (3.7)
$N_{i/j}$	Numero di particelle $i/j$ per unità di volume	$\# / m^3$	Eq. (2.32)
$n$	Densità di popolazione	$\# / m_{sosp}^3 m^{-1}$	–
$N$	Distribuzione della densità cumulativa	$\# / m_{sosp}^3$	–
$N_T$	Numero totale di particelle	$\# / m_{sosp}^3$	Eq. (3.5)
$Q_f$	Porta di alimentazione	$m^3 s^{-1}$	Eq. (2.45, 2.46)
$R$	Costante universale dei gas	$J K^{-1} mol^{-1}$	–
$r_c$	Raggio critico del nucleo	$m$	Eq. (2.7, 2.9)
$R_G$	Incremento di massa per unità di superficie	$kg s^{-1} m^{-2}$	Eq. (2.25-2.28)
$R_g$	Velocità di crescita	$m^3 s^{-1}$	Eq. (1.7)
$R_m$	Velocità di crescita mononucleare superficiale	$m^3 s^{-1}$	Eq. (1.6, 1.9)
$R_{m,ete}$	Velocità di nucleazione eterogenea	$m^3 s^{-1}$	Eq. (1.5)
$R_{m,omo}$	Velocità di nucleazione omogenea	$m^3 s^{-1}$	Eq. (1.8)
$r_{i,j}$	Tasso di collisione particelle $i$ e $j$	–	Eq. (2.32)
$S$	Sovrasaturazione	$mol m^{-3}$	Eq. (2.1-2.4, 2.31)
$S_0$	Sovrasaturazione iniziale	–	Eq. (1.10)
$Sh$	Numero di Sherwood	–	Eq. (2.21)
$S_m^0$	Entropia molare standard	$kJ K^{-1} mol^{-1}$	–
$T$	Temperatura	$K$	–
$t_g$	Tempo per la crescita dei nuclei	$s$	Eq. (2.14)
$t_{ind}$	Tempo di induzione	$s$	Eq. (2.14)
$t_n$	Tempo per la formazione di nuclei stabili	$s$	Eq. (2.14)

(cont.)

Variabile	Descrizione	Unità	Equazione
$t_{tr}$	Transient period	s	Eq. (2.14)
$t_1$	Tempo di induzione di Nielsen	s	Eq. (1.4)
$v$	Densità volumica	$m_{crist}^3 m_{sosp}^{-3}$	–
$V$	Densità volumica cumulativa	$m_{crist}^3 m_{sosp}^{-3} m^{-}$	–
$V_c$	Volume del cristallo	$m^3$	Eq. (2.15)
$V_m$	Volume specifico molecola di soluto	$m^3 kg^{-1}$	Eq. (2.5)
$W$	Velocità di agitazione	<i>rpm</i>	Eq. (2.19)
$x$	Frazione molare di soluto	–	Eq. (2.16)
$x_e$	Diametro equivalente particella	<i>m</i>	Eq. (3.16)

## Simbologia greca

Variabile	Descrizione	Unità	Equazione
$\alpha$	Fattore di forma per il volume	–	Eq. (2.15-2.17, 2.25)
$\beta$	Kernel di agglomerazione	–	Eq. (2.32)
$\beta_{o,l}$	Kernel di agglomerazione ortocinetico laminare	–	Eq. (2.34)
$\beta_{o,t}$	Kernel di agglomerazione ortocinetico turbolento	–	Eq. (2.37)
$\beta_p$	Kernel di agglomerazione pericinetico	–	Eq. (2.33)
$\beta_s$	Kernel di agglomerazione sedimentazione	–	Eq. (2.38)
$\gamma$	Coefficiente di attività	–	Eq. (2.2)
$\Upsilon$	Dimensione adimensionale delle particelle	–	Eq. (3.16)
$\delta$	Spessore del film stagnante	<i>m</i>	Eq. (2.20)
$\Delta C$	Variazione di concentrazione (effettiva-equilibrio)	<i>mol m<sup>-3</sup></i>	Eq. (2.1, 2.30)
$\Delta G$	Energia libera di Gibbs	<i>J mol<sup>-1</sup></i>	Eq. (2.5)
$\Delta G_{omo}$	Energia libera di Gibbs nucleazione omogenea	<i>J mol<sup>-1</sup></i>	Eq. (2.10)
$\Delta G_{ete}$	Energia libera di Gibbs nucleazione eterogenea	<i>J mol<sup>-1</sup></i>	Eq. (2.11)
$\Delta_g G^0$	Energia libera standard di formazione	<i>kJ mol<sup>-1</sup></i>	–
$\Delta G_S$	Energia libera di superficie di Gibbs	<i>J mol<sup>-1</sup></i>	–

(cont.)

Variabile	Descrizione	Unità	Equazione
$\Delta_f H^0$	Entalpia standard di formazione	$kJ mol^{-1}$	–
$\Delta\mu$	Differenza di potenziale chimico	$kJ mol^{-1}$	Eq. (2.2)
$\varepsilon$	Dissipazione dell'energia cinetica turbolenta	$m^2 s^{-3}$	Eq. (2.36)
$\theta$	Angolo di contatto	–	Eq. (2.11)
$\lambda$	Lunghezza d'onda	$m$	Eq. (3.16)
$\Lambda$	Turbolenza sulla macroscale	$m$	Eq. (2.45)
$\mu$	Viscosità dinamica	$Pa s$	Eq. (2.33)
$\nu$	Viscosità cinematica	$m^2 s^{-1}$	Eq. (2.36)
$\nu_c$	Volume molare della soluzione	$m^3 mol^{-1}$	Eq. (2.31)
$\nu_s$	Volume molare della soluzione	$m^3 mol^{-1}$	Eq. (2.13)
$\zeta$	Fattore di forma per la superficie	–	Eq. (2.25, 2.28)
$\tau_c$	Tempo di circolazione	$s$	Eq. (2.43)
$\tau_d$	Tempo di meso-miscelamento turbolento	$s$	Eq. (2.46)
$\tau_{macro}$	Tempo di macro-miscelamento	$s$	Eq. (2.43)
$\tau_{meso}$	Tempo di meso-miscelamento disintegrazione	$s$	Eq. (2.44)
$\tau_E$	Tempo di micro-miscelamento viscoso-convettivo	$s$	Eq. (2.47, 2.48)
$\tau_G$	Tempo di micro-miscelamento viscoso-diffusivo	$s$	Eq. (2.48)
$\tau_M$	Tempo di miscelazione nel T-mixer	$s$	Eq. (2.50)
$\tau_R$	Tempo di reazione	$s$	Eq. (2.49)
$\Gamma$	Velocità di taglio	$m s^{-1}$	Eq. (2.35)
$\rho_l$	Densità della soluzione	$kg m^{-3}$	Eq. (2.31)
$\rho_c$	Densità del cristallo	$kg m^{-3}$	Eq. (2.25)
$\sigma$	Tensione interfacciale tra due fasi	$N m^{-1}$	Eq. (2.5)
$\varphi$	Potenziale di interazione	$J$	Eq. (2.41)
$\phi$	Fattore di correzione nucleazione eterogenea	–	Eq. (2.11, 2.15)
$\psi$	Efficienza di aggregazione	–	Eq. (2.39)
$\chi$	Conversione normalizzata	–	Eq. (5.2)
$\omega$	Velocità di crescita (maturazione di Oswald)	$m^3 s^{-1}$	Eq. (2.31)





## Introduzione

Metalli, minerali e materiali naturali sono parti integranti della nostra vita quotidiana. Le materie prime più importanti dal punto di vista economico e che presentano un elevato rischio di approvvigionamento sono definite "*Materie prime critiche*" (dall'inglese "*Critical Raw Materials*" (CRM)) [1]. Tali materie prime sono essenziali per il funzionamento e l'integrità di una vasta gamma di ecosistemi industriali.

Proprio per questo motivo ogni tre anni la Commissione Europea riesamina l'elenco delle materie prime critiche. Al primo elenco, pubblicato nel 2011, sono seguiti tre aggiornamenti nel 2014, nel 2017 e nel 2020, che evidenziano il progressivo aumento delle voci presenti (sono 4 le novità inserite nell'ultimo triennio) [1]. L'elenco del 2020 delle materie prime critiche per l'UE contiene 30 voci rispetto alle 14 del 2011, alle 20 del 2014 e alle 27 del 2017 (vedi Tab. 0.1).

*Tabella 0.1, Elenco delle materie prime critiche del 2020 [1].*

<b>Materie prime critiche del 2020 (in grassetto le novità rispetto al 2017)</b>		
Antimonio	Afnio	Fosforo
Barite	Terre rare pesanti	Scandio
Berillio	Terre rare leggere	Silicio metallico
Bismuto	Indio	Tantalio
Borato	<b>Magnesio</b>	Tungsteno
Cobalto	Grafite naturale	Vanadio
Carbone da coke	Gomma naturale	Bauxite
Fluorite	Niobio	Litio
Gallio	Metalli del gruppo del platino	Titanio
Germanio	Fosforite	Stronzio

Il progressivo esaurimento dei minerali di alta qualità (minerali primari) sta gradualmente costringendo l'industria estrattiva a spostarsi verso materie prime di qualità inferiore (minerali secondari). Quest'ultime sono spesso più abbondanti in termini di quantità teoricamente recuperabili, ma sono più costose in termini di energia necessaria per l'estrazione. È proprio questa una delle principali problematiche da affrontare: il fabbisogno industriale in progressivo aumento obbliga all'utilizzo dei minerali secondari, il che genera, però, minori ritorni economici. Di conseguenza, sta già divenendo un problema rifornire l'economia con un flusso costante di materie prime a costi ragionevoli e in futuro la situazione potrebbe aggravarsi [2].

Gli oceani, ad esempio, contengono immense quantità di ioni disciolti che, in linea di principio, potrebbero essere recuperati senza i complessi processi di estrazione tipici delle miniere. In questo senso, gli oceani si potrebbero considerare come un deposito infinito di materiali da utilizzare per chiudere il ciclo industriale e raggiungere, a lungo termine, una economia circolare e sostenibile. L'acqua di mare contiene sali disciolti in un intervallo da 33 a 37 kg/m<sup>3</sup>, corrispondenti a una massa totale di circa  $5 \times 10^{16}$  tonnellate, per una massa d'acqua complessiva di circa  $1.3 \times 10^{18}$  tonnellate [2]. Un'altra importante

fonte di sali disciolti sono le salamoie (*brine* in inglese), bacini che presentano concentrazioni di questi sali ancora superiori rispetto all'acqua di mare; queste sono generate attraverso processi naturali di evaporazione per irraggiamento solare o industriali da impianti di dissalazione.

Tra i sali disciolti troviamo, in particolare, quelli di magnesio; il magnesio (Mg), designato come materia prima critica e presente in soluzione acquosa come ione magnesio ( $Mg^{2+}$ ), gioca un ruolo fondamentale nella chimica dell'acqua di mare, essendo il secondo catione più abbondante dopo il sodio ( $Na^+$ ). La concentrazione di magnesio nelle acque marine può variare tra 1.1 e 1.7 kg/m<sup>3</sup>, mentre nella salamoia in uscita da un impianto di dissalazione può essere anche due volte più concentrato. Questo dato diventa ancora più impressionante se si considerano le salamoie esauste provenienti dai processi produttivi (ad esempio le saline per la produzione di sale marino), dette *bittern*; in questo caso, la concentrazione di magnesio può raggiungere valori fino a 30-40 kg/m<sup>3</sup>, 30 volte maggiori rispetto all'acqua di mare [3].

Il Magnesio può essere recuperato sotto forma di idrossido di magnesio ( $Mg(OH)_2$ ). In particolare, l'idrossido di magnesio ha un alto valore aggiunto e trova impiego in svariate applicazioni, come per esempio nei processi farmaceutici, come refrattario, nel trattamento delle acque reflue e nella desolforazione dei gas combustibili.

Una tecnica che consente il recupero dell'idrossido di magnesio da soluzioni acquose è la cristallizzazione reattiva (o precipitazione). La precipitazione è un processo complesso; acquisire una visione più approfondita dei fenomeni che la caratterizzano è di grande importanza per la progettazione e l'ottimizzazione di nuovi reattori in cui le variabili manipolabili possono essere controllate in funzione delle specifiche finali del prodotto: la morfologia e la purezza dei cristalli, la distribuzione delle dimensioni delle particelle. A seconda del campo di applicazione, infatti, l'idrossido di magnesio deve possedere determinate caratteristiche. A questo proposito, è interessante notare che prodotti in polvere già presenti sul mercato, come le "*Magensia Specialties*" prodotte dall'azienda americana "Martin Marietta" o i prodotti "*ANKERMAG H, HL, HM, HH*" della "Huber: Martinswerk", presentano livelli di purezza relativa all'idrossido di magnesio  $\geq 98-99\%$  e dimensioni medie delle polveri di qualche decina di micrometri.

Il processo di cristallizzazione reattiva dell'idrossido di magnesio è caratterizzato da una cinetica estremamente veloce, che lo rende poco controllabile e fortemente influenzato dai fenomeni di miscelazione. Una miscelazione non efficiente dei reagenti coinvolti può non essere sufficiente a garantire l'omogeneizzazione di quest'ultimi nell'ambiente di reazione; questo porta alla formazione di piccole particelle e grandi aggregati, e in generale a distribuzioni granulometriche non controllabili. Per questi motivi è chiaro che i fenomeni di cristallizzazione devono essere approfonditi e studiati, migliorando così il controllo del processo e la qualità del prodotto.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare una procedura sperimentale che permetta di caratterizzare il processo di precipitazione dell'idrossido di magnesio. Questa consiste nella messa a punto, in una prima fase, di un'opportuna tecnica di analisi delle immagini, che permetta di ottenere informazioni quantitative e qualitative circa la velocità con la quale il fenomeno si esaurisce, e successivamente di un'adeguata procedura di caratterizzazione granulometrica delle particelle ottenute.

Le attività sperimentali sono state svolte nel contesto del progetto europeo "SEArcularMINE", all'interno del *Work package 3* (WP3), dal titolo "Fundamental research on reactive crystallisation processes and development of a Magnesium crystalliser prototype (Mg-CGCR)". Il task di riferimento è il task 3.1 incentrato sulla caratterizzazione sperimentale delle cinetiche di cristallizzazione dell' $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Le campagne sperimentali, condotte presso i laboratori dell'Università degli Studi di Palermo, si pongono in una posizione di intima collaborazione con l'attività di modellazione, svolta dal Politecnico di Torino, partner del progetto.

Il presente lavoro si divide in due parti.

Nella Parte I vengono fornite alcune informazioni di carattere generale riguardanti l'idrossido di magnesio e le nozioni teoriche utili per la comprensione del processo di cristallizzazione. Il Capitolo 1 introduce le principali caratteristiche chimico-fisiche ed i campi di applicazione dell'idrossido di magnesio, unitamente al ruolo che potrebbe avere nel futuro mercato globale. Inoltre, viene proposto lo stato dell'arte delle cinetiche di reazione dell' $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Il Capitolo 2 fornisce una descrizione completa dei fenomeni coinvolti nel processo di cristallizzazione, con un focus specifico sulla precipitazione e su come quest'ultima sia influenzata dai fenomeni di miscelazione dei reagenti. A partire da quest'ultima considerazione viene giustificata la scelta reattoristica intrapresa. Nel Capitolo 3, che conclude la Parte I, vengono discussi i principali metodi per la caratterizzazione dei prodotti cristallini.

Nella Parte II, invece, vengono fornite tutte le informazioni riguardanti la metodologia sperimentale impiegata, le condizioni operative investigate e si presentano e commentano i risultati ottenuti dalle campagne sperimentali. Il Capitolo 4 è sostanzialmente diviso in una prima parte nella quale viene descritto il set-up sperimentale e la sua caratterizzazione, e la preparazione dei reagenti coinvolti nel processo di precipitazione; nella seconda parte, vengono descritti la tecnica sperimentale di analisi delle immagini ed il metodo utilizzato per la caratterizzazione delle particelle di idrossido di magnesio. Nel Capitolo 5, infine, vengono mostrati e criticamente discussi i risultati ai quali si è pervenuti. Si affrontano i pro ed i contro della tecnica sperimentale di analisi delle immagini e si analizza l'effetto di diversi regimi fluido-dinamici sulla granulometria delle particelle di idrossido di magnesio.



---

**Parte I**  
**Nozioni Teoriche**

---



# 1 L'idrossido di magnesio

A seconda della sua origine, l'idrossido di magnesio può essere classificato come naturale o sintetico. Sebbene l'idrossido di magnesio sia presente in natura come minerale in molte parti del mondo, la Cina e gli Stati Uniti stanno introducendo tecnologie sempre più avanzate e competitive per la sua produzione [a]. Va notato, tuttavia, che la possibilità di ottenere, su scala industriale, un prodotto di alta qualità e con proprietà fisico-chimiche, morfologiche e microstrutturali definite richiederà ancora tempo e rilevanti studi teorici ed empirici.

## 1.2 Idrossido di magnesio: caratteristiche chimico-fisiche ed applicazioni

L'idrossido di magnesio è un composto inorganico con formula chimica  $Mg(OH)_2$ . In natura è presente come brucite minerale, spesso associato a molti altri minerali come calcite, magnesite o talco.

In Tab. 1.1 sono riassunte le principali caratteristiche fisico-chimiche del composto:

*Tabella 1.1, Caratteristiche chimico-fisico dell'idrossido di magnesio.*

Caratteristiche generali		
Formula molecolare		$Mg(OH)_2$
Massa molecolare [g/mol]		58.319
Proprietà fisiche		
Geometria cristallina		piastra esagonale incolore
Indice di rifrazione		1.559
Densità [g/cm <sup>3</sup> ]		2.36
Solubilità in acqua (18°C) [mg/L]		9
Solubilità in acqua (100°C) [mg/L]		40
Proprietà Termodinamiche		
$\Delta_f H^0$	[kJ/mol]	-925.16
$\Delta_f G^0$	[kJ/mol]	-834.14
$S_m^0$	[kJ/mol]	63.22
$C_{p,m}^0$	[kJ/mol]	70.08

Questo composto, grazie alle sue svariate caratteristiche, trova diversi campi di applicazione:

- ❖ Agente antibatterico;
- ❖ Agente desolforante per i gas di combustione;
- ❖ Neutralizzatore di inquinanti presenti nelle acque e rifiuti liquidi;
- ❖ Conservante per carta;
- ❖ Componente di membrane composite organico-inorganiche;
- ❖ Sensore chimico per etanolo;
- ❖ Rinforzo meccanico di film bio-nano-compositi a base di amido;
- ❖ Nuova generazione di ritardanti di fiamma (alta temperatura di decomposizione).
- ❖ Principio attivo lassativo e tamponante nei confronti dell'acidità gastrica.

L'idrossido di magnesio è anche il più importante precursore dell'ossido di magnesio (MgO), che può essere sfruttato nella catalisi e nella bonifica dei rifiuti tossici o come additivo nella produzione di refrattari, vernici e acciai [4].

### 1.3 Idrossido di magnesio: produzione e separazione

L'idrossido di magnesio può essere ottenuto con diversi metodi:

- ❖ La disidratazione e idratazione di forme commerciali di  $Mg(OH)_2$  e  $MgO$ ;
- ❖ I metodi solvotermici e idrotermali;
- ❖ La precipitazione di un sale di magnesio con una soluzione alcalina;
- ❖ L'elettrolisi di una soluzione acquosa di sale di magnesio;
- ❖ La tecnica sol-gel;
- ❖ La sintesi assistita da microonde.

Nel metodo della precipitazione avviene una reazione in cui  $Mg(OH)_2$  precipita da soluzioni di sali utilizzando un agente precipitante, solitamente una base forte come l'ammoniaca ( $NH_3$ ) o l'idrossido di sodio ( $NaOH$ ). I precursori del magnesio più comunemente utilizzati sono i sali inorganici  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  e  $Mg(NO_3)_2$ , mentre occasionalmente vengono utilizzati composti organici del magnesio come  $Mg(CH_3CO_2)_2$ .

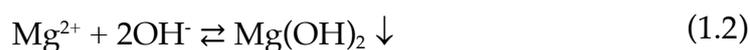
Sempre più spesso il composto viene prodotto dal cloruro di magnesio ( $MgCl_2$ ) contenuto nella salamoia naturale o nell'acqua di mare.

Questo processo comprende diverse fasi:

- ❖ La prima prevede la rimozione delle sostanze interferenti dall'acqua di mare. La sostanza che potrebbe causare maggiori difficoltà nella fase di purificazione è il bicarbonato di calcio idrosolubile. La rimozione di quest'ultimo è fondamentale, poiché esso potrebbe portare alla formazione del carbonato di calcio ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) insolubile, difficilmente isolabile dall'idrossido di magnesio. L'acidificazione converte il bicarbonato in anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), che viene allontanata mediante riscaldamento. In alternativa, l'acqua di mare viene trattata con calce (viva) per convertire il bicarbonato di calcio in carbonato, che precipiterà permettendone la separazione:



- ❖ Successivamente l'acqua di mare viene trattata con idrossido di calcio o idrossido di sodio per far precipitare l'idrossido di magnesio:



Il prodotto di solubilità,  $K_{ps}$ , dell'idrossido di magnesio è molto bassa (circa  $5.61 \times 10^{-12}$  a temperatura ambiente (298 K)), caratteristica che rende il processo di precipitazione molto veloce. La rapidità del processo fa sì che quest'ultimo sia altamente influenzato dalla velocità di miscelazione dei reagenti.

- ❖ Il prodotto solido precipitato può essere separato dalla fase liquida mediante sedimentazione, vasche di lavaggio ed infine filtrazione [5]. Tuttavia, è bene notare che la fase di filtrazione non è di semplice realizzazione a causa delle particelle di piccole dimensioni (nell'ordine di centinaia di nanometri), che tendono ad aggregarsi.

La precipitazione è fortemente influenzata dai parametri di processo, i quali hanno un effetto significativo sulle proprietà morfologiche e granulometriche del prodotto. Le concentrazioni dei reagenti, la qualità della miscelazione di quest'ultimi, la geometria reattoristica, le condizioni fluido-dinamiche del sistema sono solo alcuni dei parametri da monitorare ed ottimizzare al fine di ottenere un prodotto con adeguate specifiche. È necessario, quindi, studiare come le condizioni operative influenzano il prodotto. Questa analisi può essere condotta sia eseguendo opportune campagne di esperimenti sia attraverso modelli matematici. È estremamente importante la comprensione delle cinetiche di precipitazione (nucleazione, crescita e aggregazione) che regolano questo processo, le quali, una volta inserite nei modelli, permetteranno una previsione del fenomeno reale quanto più accurata possibile.

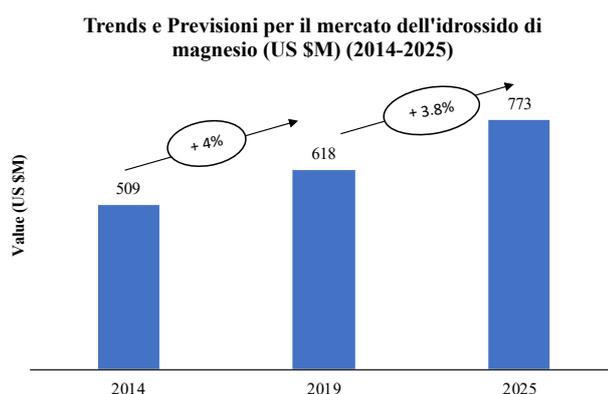
Al fine di apprendere i meccanismi cinetici coinvolti nel processo di precipitazione dell'idrossido di magnesio, è possibile condurre in laboratorio la reazione espressa dall'Eq. (1.2), mediante l'impiego di soluzioni artificiali di

cloruro di magnesio ( $MgCl_2$ ) e idrossido di sodio ( $NaOH$ ), come reagenti. Questo studio è stato oggetto del presente lavoro di tesi e verrà ampiamente discusso nei capitoli successivi.

## 1.4 Il futuro dell'idrossido di magnesio nel mercato globale

Le prospettive future all'interno del mercato globale per l'idrossido di magnesio sembrano essere molto positive, con opportunità nei settori industriale, alimentare e farmaceutico. Il mercato globale di questa materia prima ha visto nel 2020 un calo dovuto alla recessione economica causata dal COVID-19. Tuttavia, si attende una ripresa economica nell'anno 2021 che, si prevede, potrebbe raggiungere circa i 773 milioni di dollari entro il 2025, con un CAGR (Tasso di crescita annuale composto) dal 3% al 5% (Fig. 1.1) [b].

Previsioni tanto ottimistiche risiedono nella versatilità che questo composto presenta nelle innumerevoli applicazioni, già citate in precedenza.



Opportunità dell'idrossido di magnesio in diverse applicazioni, livelli di purezze, tipologia di prodotto, industria di destinazione

Applicazioni	Livello di purezza	Tipologia di prodotto	Industria di destinazione
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ritardanti di fiamma</li> <li>- Composti farmaceutici</li> <li>- Protezione dell'ambiente</li> <li>- Altro</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 90% - 95%</li> <li>- 96% - 100%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Slurry</li> <li>- Polveri e altre forme</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Industriale</li> <li>- Farmaceutico</li> <li>- Alimentare</li> <li>- Altri (carta e fertilizzanti)</li> </ul>

Figura 1.1, Trends e previsioni per il mercato dell'idrossido di magnesio [b].

È stato previsto, in particolare, che l'idrossido di magnesio vedrà la sua crescita nel campo dei ritardanti di fiamma privi di alogeni [b]. Tuttavia, all'interno del mercato, l'industria rimarrà la più grande fruitrice, impiegando il composto come

assorbente nella desolfurazione dei gas di combustione, nella neutralizzazione di acidi e nella regolazione del pH per il trattamento delle acque reflue [b].

## 1.5 Le fonti di magnesio

Il magnesio è un metallo che non si trova nella sua forma elementare in natura, ma si trova in diverse forme, nei minerali (dolomite, magnesite, carnallite) così come nell'acqua di mare. Il magnesio è il nono elemento più abbondante nell'universo [7], è un elemento relativamente comune con una concentrazione di circa il 2.1% (21,000 ppm) nella crosta terrestre, di cui circa 46.7 ppm nella crosta superiore [8]. Si trova in più di 60 minerali distinti. I minerali più importanti che contengono magnesio sono i minerali che formano le rocce: i cloriti, i minerali del gruppo pirosseno e anfibolo, la dolomite e la calcite di magnesio. Il magnesio è presente anche nella magnesite e nei carbonati idrati (ad esempio nesquehonite, lansfordite), così come nella brucite. Inoltre, esistono una serie di carbonati di magnesio di base (ad esempio idromagnesite, artinite) [9]. I minerali naturali forniscono la maggior parte del magnesio commercializzato: l'85% della produzione, infatti, è da attribuire alla estrazione mineraria [10]. Il magnesio è anche il terzo più abbondante degli elementi disciolti nell'acqua di mare, dopo il sodio e il cloro. Può avere una concentrazione compresa tra 1 e 1.5 kg/m<sup>3</sup>, ma può essere fino a 30-50 volte superiore nella salamoia di scarto delle saline.

In ottica europea, il dato medio annuo delle importazioni nette nel periodo 2012-2016 è stato di 124 kt (Fig. 1.2). Il principale fornitore dell'UE è la Cina, con il 92% delle importazioni, il che la rende il più grande produttore mondiale. La prevalenza cinese nelle importazioni è iniziata nell'ultimo decennio: nel 2000, solo il 27% delle importazioni di magnesio in favore dell'UE proveniva dalla Cina [10].

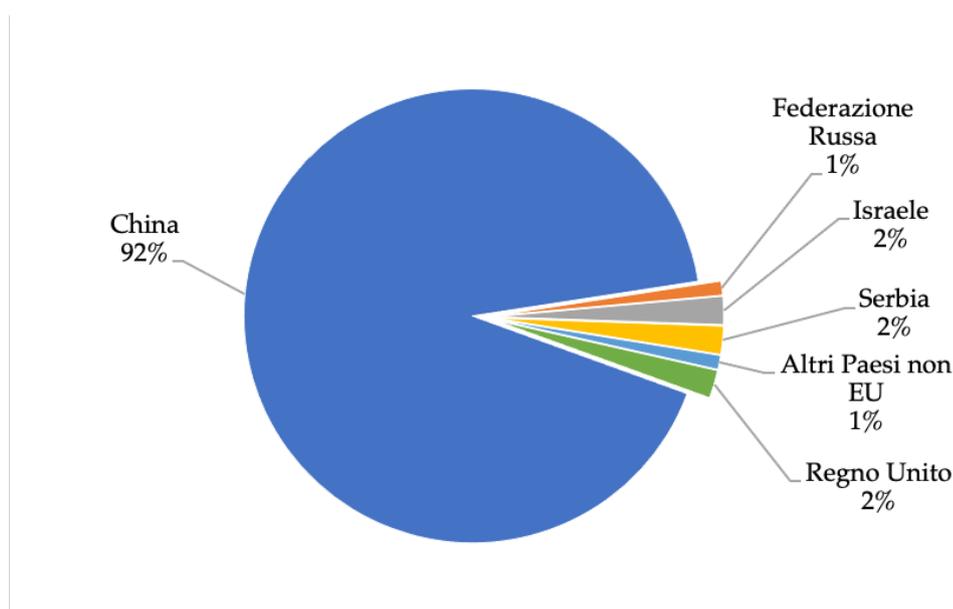


Figura 1.2, Principali paesi fornitori di magnesio [10].

I giacimenti minerali, che rappresentano il serbatoio naturale per questa materia prima, sono, però, il risultato di un accumulo di materiale nelle ere geologiche. Le miniere, per la loro natura, soffrono di problemi legati all'esaurimento delle materie prime; questo, nell'ottica di una sempre crescente richiesta di fornitura da parte del mercato, rende obbligatorio la ricerca di fonti alternative di magnesio.

La desalinizzazione dell'acqua di mare sta diventando un'importante fonte di acqua dolce in diversi paesi in tutto il mondo. Uno dei principali inconvenienti dei processi di dissalazione, tuttavia, è legato allo smaltimento di grandi quantità di salamoia concentrata [11]. Questo oggi è considerato un flusso di rifiuti industriali che deve essere smaltito; diversamente, in un ciclo integrato potrebbe essere sfruttato come risorsa per recuperare i sali, i minerali e acqua dolce, riducendo i costi legati allo smaltimento della salamoia [12]. Il recupero del magnesio da questa corrente esausta, scaricata dagli impianti di desalinizzazione, avrebbe il potenziale per generare benefici economici, sociali e ambientali [13], ed in futuro sopperire, almeno in parte, alla richiesta di magnesio.

## 1.6 Cinetiche di reazione dell'idrossido di magnesio: *stato dell'arte*

La gestione del processo di precipitazione è subordinata alla conoscenza di relazioni tra le condizioni operative e le caratteristiche del prodotto finale. In questo caso, le relazioni ricercate sono rappresentate da un modello cinetico, costruito sui bilanci di popolazione di particelle. Avendo il modello computazionale ed eseguendo simulazioni si possono descrivere scenari diversi, rendendo possibile l'individuazione delle condizioni operative, che risultano in un prodotto dalle caratteristiche desiderate.

I primi riferimenti presenti in letteratura, inerenti allo studio dei fenomeni coinvolti nel processo di precipitazione, risalgono al 1961, quando Klein et. Al [14] propongono una legge per la velocità di nucleazione omogenea dell'idrossido di magnesio in funzione della concentrazione della soluzione, generalmente scritta come sovrasaturazione. Sperimentalmente viene utilizzata una tecnica di precipitazione in un ambiente privo di impurezze, mentre il conteggio elettronico delle particelle avviene attraverso l'ausilio del Coulter counter.

L'evidenza è che la velocità di nucleazione misurabile, calcolata come [14]:

$$\frac{dN}{dt} = k(IP)^n \quad (1.3)$$

dove  $N$  è il numero di nuclei formati,  $t$  il tempo,  $(IP)$  il prodotto ionico uguale a  $a_{Mg^{2+}} * a_{OH^-}^2$ ,  $n$  il numero di unità di idrossido di magnesio nel nucleo e  $k$  la costante cinetica di reazione, parte da valori di sovrasaturazione elevati e dipende dalla 33esima potenza del prodotto delle attività dei reagenti  $a_{Mg^{2+}} * a_{OH^-}^2$ . I risultati ottenuti sembrarono essere coerenti con la contemporanea teoria della nucleazione.

Nel 1978 viene invece condotto uno studio delle proprietà della sospensione di idrossido di magnesio sulla base della resistenza alla filtrazione. L' $Mg(OH)_2$  viene fatto precipitare a partire da soluzioni di cloruro di magnesio e idrossido di sodio in un reattore agitato. Vengono valutati l'effetto della concentrazione delle soluzioni dei reagenti, del tempo di residenza all'interno del reattore e del rapporto stechiometrico dei reagenti sulle proprietà dell'idrossido di magnesio ottenuto. [15]

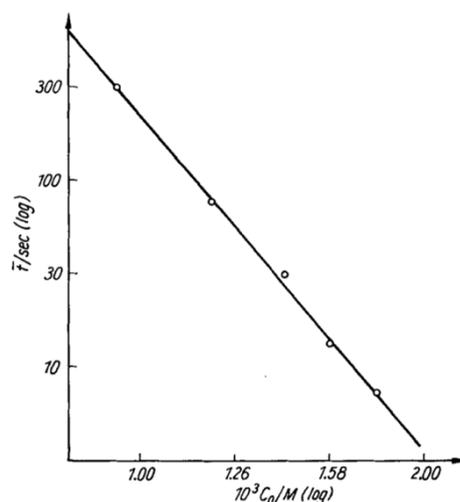
Successivamente L. B. Brakalov [16] parte dallo studio di fenomeni ancora poco compresi, riguardanti la formazione dei *cristalli secondari* (in questo contesto intesi come i cristalli soggetti a fenomeni di aggregazione/agglomerazione) e le corrispondenti proprietà di sedimentazione. In particolare, evidenzia che nonostante le condizioni di precipitazione e sedimentazione siano paragonabili, il volume specifico finale di sedimento diminuisce all'aumentare della concentrazione di soluzioni iniziali o all'aumentare della forza ionica della sospensione. Si suppone che l'effetto sia dovuto alla riduzione delle forze repulsive interparticellari con l'aumento della forza ionica. La riduzione delle forze repulsive porta all'accelerazione della velocità di flocculazione tra le particelle di  $Mg(OH)_2$ ; la conseguenza è che il sedimento diventa più compatto. Questa spiegazione contraddice, però, la proprietà degli aggregati secondo cui la loro porosità e quella dei sedimenti diminuisce all'aumentare delle forze repulsive tra le particelle. In secondo luogo, osserva che la miscelazione dei reagenti gioca un ruolo di notevole importanza per la formazione di  $Mg(OH)_2$  in termini di proprietà dei cristalli secondari. Inoltre, se  $Mg(OH)_2$  precipita con un eccesso di ioni ossidrile, i cristalli secondari hanno una velocità di sedimentazione inferiore, maggiore porosità e filtrabilità peggiore rispetto a quelli ottenuti in condizioni simili, ma con un eccesso di ioni magnesio. Ancora una volta questo fenomeno è da attribuirsi alla differente forza ionica.

Un impulso alla ricerca viene fornito da Packter [17], in cui vengono analizzati gli studi sulla precipitazione dell'idrossido di magnesio da soluzioni acquose a diverse concentrazioni di idrossidi di sodio, calcio e ammonio. Vengono esaminate la cinetica di nucleazione e formazione di microcristalliti (qui intesi come i cristalli che si formano nelle prime fasi di nucleazione), analizzando i corrispondenti tempi di induzione e la cinetica di crescita dei cristalli su di essi, fino al raggiungimento dei cristalli primari finali. Vengono distinte due tipi di precipitazione in base al differente livello di sovrasaturazione: la precipitazione a bassa sovrasaturazione e quella ad alta sovrasaturazione. Nel caso di basse sovrasaturazioni, le concentrazioni delle soluzioni di magnesio analizzate vanno da 0.5 mM a 2 mM. In prima analisi si può notare (si veda la Fig. 1.3) come il tempo di induzione, ovvero il tempo trascorso tra la generazione della forza spingente del processo (la sovrasaturazione) e la nascita di nuovi cristalli, decresce da 600s a 3s nel caso di bassa sovrasaturazione, mentre nel caso di valori di elevata sovrasaturazione, si scende anche al di sotto del secondo.

In particolare:

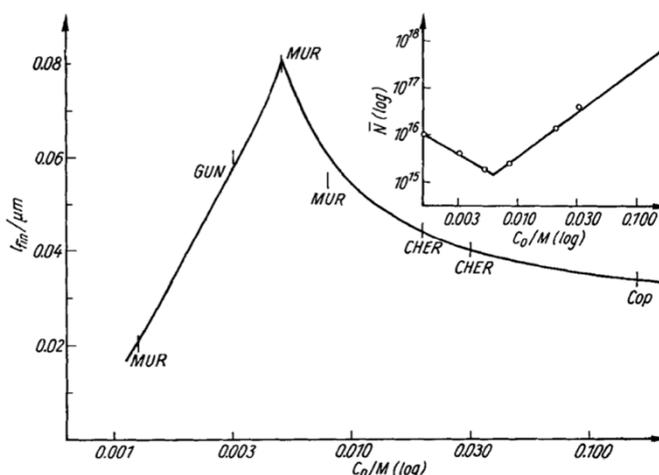
$$\bar{t} = \frac{t_1}{C_0^\alpha} \quad (1.4)$$

$t_1$  [s], secondo la teoria di Nielsen, rappresenta il tempo di induzione ovvero quello entro il quale tutti i fenomeni di nucleazione si esauriscono rapidamente, il parametro  $\alpha$  viene considerato pari a 5.  $C_0$  rappresenta la concentrazione iniziale di magnesio. Dopo il tempo  $t_1$ , avviene solo la crescita.



**Figura 1.3**, Precipitazione dell'idrossido di magnesio: variazione dei tempi di induzione con la concentrazione iniziale del magnesio in soluzione [18].

I risultati di vari studi di microscopia elettronica a basse ed alte sovrasaturazioni sono raccolti invece in Fig. 1.4. In questo intervallo di concentrazione iniziale dello ione metallico  $Mg^{2+}$ , le dimensioni finali medie dei cristalli primari di idrossido vanno da  $0.02 \mu m$  a  $0.08 \mu m$ .



**Figura 1.4**, Variazione del numero di nuclei e distribuzione finale dei cristalli primari con concentrazione iniziale  $C_0$  [18].

Riassumendo vengono identificati due distinti finestre di valori di concentrazione per la precipitazione dell'idrossido di magnesio. A bassa sovrasaturazione la precipitazione avviene secondo i seguenti passaggi: i nuclei si formano per condensazione dei poliossocationi sulle microparticelle eterogenee di silice idrata presenti nella soluzione acquosa.

In uno stretto campo di concentrazioni, le velocità di formazione dei nuclei [19] variano con la concentrazione iniziale del sale metallico:

$$R_{m,ete} = k_{m,ete} C_0^n \quad (1.5)$$

$k_{m,ete}$  è la costante cinetica della reazione e  $n$  è l'ordine di reazione.

Successivamente i nuclei crescono durante i tempi di induzione con la formazione di microcristalliti tramite un processo di "crescita mononucleare superficiale" secondo la relazione [20]:

$$R_m = k_m C_0^m \quad (1.6)$$

$k_m$  è la costante cinetica della reazione e  $m=5$  l'ordine di reazione.

La velocità di crescita a diversi tempi, per questi valori di concentrazione iniziale del sale metallico, può essere espressa come segue:

$$R_g = k_\alpha \alpha^{\frac{2}{3}} [C_0(1 - \alpha)]^p \quad (1.7)$$

Dove  $p = 6$

A questo punto si arriva alla formazione dei cristalli primari finali di idrossido di magnesio.

Invece, a valori di sovrasaturazione intermedi ed elevati, la precipitazione avviene con formazione di nuclei omogenei.

Per la nucleazione omogenea in una stretta finestra di valori di concentrazione

$$R_{m,omo} = k C_0^n \quad (1.8)$$

Mentre per la formazione di microcristalliti

$$R_m = k_m C_0^m \quad (1.9)$$

I valori  $R_m$  sono talmente elevati, in questo intervallo di sovrasaturazione, che i tempi di induzione rilevati scendono ben al di sotto del secondo, come detto in precedenza.

A partire dai microcristalliti si arriva alla nascita dei cristalli primari finali ed, infine, alla formazione di aggregati.

Si presumeva che la cinetica di nucleazione fosse governata dal moto browniano. Nielsen ha applicato una cinetica di crescita controllata dalla diffusione ben

compresa e i suoi risultati sperimentali, principalmente per sistemi contenenti sali bivalenti scarsamente solubili, hanno mostrato un certo accordo con la classica formulazione della nucleazione. Tuttavia, poco è stato descritto riguardo la cinetica della nucleazione di per sé che ha luogo in tali sistemi.

Per questo motivo gli obiettivi degli studi successivamente eseguiti da Bhandarkar et al. intendono sondare i meccanismi di nucleazione dell'idrossido di magnesio (e di quello dell'idrossido di calcio) e tentare di ottenere particelle monodisperse come prodotto del processo, basandosi sugli step di reazione descritti da Nielsen [20].

Bhandarkar et al. [21] partono dall'analisi dei risultati ottenuti da Klein et al. [14], evidenziando però che i risultati di quest'ultimo potessero essere affetti dalla presenza della nucleazione eterogenea. Inoltre, Klein et al. [14], nella loro analisi dei dati, utilizzano unicamente le espressioni di nucleazione, trascurando l'esaurimento della sovrasaturazione dovuta alla crescita che avviene simultaneamente. Inoltre, le conclusioni potrebbero essere affette dall'aver trascurato l'agglomerazione, visto il mancato utilizzo di un agente deagglomerante. I conteggi hanno rilevato esclusivamente particelle di dimensioni superiori al nanometro. Il lavoro di Bhandarkar tenta di superare questa difficoltà attraverso l'utilizzo della microscopia elettronica per investigare il tipo di nucleazione.

Ad alte sovrasaturazioni la teoria classica della nucleazione prevede la formazione rapida, quasi istantanea, di nuclei che successivamente subiscono la crescita dei cristalli con un continuo esaurimento della sovrasaturazione. Supponendo valida questa ipotesi si avrebbe un prodotto della nucleazione omogenea monodisperso. Effettivamente tale monodispersione delle dimensioni delle particelle è stata osservata da Bhandarkar et al. nel sistema  $Mg(OH)_2$ , a tutti i valori di sovrasaturazione ( $S_0 = C_0/C_{eq}$ ) investigati. La monodispersione dimensionale nel sistema di idrossido di magnesio e le dimensioni dei cristalli al variare della sovrasaturazione ( $S_0$ ), sono indicazioni di nucleazione omogenea. I risultati del conteggio delle particelle al microscopio ottico sono mostrati in Fig. 1.5, in cui viene diagrammato il numero di particelle per unità di volume ( $N$ ) in funzione della sovrasaturazione iniziale ( $S_0$ ), in cui si evince quanto detto sopra in termini di classificazione della tipologia di nucleazione coinvolta.

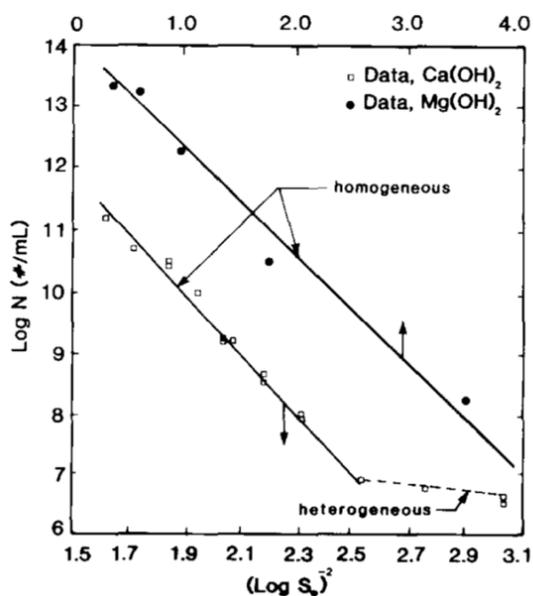


Figura 1.5, Conteggio dei dati per i sistemi di  $Ca(OH)_2$  e di  $Mg(OH)_2$ .

In particolare, per  $S \rightarrow 2$ , dove si trova l'intervallo di interesse, il numero di nuclei è abbastanza grande da esaurire la sovrasaturazione e inibire qualsiasi ulteriore e significativa crescita dei singoli cristalli; questo porta a particelle di dimensioni molto piccole (tra 20 e 400 nm nella dimensione dominante).

La stima della concentrazione di particelle di idrossido di magnesio è stata ottenuta utilizzando l'Eq. (1.10); in cui sono state coinvolte solo considerazioni sul bilancio di massa. La giustificazione del calcolo del numero di particelle  $N$  risiede nel grande grado di monodispersità trovato in questo sistema, che consente l'uso di una dimensione caratteristica accurata:

$$(S_0 - 1)C_{eq}M = N\rho_s \left[ \pi \left( \frac{1}{2} d_p \right)^2 \right] l_p \quad (1.10)$$

In cui  $M$  è il peso molecolare del soluto,  $\rho_s$  è la densità del solido precipitato,  $d_p$  rappresenta la lunghezza diametrale della particella e  $l_p$  la lunghezza assiale.

Per il sistema di idrossido di magnesio la presenza di nucleazione omogenea si è considerata verificata data la relazione inversa tra la dimensione dei cristalli prodotti e il valore di sovrasaturazione iniziale.

Più recentemente il lavoro di Alambdari et al. presenta un modello meccanicistico che è stato sviluppato per la precipitazione dell'idrossido di magnesio dalle salamoie [22]. I parametri di nucleazione e velocità di crescita sono stati determinati tramite un modello matematico di precipitazione, che ha sfruttato i risultati sperimentali ottenuti dalle prove. I risultati ottenuti suggeriscono che la precipitazione dell'idrossido di magnesio ha un alto coefficiente di velocità di nucleazione e un basso coefficiente di velocità di crescita. Inoltre, è stato ottenuto un coefficiente di velocità di agglomerazione elevato, come riportato in Tab. 1.2.

La concentrazione di magnesio nella soluzione madre è stata misurata tramite titolazione con EDTA. Inoltre, per caratterizzare la distribuzione granulometrica, è stata adottata in generale la setacciatura; un metodo idrometrico è stato, invece, utilizzato per intervalli granulometrici fini.

Quest'ultima consiste nel calcolo delle dimensioni delle particelle in base alle misurazioni delle variazioni di densità della sospensione nel tempo, dovute alla sedimentazione delle particelle nel fluido. L'idrometria è un metodo standard per misurare le dimensioni delle particelle inferiori a 75  $\mu\text{m}$ .

Per capire come le particelle si agglomerano tra loro è stata eseguita una microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Oxford 5526 (Link Pentafet) operante a 20 kV.

I parametri cinetici sono stati stimati minimizzando la funzione obiettivo, definita come:

$$f_{\text{obj}}(k_g, k_n, k_a, g, b, a) = \sum_{i=1}^{n_M} \left| \frac{M_{\text{exp}}(i) - M_{\text{model}}(i)}{M_{\text{exp}}(i)} \right| \times \sum_{j=1}^{n_S} \left| \frac{S_{\text{exp}}(j) - S_{\text{model}}(j)}{S_{\text{exp}}(j)} \right| \quad (1.11)$$

Questa equazione include informazioni sulle fasi solida e liquida: il primo termine a destra si riferisce alla fase solida e in particolare alla differenza tra la distribuzione di massa calcolata dal modello e quelle calcolate dalle misurazioni sperimentali; il secondo termine riguarda la fase liquida in termini di differenza tra le sovrasaturazioni calcolate di idrossido di magnesio con il modello e le sovrasaturazioni misurate.

Gli indici "i" e "j" delle sommatorie, rispettivamente in  $n_M$  e  $n_S$ , sono i risultati provenienti dal metodo idrometrico e il numero di concentrazioni misurate di  $Mg^{2+}$  in soluzione. I risultati del metodo idrometrico sono correlati ad una dimensione specifica della distribuzione.

Attraverso la minimizzazione dell'errore della funzione obiettivo, è stato stimato il miglior valore dei parametri cinetici di nucleazione, agglomerazione e velocità di crescita.

I parametri cinetici ricavati sono esposti in Tab. 1.2:

*Tabella 1.2, Parametri cinetici della precipitazione dell'idrossido di magnesio [22].*

Parametri	Soluzione sintetica	Bittern
Velocità di crescita, $k_g$ [ $\mu\text{ms}^{-1}$ ]		
Valore medio	$3.01 \times 10^{-5}$	$2.13 \times 10^{-5}$
Errore standard	$0.080 \times 10^{-5}$	$0.142 \times 10^{-5}$
Ordine della velocità di crescita rispetto alla Sovrasaturazione, g	1	1
Velocità di nucleazione, $k_n$ [ $\#s^{-1}g_{\text{cristallo}}^{-1}$ ]		
Valore medio	0.335	0.418
Errore standard	0.0595	0.0764
Ordine della velocità di nucleazione rispetto alla Sovrasaturazione, b	3	3
Velocità di agglomerazione, $k_a$ [ $g_{\text{sol}}\#^{-1}s^{-1}\mu\text{m}^{-3}$ ]		
Valore medio	$9.55 \times 10^{-17}$	$11.25 \times 10^{-17}$
Errore standard	$1.45 \times 10^{-17}$	$0.65 \times 10^{-17}$
Ordine della velocità di agglomerazione rispetto alla Sovrasaturazione, b	1	1

Questi parametri sono stati trovati sia per una soluzione sintetica che per una salamoia reale. Il modello predice parametri cinetici di nucleazione ed agglomerazione più elevati per la precipitazione da salamoia piuttosto che da soluzioni sintetiche pure; viceversa, per quanto riguarda i parametri di crescita. Il modello è stato verificato sulla base delle *particle size distribution* (PSD) ottenute. Una volta ottimizzati i parametri è stata verificata anche la massa totale di solido. Il confronto tra il modello e le prove sperimentali è mostrato in Fig. 1.6 – Fig. 1.7:

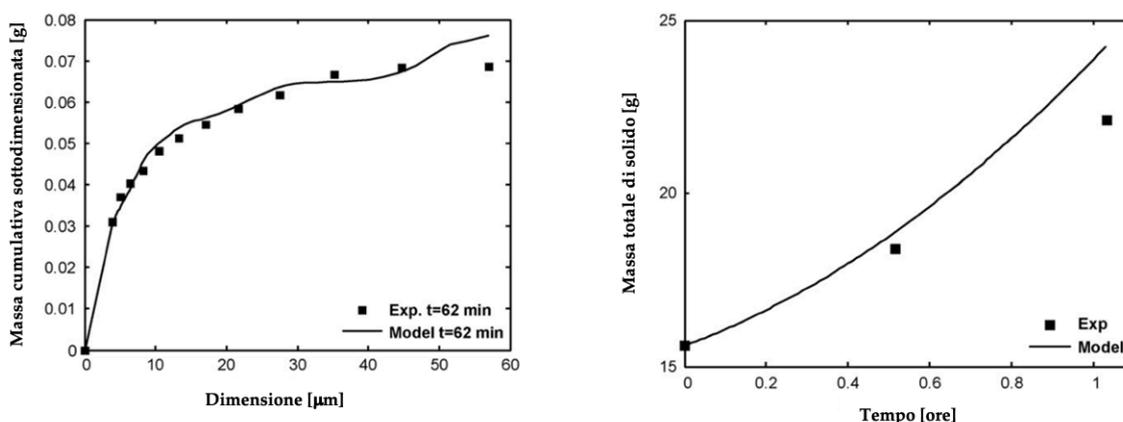


Figura 1.6, Confronto tra esperimento e modello [22].

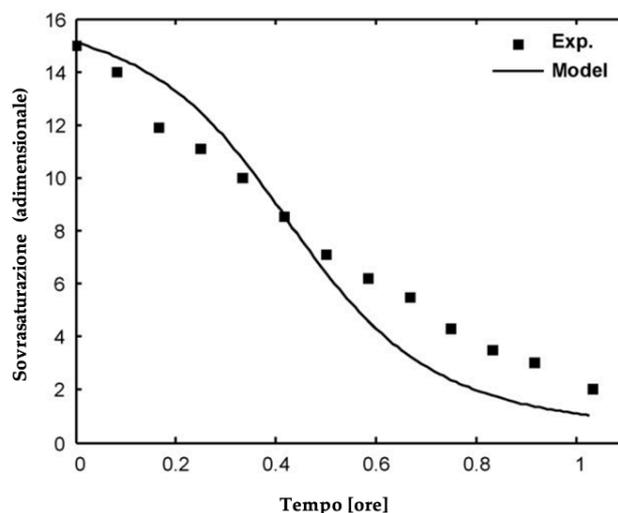


Figura 1.7, Confronto tra esperimento e modello [22].

Nel 2015, invece, Yuan et al. [23], hanno studiato la cinetica di cristallizzazione dell'idrossido di magnesio a partire da soluzioni di reagenti a bassa concentrazione. Hanno determinato i principali parametri della cinetica di cristallizzazione attraverso la misurazione della conducibilità elettrica, che è stata collegata alla concentrazione di magnesio. Gli esperimenti sono stati condotti studiando la variazione del tempo di induzione e della tensione superficiale all'interfaccia cristallo-soluzione a diverse temperature (288.15 – 298.15 – 308.15 – 318.15 K), diverse concentrazioni di magnesio ( $6\div 11 \times 10^{-4}$  M, in condizioni stechiometriche) e a partire da diverse fonti di magnesio ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ).

Le cinetiche di nucleazione e crescita dei cristalli sono state descritte come cinetiche del primo ordine.

La tipica configurazione sperimentale utilizzata per le prove è mostrata in Fig. 1.8:

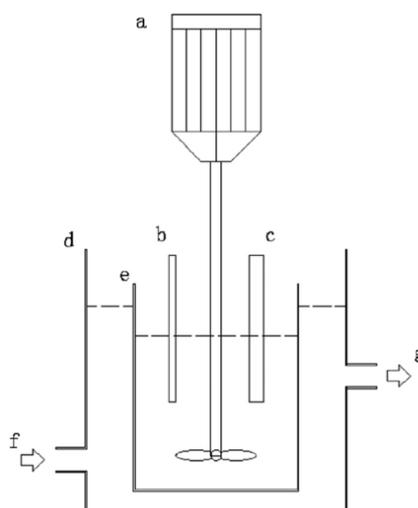


Figura 1.8, Schema di allestimento sperimentale [23].

All'interno dello schema ci sono: (a) la girante, (b) il termometro, (c) l'elettrodo per la misura della conducibilità, (d) il bagno a temperatura costante, (e) il contenitore interno, (f) ingresso dell'acqua e (g) uscita dell'acqua.

Uno schema semplificato della formazione  $Mg(OH)_2$  è mostrato in Fig. 1.9:

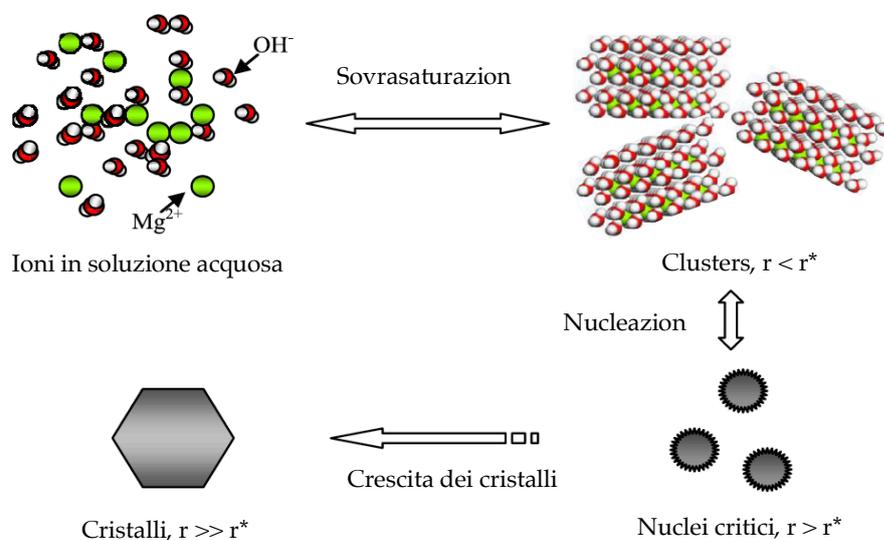


Figura 1.9, Processo di formazione dei cristalli di  $Mg(OH)_2$  [23].

Partendo da ioni in soluzione acquosa si genera la sovrassaturazione che porta alla formazione di cluster. Quando quest'ultimi raggiungono un certo raggio critico, si stabilizzano e diventano nuclei. I nuclei iniziano a crescere diventando cristalli.

Le condizioni operative utilizzate per le prove sperimentali sono riportate in Tab. 1.3:

Tabella 1.3, Condizione operativa per le prove sperimentali [23].

Codice prova	Temperatura (T)/K	Concentrazione di equilibrio ( $K_{sp,T}$ )	Concentrazione iniziale [ $Mg^{2+}$ ]/ $\times 10^4$ mol/L	Concentrazione iniziale [ $OH^{2-}$ ]/ $\times 10^4$ mol/L	Sovrasaturazione (S)	Tempo di induzione ( $t_{ind}$ )/s
A1	288.15	$6.53 \times 10^{-13}$	6.98	13.19	1856.8	290
A2			7.98	15.07	2772.2	83
A3			8.97	16.96	3947.6	59
A4			9.97	18.84	5415.4	44
A5			10.97	20.72	7208.3	27
B1	298.15	$5.61 \times 10^{-12}$	6.86	13.20	211.7	369
B2			7.84	15.07	316.6	79
B3			8.82	16.96	451.2	31
B4			9.80	18.84	619.2	17
B5			10.78	20.72	824.5	7
C1	308.15	$8.48 \times 10^{-11}$	5.88	11.30	21.54	102
C2			6.86	13.19	34.80	50
C3			7.84	15.07	52.44	13
C4			8.82	16.96	75.08	9
C5			9.80	18.84	103.4	6
D1	318.15	$3.33 \times 10^{-11}$	5.88	11.30	7.86	70
D2			6.86	13.19	13.07	15
D3			7.84	15.07	20.00	5
D4			8.82	16.96	28.90	3
D5			9.80	18.84	40.02	2

Dalle misure di conducibilità elettrica si sono ottenuti i seguenti profili (caso B):

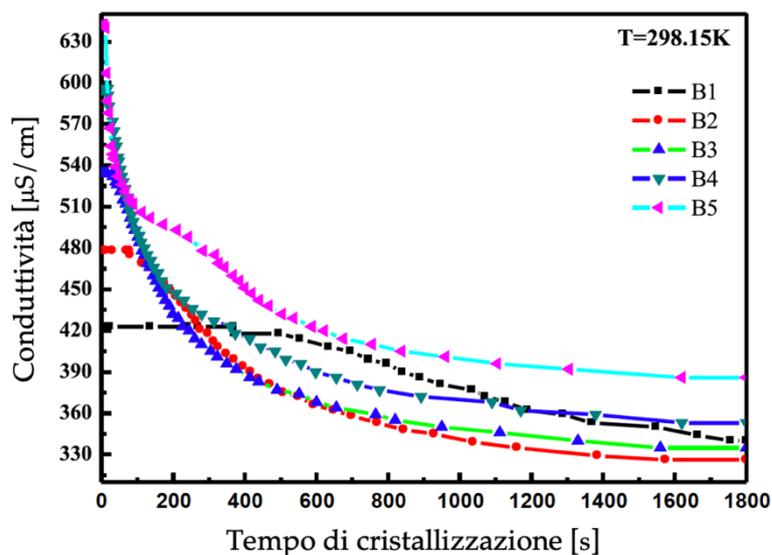


Figura 1.10, Grafico Conducibilità versus tempo di cristallizzazione [23].

La Fig. 1.10 mostra la variazione della conducibilità elettrica nel tempo e di conseguenza la variazione di  $Mg^{2+}$  nel tempo. Sia la nucleazione che i tassi di crescita possono essere espressi come un'equazione cinetica del primo ordine:

$$-\frac{dC}{dt} = KC \tag{1.12}$$

Separando le variabili e integrando è possibile scrivere:

$$C = C_0 e^{-Kt} \tag{1.13}$$

$$\ln C = \ln C_0 - Kt \quad (1.14)$$

Considerando che il consumo di magnesio è inizialmente dovuto principalmente alla nucleazione e solo successivamente alla crescita dei cristalli, è possibile dividere le prove sperimentali in due parti. Infatti, la Fig. 1.11 e la fig. 1.12 mostrano che l'asse orizzontale (tempo) è diverso, proprio per il motivo accennato in precedenza. Ad esempio, nel caso 'B' a 298.15 K, il parametro cinetico K è la pendenza della curva:

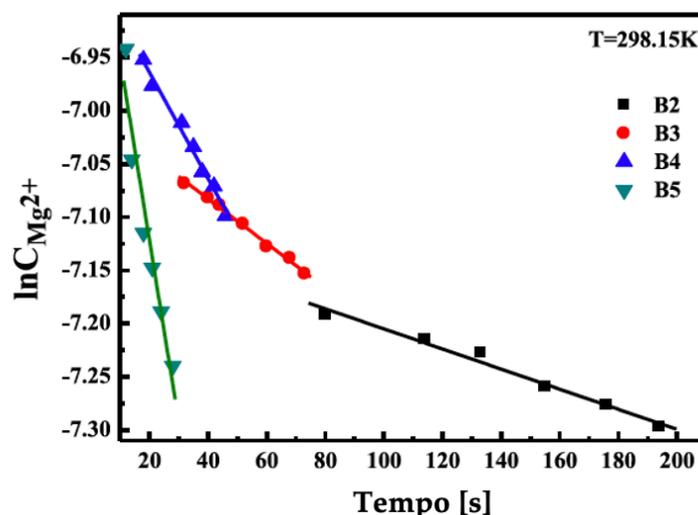


Figura 1.11, Costante di velocità di nucleazione [23].

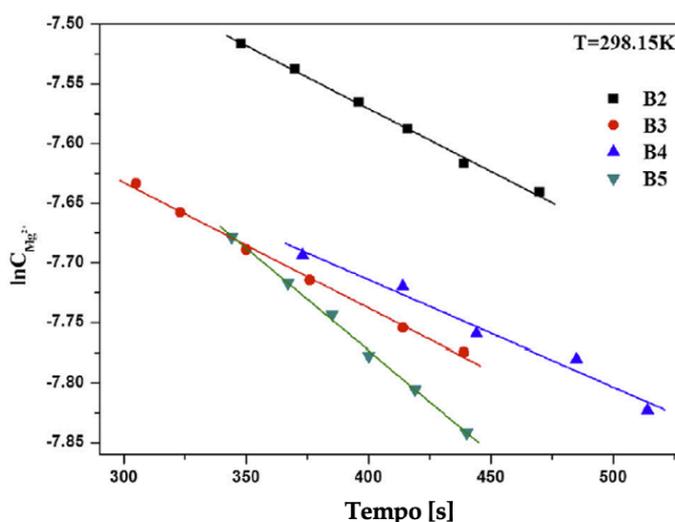


Figura 1.12, Costante del tasso di crescita [23].

Dalle Fig. 1.11 – Fig. 1.12 si può notare che le concentrazioni iniziali influenzano maggiormente la nucleazione primaria, piuttosto che la crescita dei cristalli.

Facendo la media delle pendenze in entrambi i casi, è possibile trovare K1 che rappresenta la costante della velocità di nucleazione primaria e K2 che rappresenta la costante della velocità di crescita dei cristalli.

I valori sono:

-  $K1 = 0.00531 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ ;

-  $K2 = 0.001175 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ .

Le costanti potrebbero, anche, essere espresse secondo la notazione di Arrhenius, calcolando l'energia di attivazione e il coefficiente pre-esponenziale.



## 2 Il Processo di Cristallizzazione

La cristallizzazione è un processo di separazione basato sulla formazione di una fase solida pura a partire da una fluida; può essere definita come “un cambiamento di fase in cui da una soluzione si ottiene un prodotto cristallino” [25].

Una soluzione è solitamente definita come una miscela di due componenti in fase omogenea (nella maggior parte dei casi, fase liquida), ma in alcuni casi può verificarsi anche la cristallizzazione da una fase solida fusa.

La cristallizzazione delle soluzioni viene tipicamente eseguita per ottenere sali organici o inorganici, mentre la cristallizzazione del solido fuso è spesso impiegata nei processi industriali metallurgici, della tecnologia del silicio e dei polimeri.

Le proprietà del precipitato sono di fondamentale importanza e occorre prestare grande attenzione ai fenomeni coinvolti nel processo di formazione e alle condizioni operative in cui avviene, cioè riassumendo alla "*particle design*" [30]. In primo luogo, la distribuzione delle dimensioni e la morfologia dei cristalli possono avere un impatto rilevante sui processi a valle della produzione, come la filtrazione, la centrifugazione e l'essiccazione. In secondo luogo, anche la purezza deve essere controllata. Infine, molti prodotti precipitati, in particolare piccole molecole organiche farmaceutiche, possono formare una gamma di polimorfi. Quindi, le proprietà fisiche del cristallo influenzano notevolmente i trattamenti delle particelle a valle della precipitazione, determinandone le qualità finali.

Una delle grandezze più importanti da introdurre nella descrizione del processo di cristallizzazione è il concetto di solubilità. La solubilità di un composto chimico (il soluto) in una fase liquida (il solvente) è la concentrazione di equilibrio del soluto, ovvero la massima che può essere raggiunta nel solvente ad una certa pressione e temperatura. Al di sopra del livello di solubilità il soluto non può più essere sciolto nella fase solvente, rimanendo insolubile nella miscela. La solubilità è, generalmente, scarsamente influenzata dalla pressione, mentre è significativamente influenzata dalla temperatura, salvo eccezioni. La Fig. 2.1 mostra l'effetto della temperatura sulla solubilità di sali comuni.

La solubilità può avere tre tipi di comportamento:

- ❖ Solubilità diretta: la solubilità aumenta, più o meno, con la temperatura, questo è il comportamento più comune (ad esempio la curva del nitrato di potassio ( $\text{KNO}_3$ ));
- ❖ Solubilità inversa: la solubilità diminuisce con la temperatura, come nel caso del solfato di cerio ( $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ );
- ❖ Solubilità costante: la solubilità è pressoché costante all'aumentare o al diminuire della temperatura, l'esempio più noto è il caso del cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ ).

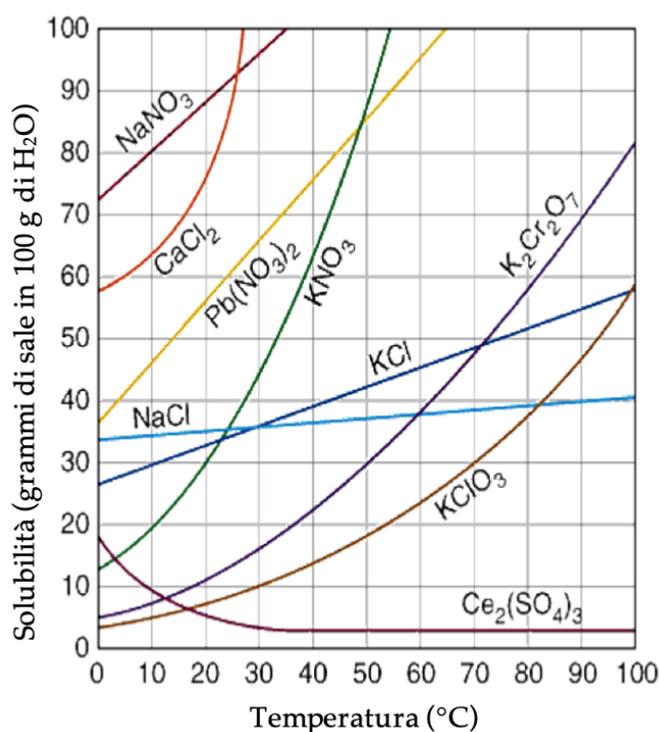


Figura 2.1, Curve di solubilità in funzione della temperatura per diversi sali [c].

La resa di un processo è strettamente legata alla solubilità del soluto: una bassa solubilità può implicare un'elevata resa del processo in quanto tutto il soluto cristallizza durante l'operazione a causa della bassa concentrazione di equilibrio nella soluzione. Pertanto, la solubilità è un parametro molto importante da tenere in considerazione durante un processo di cristallizzazione. Un altro parametro fondamentale è il concetto di "sovrasaturazione", cioè la quantità di concentrazione di soluto al di sopra del valore di equilibrio.

Si noti che la sovrasaturazione è la forza spingente del processo di cristallizzazione.

La sovrasaturazione può essere espressa in termini assoluti, come differenza di concentrazione (Eq. 2.1) o in termini relativi, a partire dalla differenza dei potenziali chimici  $\Delta\mu$  di ogni componente attraverso tutte le fasi (Eq. 2.2):

$$S = \Delta C = C - C_{eq} \quad (2.1)$$

$$\Delta\mu = RT \ln\left(\frac{a}{a_{eq}}\right) = RT \ln\left(\frac{\gamma C}{\gamma_{eq} C_{eq}}\right) = RT \ln\left(\frac{C}{C_{eq}}\right) = RT \ln(S) \quad (2.2)$$

Con  $C$  è indicata la concentrazione effettiva, mentre con  $C_{eq}$  la concentrazione di equilibrio.

Nel penultimo passaggio dell'Eq. (2.2), i coefficienti di attività sono stati assunti uguali a 1. Tuttavia, per soluzioni di elettroliti forti non può essere considerata valida questa approssimazione, specialmente per studiare le cinetiche di cristallizzazione.

Nel caso di una reazione di precipitazione generica:



posso esprimere la sovrasaturazione nel seguente modo:

$$S = \left( \frac{A^a B^b}{K_{ps}} - 1 \right)^{a+b} \quad (2.4)$$

Considerando il caso di un sistema caratterizzato da un comportamento di solubilità diretta, si può indagare la dipendenza della sovrasaturazione in funzione della temperatura. La Fig. 2.2 mostra un tipico andamento per il caso sopra discusso.

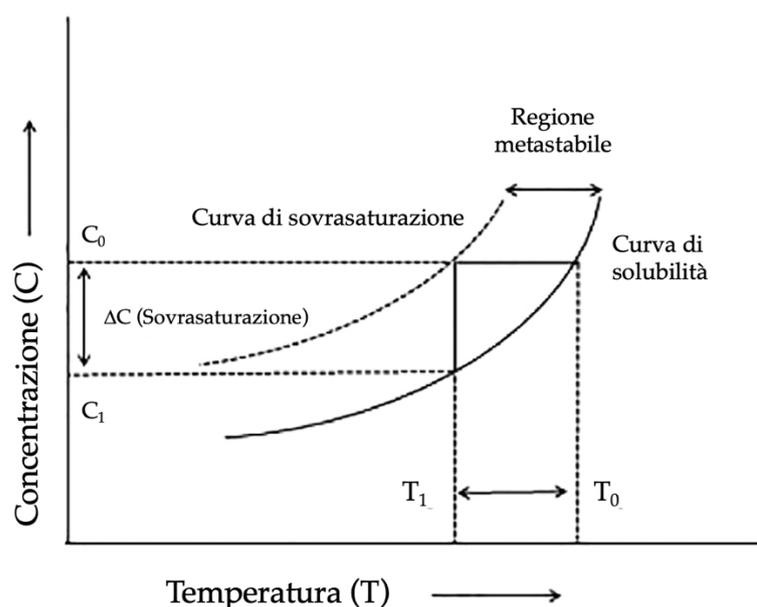


Figura 2.2, Diagramma della concentrazione in funzione della temperatura [d].

In Fig. 2.2, la curva di solubilità rappresenta la condizione di equilibrio del sistema. Sotto la curva di solubilità i sali rimangono nella fase liquida. Tra la solubilità e la curva di sovrasaturazione il sistema si trova in una regione metastabile, dove il soluto potrebbe cristallizzare; tuttavia, la forza spingente del

processo ( $\Delta C$ ) è troppo bassa. Questo impedisce ai nuclei di nascere, ma permetterebbe la crescita di quei nuclei se già presenti. La regione al di sopra della curva di sovrasaturazione è, invece, caratterizzata da una forza spingente sufficientemente elevata da portare alla cristallizzazione del soluto e quindi innescare il processo di nucleazione.

La sovrasaturazione può essere generata attraverso molti metodi, i principali utilizzati sono:

- ❖ Evaporazione del solvente;
- ❖ Raffreddamento o riscaldamento della soluzione (solo se la solubilità non è costante con la temperatura);
- ❖ Cambiamento della composizione del solvente;
- ❖ Reazione chimica.

In questo lavoro si studia l'ultimo caso nel quale la sovrasaturazione, necessaria affinché avvenga il processo, si sviluppa attraverso una reazione chimica. In questo caso il processo prende il nome di "cristallizzazione reattiva" o "precipitazione", ed è spesso accompagnato da alti livelli di sovrasaturazione.

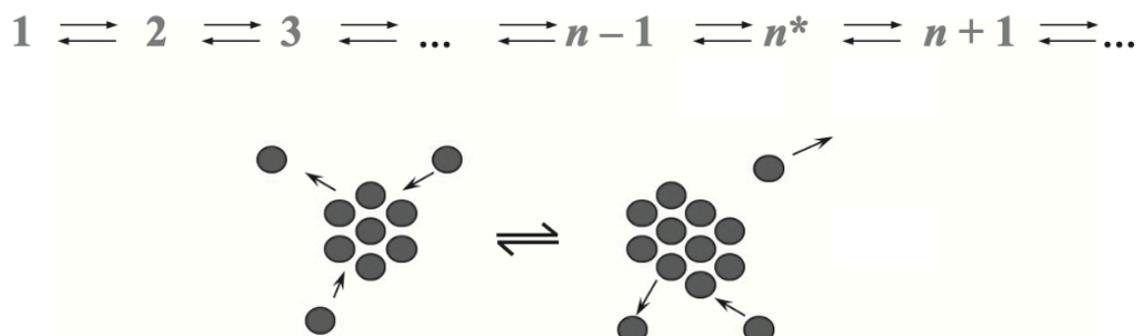
Il processo di cristallizzazione è caratterizzato da due meccanismi principali: la nucleazione e la crescita dei cristalli. Il primo passo è la nascita di cristalli in soluzione quando viene superata la concentrazione di solubilità; questo meccanismo può essere ulteriormente classificato in nucleazione primaria e secondaria. In seguito, la crescita comporta l'aumento della dimensione delle particelle. Come verrà descritto in seguito, anche altri fenomeni (ad esempio la maturazione di Ostwald, l'agglomerazione ed il miscelamento) sono coinvolti nel processo di cristallizzazione, a tal punto da influenzare le caratteristiche del prodotto finale. Quindi l'obiettivo ultimo è quello di conoscere e controllare la totalità dei meccanismi coinvolti, in modo tale da gestire il processo e ottenere un prodotto con opportune specifiche.

## 2.1 La nucleazione

La nascita di nuovi cristalli in soluzione può avvenire non appena viene superata la solubilità di un composto chimico, tuttavia, la formazione di un nuovo cristallo non è scontata: devono verificarsi le opportune condizioni, di cui si parlerà in seguito.

Per comprendere la fisica globale di questo meccanismo, si deve tenere in considerazione che la nucleazione comporta una serie di passaggi: (i) l'aggregazione di molecole in aggregati chiamati cluster, un aggregato molto piccolo che di solito scompare, ma che, occasionalmente, porta a grandi aggregati, (ii) la crescita dei cluster che forma il nucleo (il più piccolo insieme di particelle che, se la sovrasaturazione è sufficientemente elevata, non si

dissolverà). In Fig. 2.3 viene fornita una rappresentazione schematica di quanto detto.



**Figura 2.3**, *Variatione della dimensione del cluster mediante l'adesione o il distacco di singole entità [26].*

Nelle soluzioni sottosature o solo sature il sistema di formazione e decadimento dei cluster è in equilibrio e la soluzione è stabile, cioè la formazione di nuove fasi non è favorita. Nelle soluzioni sovrasature, invece, si formano cluster di dimensioni critiche che o si sfaldano o diventano nuclei, che in seguito crescono ulteriormente.

Assumendo una forma sferica degli aggregati, l'energia richiesta per formare un cluster di una dimensione generica è:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} RT \ln(1 + S) \quad (2.5)$$

dove  $r$  rappresenta la dimensione del cluster (il raggio per aggregati sferici),  $\sigma$  è la tensione superficiale tra le due fasi,  $V_m$  è il volume specifico di una molecola di soluto,  $T$  è la temperatura e  $R$  è la costante universale dei gas. I due termini coinvolti nell'equazione dell'energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ) rappresentano l'energia necessaria a cambiare la forma della superficie cristallina ( $\Delta G_S$ ), una quantità positiva proporzionale a  $r^2$  chiamata energia libera superficiale, e l'energia richiesta per cambiare il volume ( $\Delta G_V$ ), una quantità negativa proporzionale a  $r^3$  chiamata energia libera di volume. In Fig. 2.4 è riportata la dipendenza di queste due energie libere in funzione del raggio di un cluster.

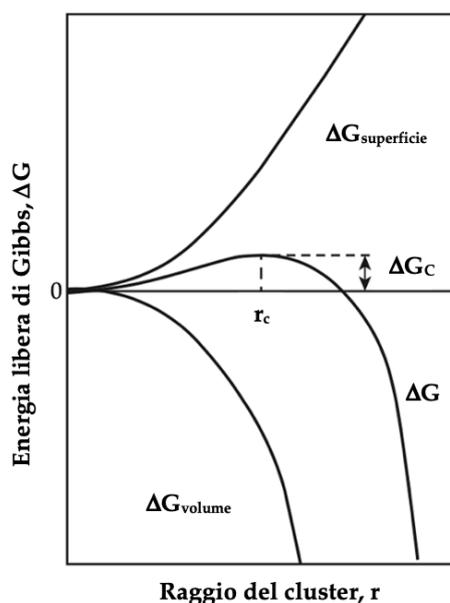


Figura 2.4, Andamento dell'energia libera rispetto al raggio del cluster [27].

In Fig. 2.4 si osserva che l'energia di Gibbs superficiale aumenta in modo monotono con una legge parabolica, mentre l'energia libera di volume diminuisce più velocemente. Per ottenere l'energia libera totale è possibile sommare i due contributi. Si nota che quando l'energia libera globale  $\Delta G$  diventa negativa i cluster possono stabilizzarsi e la nucleazione inizia.

In particolare, l'energia libera di Gibbs mostra un massimo  $\Delta G_c$  ad una certa dimensione critica del cluster ( $r_c$ ), ovvero la dimensione del nucleo. Ogni cluster di dimensioni inferiori a questo raggio critico tende a dissolversi, mentre quelli oltre questa dimensione si accrescono; l'andamento negativo è giustificato dal fatto che l'adesione di nuove entità comporta una diminuzione dell'energia libera.

Il punto in corrispondenza del massimo dell'energia rappresenta il raggio critico  $r_c$ , una dimensione legata al livello di sovrasaturazione. Per valutare questo punto si cerca il valore massimo dell'energia di Gibbs (teorema di Fermat):

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad (2.6)$$

Per trovare le radici dell'Eq. (2.6), si deriva la funzione  $\Delta G$  nota rispetto alla variabile  $r$ , ottenendo:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \Leftrightarrow 8\pi r_c \sigma - \frac{4\pi r_c^2}{V_m} RT \ln(1 + S) = 0 \quad (2.7)$$

$$2r_c\sigma - \frac{r_c^2}{V_m}RT\ln(1+S) = 0$$

$$\Leftrightarrow r_c \left( 2\sigma - \frac{r_c}{V_m}RT\ln(1+S) \right) = 0 \quad (2.8)$$

$$r_c = 0 \vee r_c = \frac{2\sigma V_m}{RT\ln(1+S)} \quad (2.9)$$

La prima soluzione dell'Eq. (2.9) rappresenta una soluzione banale, un valore minimo all'origine degli assi; la seconda soluzione rappresenta il raggio critico. Da questa Eq. (2.9) si può notare come aumentando la sovrasaturazione, la dimensione critica diminuisce perché è disponibile una grande quantità di energia per formare nuovi cristalli.

La nucleazione può essere suddivisa in due meccanismi principali (Fig. 2.5):

- a) nucleazione primaria;
- b) nucleazione secondaria.



Figura 2.5, I possibili meccanismi di nucleazione [27].

La nucleazione primaria può essere suddivisa in: nucleazione omogenea ed eterogenea. La nucleazione omogenea avviene in totale assenza di impurezze nella soluzione e richiede un alto livello di sovrasaturazione. D'altra parte, la nucleazione eterogenea si verifica quando sono presenti impurezze in soluzione, che agiscono come catalizzatori della nucleazione. È generalmente noto che una sostanza estranea, presente in una soluzione

sovrasatura, riduce l'energia richiesta per la nucleazione. Infatti, la nucleazione in un sistema eterogeneo si verifica, generalmente, ad una sovrasaturazione inferiore rispetto ad un sistema omogeneo: la barriera energetica, nel caso di un sistema eterogeneo, è inferiore.

M. Volmer [26] scopre che la diminuzione dell'energia libera dipende dall'angolo di contatto della fase solida. La relazione che lega la variazione di energia libera nel caso omogeneo e quella nel caso eterogeneo è la seguente:

$$\Delta G_{omo} = \phi \Delta G_{ete} \quad (2.10)$$

$$\phi = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (2.11)$$

In cui  $\phi$  rappresenta il fattore di correzione per la nucleazione eterogenea, mentre  $\theta$  è l'angolo di contatto (vedi Fig. 2.6).

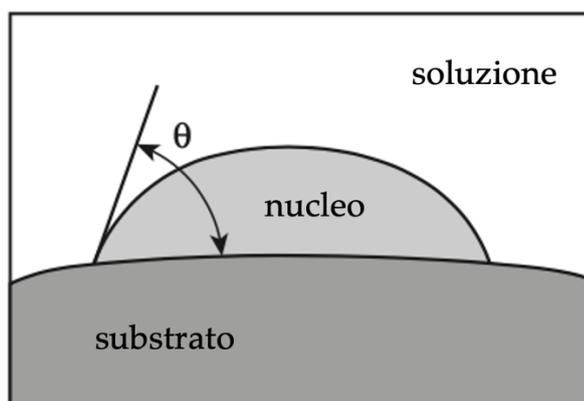


Figura 2.6, Nucleazione su un substrato esterno (impurezza) [26].

La velocità di nucleazione rappresenta il numero di nuove particelle formate per unità di tempo per unità di volume di soluzione; questa quantità è uno dei principali parametri cinetici che controllano le caratteristiche dei prodotti. Per valutare il tasso di nucleazione nel 1926 Volmer e Weber sviluppano una teoria, usando il formalismo di Gibbs, secondo cui la nucleazione può essere descritta come una legge di Arrhenius:

$$J = A \exp \left[ \frac{-\Delta G_{crit}}{k_b T} \right] \quad (2.12)$$

dove  $J$  rappresenta il tasso di nucleazione (numero di nuclei per unità di volume per unità di tempo),  $A$  è un fattore pre-esponenziale e  $k_b$  rappresenta la costante di Boltzmann; si considera l'energia libera di Gibbs valutata al raggio critico. Questo formalismo porta a sostituire nell'Eq. (2.12) il valore di  $\Delta G_{crit}$ , ottenendo:

$$J = A \exp \left[ \frac{-16\pi\sigma^3 v_s^2}{3k_b^3 T^3 (\ln(S+1))^2} \right] \quad (2.13)$$

Da questa equazione è chiaro che la velocità di nucleazione aumenta con la sovrasaturazione e la temperatura, mentre diminuisce all'aumentare dell'energia superficiale di interfaccia. Il fattore pre-esponenziale è correlato alla velocità di adesione delle molecole al nucleo critico e quindi dipende dalla mobilità molecolare. La mobilità molecolare cambia significativamente con la temperatura. È, inoltre, influenzato dalla solubilità, nel caso della cristallizzazione in soluzione, perché la probabilità di collisioni intermolecolari diminuisce al diminuire della solubilità.

La teoria qui esposta è chiamata "*Teoria della Nucleazione Classica*" originariamente sviluppata per i sistemi di condensazione. Il fattore pre-esponenziale previsto da questo formalismo è solitamente superiore a quelli misurati sperimentalmente, poiché si assume che, in condizioni stazionarie, i nuclei non possano ridisciogliersi in soluzione. Per superare il limite di questa teoria si può introdurre una nuova grandezza fisica: il tempo di induzione. Il tempo di induzione è il tempo trascorso tra la generazione della forza spingente del processo (la sovrasaturazione) e la nascita di nuovi cristalli. Prevedere questo valore è un compito arduo, poiché le misure sperimentali non possono prevedere bene la formazione di cristalli, fino a quando questi non raggiungono una dimensione rilevabile. Il tempo di induzione dipende chiaramente dalla sovrasaturazione.

La correlazione tra sovrasaturazione e tempo di induzione non è lineare; Sohnel and Mulhn [31] hanno sviluppato un approccio secondo il quale il tempo di induzione viene espresso come somma di più tempi caratteristici:

$$t_{ind} = t_{tr} + t_n + t_g \quad (2.14)$$

Nell' Eq. (2.14) il  $t_{tr}$  rappresenta il "*Transient period*", ovvero il tempo richiesto per raggiungere lo stato stazionario per la nucleazione,  $t_n$  è il tempo per la formazione di nuclei stabili e  $t_g$  è il tempo necessario ai nuclei per crescere fino a una dimensione rilevabile.

Si può dimostrare (Sohnel e Mulhn [28]) che il periodo transitorio può essere trascurato nelle soluzioni acquose, che presentano moderata sovrasaturazione e viscosità. In alcuni casi particolari, tuttavia, a saturazioni molto basse, il periodo transitorio non può essere ignorato (Packter [29]). Nei sistemi in cui il periodo transitorio può essere ignorato, pertanto, il tempo di induzione è funzione unicamente dei tempi di nucleazione e di crescita.

Si possono distinguere, quindi, tre casi:

$$a) \quad t_{ind} = A_t \exp \left[ \frac{\alpha \sigma^3 V_c^2 \phi}{(k_B T)^3 \ln^2 S} \right] \quad t_n \gg t_g \quad (2.15)$$

Ricordando che  $\phi$  assume il valore 1 per la nucleazione omogenea e valori  $< 1$  per la nucleazione eterogenea;  $\alpha$  rappresenta il fattore di forma che varia a seconda della geometria dei cristalli, mentre  $V$  è il volume del cristallo

$$b) \quad t_{ind} = \frac{v^{\frac{2}{3}}}{2D_s x^{\frac{1}{5}}} \exp \left[ \frac{2\alpha v^2 \sigma^3}{5(k_B T)^3 \ln^2 S} \right] \quad t_n \approx t_g \quad (2.16)$$

Dove  $x$  rappresenta la frazione molare di soluto e  $v$  il volume molecolare.

$$c) \quad t_{ind} = \frac{d^3}{6D_s r_c} \exp \left[ \frac{\alpha \sigma^2 v_s^{\frac{4}{3}}}{(k_B T)^2 \ln^2 S} \right] \quad t_n \ll t_g \quad (2.17)$$

$D_s$  è il coefficiente di diffusione superficiale e  $r_c$  è il raggio critico dei nuclei.

In un'ottica più generale, la trattazione può essere semplificata nell'Eq. (2.18), che viene utilizzata per caratterizzare il meccanismo di nucleazione:

$$t_{ind} = \frac{K}{k_N} S^{-n} \quad (2.18)$$

in cui  $K$  rappresenta una costante ottenuta empiricamente,  $k_N$  è una velocità di nucleazione costante e  $n$  è l'ordine di reazione [27]

La nucleazione primaria non è solo il processo che caratterizza i fenomeni di cristallizzazione, poiché anche la presenza della nucleazione secondaria può spesso influenzare, potenzialmente, questo tipo di processo.

Diverse teorie sono state proposte per spiegare il fenomeno della nucleazione secondaria. Queste teorie possono essere suddivise in due classi principali: (i) le teorie basate sull'ipotesi che la nucleazione secondaria derivi da *breeding* o microabrasione, (ii) le teorie fondate sull'assunzione che le impurezze agiscano da catalizzatori per la nucleazione.

La cinetica di nucleazione secondaria è tipicamente rappresentata con una legge di potenza. Questo modello deriva dal fitting dei dati sperimentali. Ad esempio, in un cristallizzatore industriale, dove la nucleazione secondaria non è trascurabile, la legge è data da:

$$B_0 = k_N W^i M_T^j S^n \quad (2.1918)$$

Nell'Eq. (2.19)  $W$  rappresenta la velocità di agitazione,  $M_T$  è la densità della sospensione (massa di cristalli per volume di soluzione). Gli esponenti  $i, j, n$  dipendono dal composto chimico e dai parametri operativi.

Un confronto di interesse rilevante è quello fornito dalla Fig. 2.7, in cui sono diagrammate le velocità di nucleazione fin qui descritte in funzione della sovrasaturazione:

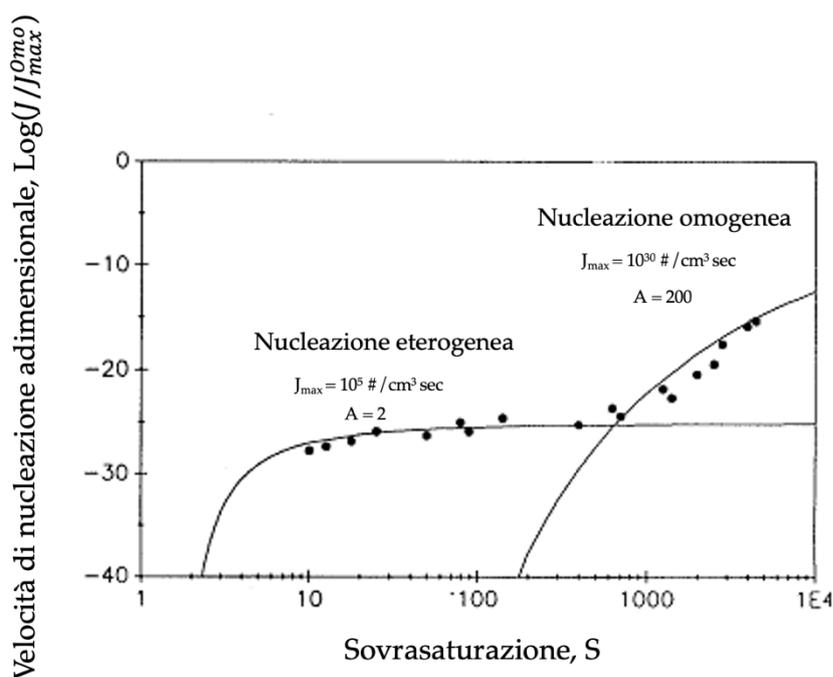


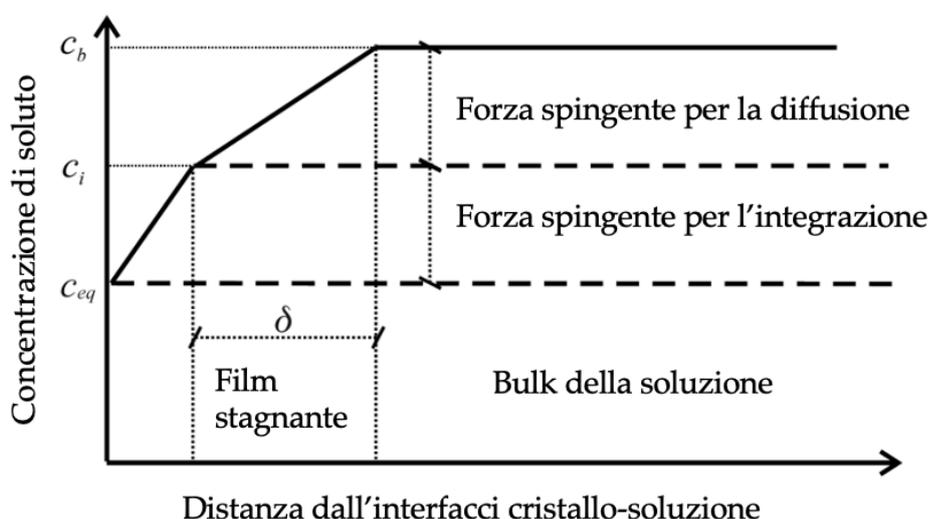
Figura 2.7, Velocità di nucleazione in funzione della sovrasaturazione [26].

Si può osservare che a bassa sovrasaturazione  $J_{\text{ete}} > J_{\text{omo}}$ , poiché domina l'effetto del termine esponenziale; a sovrasaturazioni più elevate, che spesso contraddistinguono il fenomeno della precipitazione, subentra il termine cinetico pre-esponenziale e  $J_{\text{ete}} < J_{\text{omo}}$ .

## 2.2 La crescita molecolare

Immediatamente dopo che i nuclei si sono formati, in una soluzione sovrasatura, iniziano ad accrescere. Sono due i processi principali che si verificano durante la crescita dei cristalli dalla soluzione: il trasporto di massa delle unità di crescita, dalla soluzione sovrasatura all'interfaccia cristallo-soluzione, mediante diffusione; l'integrazione di unità di crescita nel reticolo cristallino attraverso la superficie, detto processo di integrazione (a volte indicato anche come processo di reazione superficiale) [30].

Quando un cristallo cresce da una soluzione sovrasatura, il soluto lascia la soluzione all'interfaccia liquido-cristallo e diventa parte del cristallo stesso. Ciò riduce la concentrazione di soluto nella regione dell'interfaccia cristallo-liquido. Poiché la concentrazione del soluto è maggiore man mano che ci si allontana dall'interfaccia, il soluto diffonde verso la superficie del cristallo sotto l'azione del gradiente che si è instaurato. La concentrazione del soluto aumenta con continuità dal valore di interfaccia al valore presente nel *bulk* della soluzione. La regione in cui la concentrazione sta cambiando, è chiamata strato limite di concentrazione (c'è anche uno strato limite di quantità di moto e termico). La distanza ( $\delta$ ) dalla superficie del cristallo alla regione del *bulk* della soluzione è chiamata "spessore dello strato limite". Viene fornito in Fig. 2.8 il profilo di concentrazione perpendicolare alla superficie del cristallo, dove  $C_b$  rappresenta la concentrazione nel bulk della soluzione,  $C_i$  la concentrazione all'interfaccia cristallo-soluzione e  $C_{eq}$  la concentrazione di equilibrio nel sito in cui l'unità di crescita viene incorporata nella superficie del cristallo.



**Figura 2.8,** Rappresentazione schematica del profilo di concentrazione vicino a un cristallo in crescita.

Per composti altamente solubili (come NaCl e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), lo step di integrazione superficiale non è quello cinematicamente determinante, e la velocità di crescita dipende dalla diffusione attraverso il film stagnante. La forza spingente per la

diffusione assume un valore pari ad  $C_b - C_{eq}$ , dal momento che  $C_i = C_{eq}$ . Per composti poco solubili, invece, lo step di integrazione superficiale diventa cinematicamente determinante e la forza spingente è pari a  $C_b - C_{eq}$ , notando che  $C_i = C_b$ . Per la maggior parte dei composti, comunque, entrambe le fasi devono essere prese in considerazione per valutare la velocità di crescita.

Le teorie sulla crescita dei cristalli si basano sulla comprensione della struttura delle superfici cristalline. Uno dei primi modelli è stato quello proposto da Kossel [31], in cui si visualizza la superficie del cristallo come composta da unità cubiche, che formano strati di altezza monoatomica, limitati da gradini. Ogni gradino contiene uno o più unità nella sua lunghezza. L'area tra i gradini è indicata come terrazza. Le terrazze possono contenere singole unità di crescita adsorbite, cluster o posti vacanti. Ciò è illustrato nella Fig. 2.9. Secondo questo modello, le unità di crescita legate alla superficie piana formano un solo legame, mentre quelle legate ai gradini e ai nodi hanno l'opportunità di formare rispettivamente due e tre legami. I siti nei quali si possono formare più legami sono quelle preferenziali, poiché offrono la configurazione più stabile.

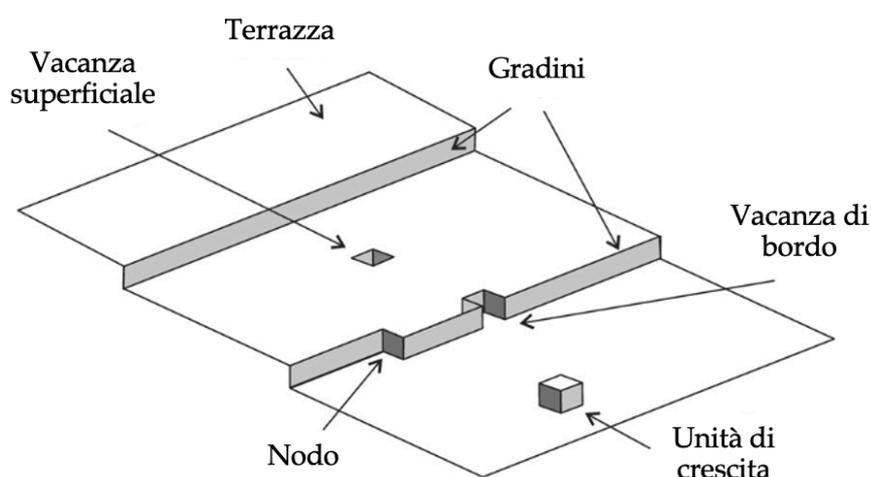


Figura 2.9, Modello di Kossel della superficie di un cristallo [26].

La crescita avviene secondo i seguenti step:

- 1) Diffusione dal bulk della soluzione alla superficie;
- 2) Adsorbimento sulla superficie (1 legame, 2 gradi di libertà);
- 3) Diffusione sulla terrazza;
- 4) Adsorbimento sul gradino (2 legami, 1 grado di libertà);
- 5) Diffusione sul gradino;
- 6) Adsorbimento sul nodo (3 legami, 0 gradi di libertà).

Nel caso di crescita controllata dalla diffusione, la velocità con la quale la massa del cristallo aumenta, può essere equiparata alla velocità di diffusione attraverso lo strato limite (legge di Fick), secondo l'espressione:

$$\frac{dm_c}{dt} = DA_c \left( \frac{dC}{dx} \right) = DA_c \frac{C_b - C_i}{\delta} = k_d A_c (C - C_i) \quad (2.20)$$

Dove  $D$  è il coefficiente di diffusione e  $A_c$  è la superficie del cristallo; l'ultimo termine dell'Eq. (2.20) si esprime sfruttando il coefficiente di trasporto di massa  $k_d = \frac{D}{\delta}$ .

Questo deriva dal numero di Sherwood:

$$Sh = \frac{k_d L}{D} \quad (2.21)$$

Per il calcolo del numero di Sherwood si possono utilizzare diverse correlazioni fornite in letteratura, come  $Sh = 2 + 0.6 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}$  [26].

Nel caso di crescita controllata dal processo di integrazione superficiale è necessario adottare una trattazione diversa.

La struttura di una superficie in crescita a livello atomico o molecolare è influenzata da diversi fattori: innanzitutto dalle energie di legame tra gli atomi, gli ioni e le molecole nello strato superficiale, ma anche dal solvente, dalla temperatura e dalla forza spingente. L'effetto della forza spingente sulla morfologia della superficie del cristallo è illustrato in Fig. 2.10, dove vengono evidenziati diversi tipi di crescita:

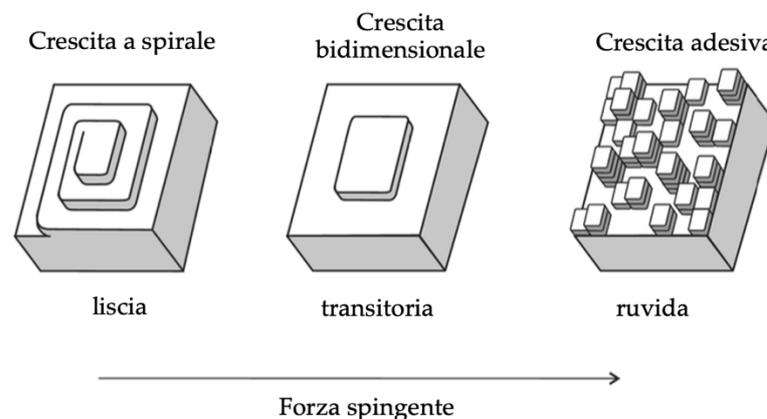


Figura 2.10, Effetto della forza spingente sul meccanismo di crescita del cristallo [32].

La velocità con la quale la massa del cristallo aumenta, può, anche, essere confrontata con la velocità di deposizione del soluto sulla superficie del cristallo; la relazione, generica, che regola il fenomeno è la seguente:

$$\frac{dm_c}{dt} = k_i A_c (C_i - C_{eq}) \quad (2.21)$$

In cui con  $k_i$  si intende definire un coefficiente per la velocità di deposizione del soluto sulla superficie del cristallo.

In molti casi, tuttavia, sia la diffusione che l'integrazione superficiale hanno un effetto sul tasso di crescita finale e, quindi, deve essere derivata un'equazione globale. Combinando le Eq. (2.20) e (2.21), in modo tale da escludere la concentrazione all'interfaccia che è la più difficile da ottenere, si giunge all'espressione che governa il fenomeno globale:

$$\frac{dm_c}{dt} = K_G A_c (C - C_{eq}) = K_G A_c \Delta C \quad (2.22)$$

Ed in particolare si nota che

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_i} \quad (2.23)$$

In cui  $K_G$  è il coefficiente di velocità di crescita dei cristalli basato sulla massa.

Osservando le Eq. (2.22) e (2.23), si nota che quando  $k_d \ll k_i$ , la velocità di crescita dei cristalli è controllata dalla diffusione e  $K_G = k_d$ . Quando  $k_i \ll k_d$ , la velocità di crescita dei cristalli è controllata dalla velocità di integrazione del soluto nel cristallo.

I modelli fin qui descritti, che per semplicità non tengono in considerazione l'effetto della temperatura, forniscono una base teorica per la correlazione dei dati sperimentali sulla crescita dei cristalli, al fine di determinare dei parametri cinetici.

Il tasso di crescita di un cristallo può essere descritto in maniera diversa. La crescita di un cristallo è spesso definita dal cambiamento di una sua dimensione caratteristica nel tempo (ad esempio se il cristallo fosse una sfera, la dimensione caratteristica sarebbe il diametro). Questo è chiamato tasso di crescita lineare e ha dimensioni di una lunghezza per unità di tempo.

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (2.24)$$

$G$  è il tasso di crescita,  $L$  è la dimensione dominante dei cristalli e  $t$  rappresenta il tempo. Non è sufficiente, tuttavia, indicare esclusivamente un tasso di crescita

lineare: i cristalli sono costituiti da un numero di facce che possono crescere a velocità diverse, dunque, sarebbe necessario considerare un tasso di crescita lineare relativo ad ogni faccia.

Un altro modo per valutare il tasso di crescita dei cristalli consiste nella misurazione della variazione della sua massa. L'aumento di massa nel tempo può essere direttamente correlato alla velocità di crescita lineare attraverso la relazione:

$$R_G = \frac{1}{A_c} \frac{dm}{dt} = 3 \frac{\alpha}{\zeta} \rho G = 3 \frac{\alpha}{\zeta} \rho \frac{dL}{dt} \quad (2.25)$$

Dove:

- $R_G$  = incremento della massa per unità di superficie;
- $\alpha, \zeta$  = fattore di forma relativo a volume ed area, rispettivamente;
- $\rho$  = densità del cristallo.

In generale, però, per esprimere la relazione tra la sovrasaturazione e la crescita dei cristalli, vengono utilizzate due espressioni di base. Queste sono:

$$G = k_g \Delta C^g \quad (2.26)$$

e

$$R_G = K_g \Delta C^g \quad (2.27)$$

Le costanti nelle Eq. (2.26) e (2.27) possono essere messe in relazione tra loro attraverso l'espressione:

$$K_g = 3 \frac{\alpha}{\zeta} \rho k_g \quad (2.28)$$

La potenza  $g$  nelle equazioni di crescita non dipende dal tipo di equazione utilizzata ed è normalmente un numero compreso tra 1 e 2.

Le costanti  $K_g$  e  $k_g$  dipendono dalla temperatura e, di solito, si adattano all'equazione di Arrhenius per ottenere un'espressione generale del tasso di crescita in funzione della temperatura. L'equazione di Arrhenius può essere scritta come:

$$k_g = A \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \quad (2.29)$$

Dove  $A$ , il termine pre-esponenziale e  $E_G$  è un'energia di attivazione.

L'energia di attivazione può essere utilizzata per ottenere informazioni sul processo cinematicamente determinante: se la fase che controlla il processo è la diffusione o l'integrazione superficiale. Un'espressione completa di crescita dei cristalli, che includa sia l'effetto della temperatura che quello della sovrasaturazione, verrebbe scritta nella seguente maniera:

$$G = A \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \Delta C^g \quad (2.30)$$

## 2.3 Ulteriori processi coinvolti nella precipitazione

Oltre alla nucleazione e alla crescita dei cristalli, vi sono numerosi altri processi (ad esempio la maturazione di Ostwald, l'aggregazione/agglomerazione e la miscelazione) che possono avere un profondo effetto sulle proprietà del precipitato finale. Tutti questi importanti processi sono, di per sé, teoricamente complessi da caratterizzare, e il fatto che possono verificarsi contemporaneamente ne rende ancora più complessa lo studio e la comprensione [30].

### 2.3.1 La maturazione di Oswald

Un sistema eterogeneo, con una fase solida in uno stato disperso, è termodinamicamente instabile fino a quando la sua energia libera non ha raggiunto il minimo. Questo perché l'energia libera dipende dall'area interfacciale; una diminuzione di area provoca, infatti una diminuzione di energia libera. Per un sistema all'equilibrio, l'energia libera di Gibbs è al suo valore minimo, e quindi, senza variazioni di temperatura e pressione, lo stesso si deve avere per la superficie. Pertanto, processi spontanei porterebbero ad una diminuzione dell'area superficiale della fase solida o alla dissoluzione delle piccole particelle. W. Ostwald [27] fornisce la prima descrizione di questo processo di crescita isoterma competitiva, che viene chiamato, in seguito, Maturazione di Oswald. Per definizione IUPAC, la maturazione di Ostwald è "la crescita di cristalli più grandi da quelli di dimensioni più piccole che hanno una solubilità maggiore rispetto a quelli più grandi" [27]. In Fig. 2.11 viene mostrato l'effetto che questa tipologia di crescita ha sulla distribuzione delle dimensioni dei cristalli; in particolare, si mette in evidenza la differente *crystal size distribution* (CSD), che si ottiene su una scala dei tempi progressivamente crescente:  $t_1 < t_2 < t_3$ . In generale si ha la riduzione del numero di cristalli presenti nel sistema, un aumento della dimensione media dei cristalli e dell'ampiezza della distribuzione granulometrica di quest'ultimi.

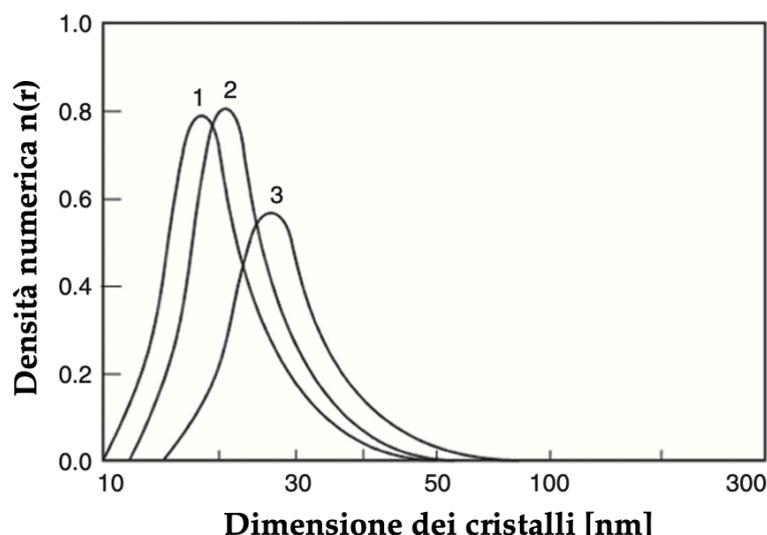


Figura 2.11, Illustrazione dell'effetto del processo di Ostwald ripening sulla crystal size distribution (CSD) [27].

La velocità di crescita legata al processo di Ostwald ( $\omega$ ) può essere valutata sfruttando la teoria di Lifshitz–Slyozov–Wagner (LSW), secondo cui:

$$\omega = \frac{dr^3}{dt} = \frac{8 C_B v_c S D}{9 \rho_s R T} \quad (2.31)$$

Dove  $r$  è un raggio medio del cristallo,  $v_c$  è il volume molare del cristallo e  $\rho_s$  la densità della soluzione.

La forza spingente per la maturazione di Ostwald è la differenza di solubilità tra le particelle di piccole e grandi dimensioni della fase solida. Questa differenza di solubilità stabilisce un gradiente di concentrazione che porta al trasporto di soluto attraverso la soluzione, dai cristalli più piccoli verso quelli più grandi. La velocità di questo processo di crescita è determinata dalla distribuzione delle dimensioni dei cristalli, dalla cinetica di crescita e dissoluzione e dalle proprietà di trasporto della fase liquida [32].

### 2.3.2 L'agglomerazione

L'agglomerazione è il processo in cui due o più particelle, una volta venute a contatto, restano insieme per un periodo sufficientemente lungo da consentire la crescita di un ponte cristallino tra le particelle. In questo modo si forma una particella o agglomerato stabile. A differenza della nucleazione e della crescita, l'agglomerazione non è un fenomeno che si verifica in ogni processo di cristallizzazione. La sua esistenza dipende dal sistema cristallizzante in termini della sua chimica, della fisica e dalle condizioni di cristallizzazione.

Si possono distinguere tre tipi di processi di agglomerazione [24]:

- ❖ Se le forze di coesione sono deboli, l'agglomerazione risulta in agglomerati frattali, la cosiddetta flocculazione o coagulazione.
- ❖ Se la sovrasaturazione fa aderire fortemente i cristalli agglomeranti mediante la crescita dei cristalli tra le particelle madri, il processo è chiamato agglomerazione.
- ❖ Per processi intermedi e per processi sorti senza sovrasaturazione si parlerà di aggregazione.

La formazione di aggregati (in altre parole, i precursori degli agglomerati) è un processo reversibile, con velocità di aggregazione e disaggregazione dipendenti dal moto turbolento delle particelle con la fase liquida. Oltre alle forze indotte dalla turbolenza, sulle particelle agiscono anche altre forze interparticellari, come le forze di van der Waals.

Queste forze giocano un ruolo determinante nell'adesione delle particelle e, di conseguenza, nella possibilità che quest'ultime possano essere "cementate" insieme. In generale, gli agglomerati si formano al verificarsi delle seguenti fenomeni:

- 1) Il trasporto e la collisione tra le particelle;
- 2) L'adesione delle particelle per formare aggregati;
- 3) La rottura degli aggregati o la cementazione di quest'ultimi per formare agglomerati.

È anche possibile che tutti i sottoprocessi avvengano contemporaneamente, in modo che anche gli aggregati parzialmente cementati o in fase di dissoluzione possano intrappolare nuove particelle [33], come mostrato in Fig. 2.12.

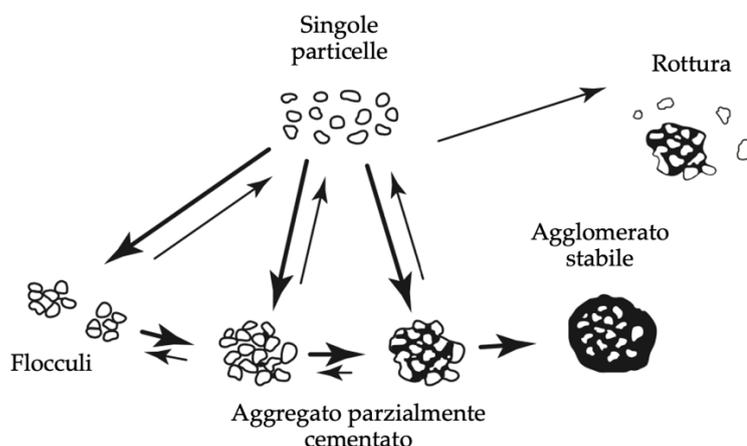


Figura 2.12, Fasi della formazione di un agglomerato [33].

La stima del moto relativo delle particelle e il conseguente tasso di collisione in un recipiente agitato o in un altro tipo di reattore è stata oggetto di molti studi, rimanendo comunque qualcosa difficile da quantificare. Tuttavia, per un certo numero di casi semplici, sono state derivate relazioni semi-empiriche per diversi meccanismi di collisione.

L'equazione di base relativa al numero di collisioni binarie per unità di tempo tra particelle di classi dimensionali  $i$  e  $j$  è data da [34]:

$$r_{i,j} = \beta(L_i, L_j, T) N_i N_j \quad (2.32)$$

dove  $r_{i,j}$  è il tasso di collisione della particella  $i$  con la particella  $j$ ,  $\beta(L_i, L_j, T)$  è il kernel relativo alla frequenza di collisione e  $N_i$  ed  $N_j$  sono il numero di particelle di dimensione  $i$  o  $j$  per unità di volume.

### 2.3.2.1 Il trasporto e la collisione delle particelle

Affinché le particelle entrino in collisione, devono trovarsi in movimento rispetto al fluido. I principali meccanismi di trasporto sono: (i) il moto browniano, (ii) il moto laminare o turbolento dovuto all'agitazione e (iii) il moto verticale dovuto alla velocità di sedimentazione relativa delle particelle. Il relativo meccanismo di agglomerazione sarà quindi determinato da una combinazione di fattori: il meccanismo di trasporto delle particelle, la dimensione delle particelle e la scala di lunghezza di Kolmogorov.

- (i) Il moto browniano è una forma di moto particellare indotto dall'energia termica ed è dominante solo per le particelle di dimensioni inferiori a  $0.5 \mu m$ . Questo tipo di moto delle particelle porta a un cosiddetto meccanismo di collisione pericinetico, dove pericinetico si riferisce a una proprietà relativa alla probabilità di coesione durante le collisioni con altri corpi.

In queste condizioni di moto è stata sviluppata un'espressione per il kernel relativo alla frequenza di collisione del seguente tipo:

$$\beta_p(L_i, L_j, T) = \frac{2 k_B T}{3\mu} (L_i + L_j) \left( \frac{1}{L_i} + \frac{1}{L_j} \right) \quad (2.33)$$

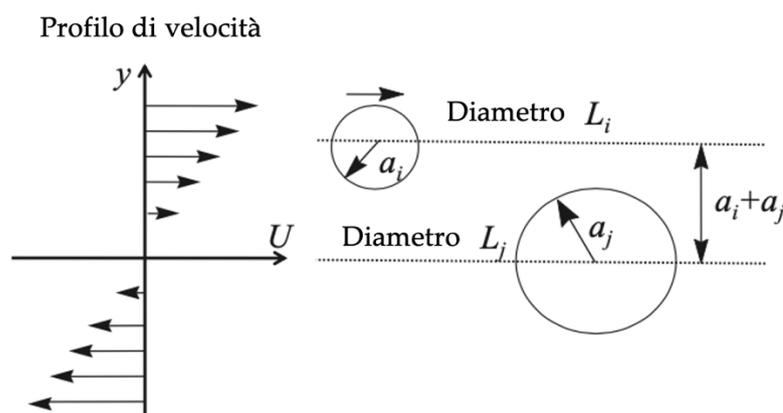
In cui  $\mu$  è la viscosità dinamica,  $L_i$  e  $L_j$  diametro della particella  $i$  o  $j$  in collisione, rispettivamente, mentre il pedice  $p$  del kernel indica il meccanismo pericinetico.

Quest'ultima funzione è debolmente dipendente dalla dimensione poiché, per un sistema monodisperso, la frequenza di collisione non dipende dalla dimensione delle particelle. Quindi, l'Eq. (2.33) si riduce alla seguente costante di frequenza di collisione, se  $L_i = L_j$ :

$$\beta_p(T) = \frac{2 k_B T}{3\mu} \quad (2.34)$$

Va notato, tuttavia, che, una volta che il sistema inizia ad agglomerarsi, la distribuzione non è più monodispersa e quest'ultimo kernel non è più valido.

- (ii) Se le particelle si muovono con il fluido in un regime di moto laminare o turbolento, il modello di collisione ortocinetico descrive l'agglomerazione, dove ortocinetico si riferisce a una proprietà relativa all'energia cinetica dovuta alle collisioni con altri corpi.



**Figura 2.13**, Vista schematica di particelle che collidono in un campo di taglio laminare uniforme. Le particelle si trovano su linee di flusso che sono separate da una distanza pari al diametro di collisione  $(L_i + L_j)/2$ , e quindi si scontreranno semplicemente [26].

Il kernel relativo alla frequenza di collisione ortocinetica per un campo di moto laminare uniforme, cioè in cui la velocità del fluido varia linearmente in una sola direzione, perpendicolare alla direzione del moto (vedi Fig. 2.13), è dato da:

$$\beta_{o,l}(L_i, L_j) = \frac{4}{3} \Gamma (L_i + L_j)^3 \quad (2.35)$$

In cui  $\Gamma$  è la velocità di taglio, mentre i pedici  $o$  e  $l$  del kernel indicano, rispettivamente, il meccanismo ortocinetico e la tipologia di campo di moto (laminare).

È improbabile che questo tipo di campo di moto idealizzato, in cui le particelle seguono le linee di flusso, si incontri nella pratica. Infatti, si ipotizza che si verifichi una collisione tra particelle di dimensione  $L_i$ , che scorrono verso una particella posizionata ad una quota  $y=0$ , di dimensione  $L_j$ .

Nel caso di campo di moto turbolento, un approccio consiste nel calcolare un gradiente di velocità medio, o velocità di taglio media, come segue:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (2.36)$$

In cui  $\varepsilon$  rappresenta la dissipazione di energia cinetica turbolenta per unità di massa e di tempo,  $\nu$  rappresenta la viscosità cinematica.

Nel caso di moto turbolento, quindi, il kernel relativo alla frequenza di collisione ortocinetica è pari a:

$$\beta_{o,t}(L_i, L_j) = \frac{4\Gamma}{3}(L_i + L_j)^3 = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}(L_i + L_j)^3 \quad (2.37)$$

I pedici  $o$  e  $t$  del kernel indicano, rispettivamente, il meccanismo ortocinetico e la tipologia di campo di moto (turbolento).

- (iii) La sedimentazione differenziale provoca la collisione delle particelle attraverso il meccanismo di collisione inerziale. Ciò si verifica perché particelle di dimensioni diverse si depositano a differenti velocità sotto il campo gravitazionale. Supponendo che siano valide l'approssimazione di particelle sferiche e la legge di Stokes, cioè di flusso laminare, si può derivare il seguente kernel di frequenza di collisione [35]:

$$\beta_s(L_i, L_j, T) = \frac{\pi g (\rho_c - \rho_l)}{72 \mu} (L_i + L_j)^3 |L_i - L_j| \quad (2.38)$$

Dove  $g$  è l'accelerazione gravitazionale, mentre  $\rho_c$  e  $\rho_l$  sono le densità del solido e del liquido, rispettivamente. Il pedice  $s$  del kernel indica il meccanismo di sedimentazione differenziale.

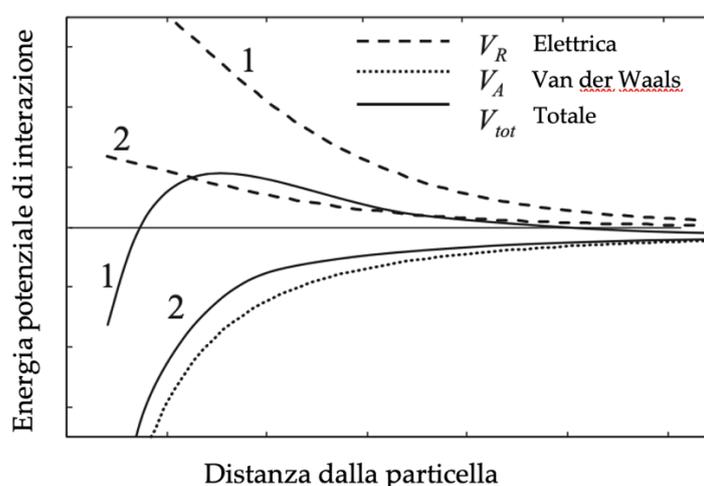
### 2.3.2.2 Interazioni particella-particella

Oltre alle forze indotte dal campo di moto, sono presenti altre due tipologie di forze: le forze attrattive e quelle repulsive.

Le principali forze attrattive che agiscono sulle particelle sono le forze di van der Waals. Queste decadono rapidamente con la distanza dalla superficie della particella.

Le forze repulsive sono dovute principalmente alla presenza del doppio strato elettrico. Questo perché le particelle disperse in soluzione acquosa sviluppano frequentemente una carica superficiale, a causa dell'adsorbimento preferenziale di specie ioniche sulle loro superfici. Questo "strato" di specie ioniche è compensato da un altro "strato" di carica opposta che si accumula in soluzione; da qui il termine "doppio strato elettrico". Sebbene la carica superficiale sia complessivamente neutra, i doppi strati si respingono l'un l'altro e quindi provocano una forza repulsiva tra le particelle.

Un esempio interessante delle situazioni che si possono verificare è mostrato in Fig. 2.14, in cui si diagramma l'energia potenziale di interazione tra due particelle in funzione della loro distanza. Il caso 1 mostra una maggiore forza repulsiva tra le due particelle a causa del doppio strato elettrico, rispetto al caso 2. Ciò potrebbe essere dovuto sia alla forza ionica della soluzione e/o alla dimensione delle particelle. L'energia potenziale totale dell'interazione ( $V_{tot}$ ) è la somma del potenziale attrattivo di van der Waals ( $V_A$ ) e del potenziale repulsivo del doppio strato ( $V_R$ ). A seconda dell'andamento assunto dalla curva di energia potenziale totale, si possono descrivere due tipologie opposte di tendenze: nel caso 1 la sospensione delle particelle è stabile, a causa dell'elevata barriera energetica, nel caso 2 la formazione di aggregati è favorita dall'assenza di una barriera di energia potenziale.



**Figura 2.14**, Energia di interazione in funzione della distanza delle particelle per due diversi casi di forze elettriche repulsive a doppio strato [26].

### 2.3.2.3 Efficienza di collisione

L'applicazione diretta dei kernel sopra citati risulta in una sovrastima del tasso di agglomerazione, a causa del presupposto che ogni collisione si traduca in un evento di agglomerazione riuscito. Questo non è necessariamente vero, anzi molte collisioni non portano ad un'agglomerazione. Dopo la collisione, l'equilibrio tra le forze dovute al campo di moto e le interazioni particella-particella (forze attrattive e repulsive interparticellari) determinano se ci sarà o meno la formazione di un agglomerato.

Si rende necessario introdurre il concetto di efficienza di collisione, che tiene conto del fatto che non tutte le collisioni riescono a formare un agglomerato. Pertanto, il kernel di agglomerazione complessivo può essere modellato come segue:

$$\beta_{agg} = \psi \beta \quad (2.39)$$

In cui  $\psi$  è l'efficienza di aggregazione globale. Secondo la definizione fornita Zeichner e Schowalter [36] può essere anche definita come rapporto di stabilità:

$$\psi = \frac{N. \text{effettivo di collisioni}}{N. \text{di collisioni in assenza di forze idrodinamiche e colloidali}} \quad (2.40)$$

Un altro formalismo utilizzato nelle applicazioni industriali e quello presentato da Fuchs [37]:

$$\psi = 2R \int_{2R}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{\varphi(r)}{k_B T}\right) dr \quad (2.41)$$

$R$  è il raggio della particella e  $r$  è la distanza tra due particelle.  $\varphi(r)$  descrive il potenziale di interazione e può essere calcolato, ad esempio, secondo la teoria DLVO.

### 2.3.2.4 Cementazione degli aggregati

Il tasso di cementazione è direttamente correlato al tasso di crescita negli angoli e negli spazi tra le particelle a contatto. Ciò è stato verificato sperimentalmente in molti sistemi. Questi esperimenti supportano fortemente l'importanza della fase di cementazione nella cinetica di agglomerazione. Gli esperimenti di Bramley e at. [38] hanno anche mostrato che, oltre alla sovrasaturazione, il rapporto ionico ha un effetto significativo sulla velocità di agglomerazione. Questa differenza può essere eliminata quando viene tracciata la velocità di agglomerazione rispetto alla concentrazione dello ione con la concentrazione più bassa. Ciò dimostra che il trasporto degli ioni fino al sito di cementazione è una fase cinematicamente determinante nel processo di agglomerazione.

### 2.3.2.5 Il kernel di agglomerazione

La modellazione dei quattro passaggi precedentemente descritti è difficile, soprattutto perché si verificano contemporaneamente. Di seguito si presenta il nucleo di agglomerazione complessivo, che è la costante di velocità che riassume l'effetto combinato dei singoli processi (collisione, interazione, rottura e cementazione).

La velocità complessiva con cui le particelle si agglomerano in un sistema di cristallizzazione o precipitazione può essere modellata in funzione delle seguenti variabili di processo:

- ❖ L'energia di dissipazione;
- ❖ La sovrasaturazione della fase fluida;
- ❖ Il numero e la distribuzione delle dimensioni delle particelle;
- ❖ Le proprietà dei composti (carica superficiale e durezza) e condizioni di processo (temperatura e viscosità).

Il kernel di agglomerazione,  $\beta_{agg}$ , è spesso suddiviso in una parte indipendente dalle dimensioni delle particelle  $\beta_0$ , che è determinata dalle condizioni di processo, come la velocità di dissipazione dell'energia e la sovrasaturazione della sospensione, e una parte dipendente dalle dimensioni  $\beta_1$ . Di seguito si propone questa formulazione:

$$\beta_{agg} = \beta_0(S, \varepsilon)\beta_1(L_i, L_j) \quad (2.42)$$

Un riepilogo dei kernel di agglomerazione comunemente usati è fornito nella Tab. 2.1 [32]. In ogni caso, tutte le funzioni del kernel più comunemente utilizzate non forniscono una descrizione completa del processo di agglomerazione. L'omissione più significativa nei kernel mostrati è la sovrasaturazione, che influenza fortemente il tasso di agglomerazione. Inoltre, nel caso dei processi di precipitazione, è generalmente accettato che, sulla scala temporale del processo, il sistema è tutt'altro che in condizioni di miscelazione ideale [32]. Questo porta a disomogeneità locali in molti parametri, come la sovrasaturazione e la dissipazione di energia. Pertanto, è necessario caratterizzare l'idrodinamica del sistema (vedi paragrafo successivo).

Tabella 2.1, Kernel di agglomerazione comunemente usati [26].

Descrizione	Kernel di agglomerazione	
	$\beta_0$	$\beta_1$
Moto Browniano	$\frac{2kT}{3\mu}$	$(L_i + L_j) \left( \frac{1}{L_i} + \frac{1}{L_j} \right)$
Moto laminare	$\frac{\Gamma}{6}$	$(L_i + L_j)^3$
Moto turbolento	$\sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}}$	$(L_i + L_j)^3$
Moto inerziale	$\frac{\rho_l \varepsilon^{4/3}}{\rho_c \nu^{5/4}}$	$(L_i + L_j)^2 \cdot  L_i^2 - L_j^2 $
Sedimentazione differenziale	$\frac{\pi g(\rho_{crystal} - \rho_{liquid})}{72\mu}$	$(L_i + L_j)^3 \cdot  L_i - L_j $

### 2.3.3 Effetto della miscelazione dei reagenti

L'idrodinamica del sistema gioca un ruolo cruciale nel processo di cristallizzazione reattiva, poiché influenza la miscelazione dei reagenti.

Specialmente nei processi di precipitazione effettuati ad alte sovrasaturazioni, cioè in condizioni in cui la cinetica di formazione delle particelle è molto veloce, il corso del processo e le proprietà del prodotto cristallino finale dipendono dalle condizioni di miscelazione.

Per questo motivo, ad esempio, nella pratica industriale è sempre presente un agitatore o comunque un qualche dispositivo che assicura un certo livello di miscelazione tramite un moto turbolento imposto, solitamente piuttosto vigoroso.

Il grado di miscelazione che viene imposto al sistema cristallizzante ha le seguenti funzioni:

- a) Assicurare il massimo contatto tra i reagenti;
- b) Ridurre i gradienti di concentrazione presenti nel volume di reazione;
- c) Mantenere lo *slurry* in sospensione;
- d) Controllare l'agglomerazione, promuovendo il contatto tra le particelle o rompendo gli aggregati.

David and Clark [39] descrivono il miscelamento tra due fasi liquide (reagenti del caso di studio oggetto di questo lavoro di tesi) secondo quattro passaggi in successione (Tab. 2.2):

1. La dispersione del fluido in ingresso per effetto del campo di velocità (macro-miscelazione, dall'inglese *macromixing* );
2. La riduzione delle dimensioni dei vortici a causa della turbolenza (meso-miscelazione, dall'inglese *mesomixing*);
3. *Stretching* e *swirling* dei vortici con movimentazione dei reagenti per convezione (micro-miscelazione, dall'inglese *micromixing*);
4. Movimentazione dei reagenti all'interno di vortici per diffusione molecolare (micro-miscelazione, dall'inglese *micromixing*).

*Tabella 2.2, Passaggi in successione caratterizzanti il fenomeno del miscelamento [24].*

<b>Processo</b>	<b>Scala delle dimensioni</b>	<b>Scala dei tempi</b>
Disperisione indotta dal campo di velocità (macro-mixing)	Macroscala	Tempo di mixing (1-10 s)
Riduzione della dimensione dei vortici (meso-mixing)	Scala di Taylor	Scala di Taylor (0.1-1 s)
Stretching e swirling dei vortici (micro-mixing)	Microscala di Kolmogorov	Scala di Kolmogorov (0.02-0.001 s)
Diffusione (micro-mixing)	Microscala di Batchelor	Tempo di diffusione (0.01-0.001 s)

Va sottolineato che la macro-miscelazione crea un ambiente generale per la micro-miscelazione e influenza indirettamente la distribuzione della sovrasaturazione. Quest'ultima andrà ad influenzare le proprietà del prodotto, in termini, ad esempio, di distribuzione delle dimensioni dei cristalli.

### 2.3.3.1 La macro-miscelazione

La macro-miscelazione avviene su una scala equivalente alla dimensione del reattore nel quale avviene la cristallizzazione; può essere descritta come la dispersione delle fasi liquide in tutto il volume di reazione.

Il macromixing è, quindi, la fase che contribuisce all'uniformità del valore medio locale delle concentrazioni di tutte le specie presenti nell'ambiente di reazione. Inoltre, definisce il tempo di residenza all'interno del reattore e determina le condizioni sia per la meso- che per la micro-miscelazione.

A titolo esemplificativo, è stato sperimentalmente trovato che, per un serbatoio nel quale il moto turbolento è completamente sviluppato, il tempo del macro-miscelamento  $\tau_{macro}$  è compreso tra tre e cinque volte il tempo di circolazione  $\tau_c$  [40]:

$$\tau_{macro} = 3 \div 5 \tau_c \quad (2.43)$$

Nell' Eq. (2.43) il tempo di circolazione  $\tau_c$  è funzione del volume del recipiente in cui avviene la miscelazione e della portata erogata in ingresso al recipiente.

### 2.3.3.2 La meso-miscelazione

Il termine “meso-miscelazione” descrive la miscelazione su una scala paragonabile alla dimensione del tubo di alimentazione dei reagenti, cioè una dimensione maggiore della micro-miscelazione (sulla scala molecolare), ma inferiore a quella della macro-miscelazione (sulla scala del reattore).

Sono stati identificati due meccanismi di meso-miscelazione:

- ❖ La disgregazione inerziale-convettiva di grossi vortici durante la dispersione;
- ❖ La dispersione turbolenta, nella quale un flusso di alimentazione si propaga trasversalmente alla sua linea di flusso locale.

La costante di tempo per la meso-miscelazione, dovuta alla disintegrazione inerziale-convettiva di grandi vortici, è determinata da [41]:

$$\tau_{meso} = a \left( \frac{\Lambda^2}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.44)$$

Dove  $a = 1 \div 2$ , a seconda dello sviluppo della turbolenza del sistema (2 per una turbolenza completamente sviluppata),  $\Lambda$  rappresenta la turbolenza sulla macroscale e può essere stimata come segue:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{Q_f}{\pi u}} \quad (2.45)$$

$Q_f$  è la portata della corrente di alimentazione,  $u$  la velocità del fluido.

La costante di tempo per la meso-miscelazione dovuta alla dispersione turbolenta  $\tau_d$  è, invece, determinata da:

$$\tau_d = \frac{Q_f}{u D_i} \quad (2.46)$$

In cui  $D_i$  rappresenta la diffusività turbolenta.

### 2.3.3.3 La micro-miscelazione

La micro-miscelazione consiste nell'omogeneizzazione su scala molecolare delle singole molecole dei reagenti attraverso la diffusione e/o la convezione; la dimensione caratteristica presa come riferimento è quella della scala di Kolmogorov, che è la dimensione del più piccolo vortice [27].

I tre processi coinvolti nella precipitazione (la reazione chimica, la nucleazione e la crescita) avvengono tutti a livello molecolare. Pertanto, l'effetto della miscelazione su questi processi deve essere considerato su scala opportunamente piccola, la scala di Kolmogorov. Sebbene la micro-miscelazione avvenga mediante una diffusione molecolare instabile all'interno dei vortici di dissipazione dell'energia, tuttavia i modelli di micro-mixing trattano la reazione chimica, la nucleazione e la cinetica di crescita riducendo la scala di osservazione a un livello in cui si può presumere l'omogeneità [27].

In realtà bisognerebbe considerare, secondo Bałdyga e Bourne, anche la presenza di un processo convettivo, chiamato *engulfment*. Questo è dovuto all'azione di *stretching* e *swirling* dei vortici, che richiamano il fluido dall'ambiente circostante, proprio attraverso il processo convettivo. [40].

Nel caso della micro-miscelazione è bene definire, quindi, due costanti caratteristiche: la costante di tempo per micromixing viscoso-convettivo ( $\tau_E$ ) e la costante di tempo per il micromixing viscoso-diffusivo ( $\tau_G$ ).

I tempi di micro-miscelazione possono essere determinati dal tasso di dissipazione di energia specifica locale, sfruttando la teoria della turbolenza di Kolmogorov [27,40]:

$$\tau_E = 17.24 \sqrt{\frac{\bar{v}}{\varepsilon}} \quad (2.47)$$

$$\tau_G = \frac{\tau_E}{(0.303 + 1.750/Sc)} \quad (2.48)$$

In cui  $Sc = \nu/D$  è il numero adimensionale di Schmidt.

### 2.3.3.4 Scelta reattoristica nella pratica sperimentale

La miscelazione dei reagenti genera la sovrasaturazione nelle reazioni di precipitazione, ed è, quindi, importante determinare se il processo di precipitazione è limitato dalla miscelazione o dalla reazione. Per fare ciò, il tempo caratteristico dei vari processi di miscelazione precedentemente descritti, deve essere confrontato con la costante di tempo caratteristica (di reazione o di nucleazione) del processo di precipitazione.

Quest'ultima può essere calcolata per una reazione chimica di ordine  $n$  come segue [26]:

$$\tau_R = \frac{1}{k_n(C_{A0})^{n-1}} \quad (2.49)$$

Si propone, quindi, una classificazione dei processi di precipitazioni in base al confronto dei tempi caratteristici per la miscelazione e la cristallizzazione reattiva. Utilizzando  $\tau_M$  per denotare il tempo di mescolamento, definito da uno dei fenomeni precedentemente descritti, si possono identificare tre regimi operativi [40]:

- $\tau_M \ll \tau_R$ : regime lento, in cui le cinetiche di reazione o di nucleazione controllano il processo;
- $\tau_M \approx \tau_R$ : regime veloce, in cui le cinetiche sono influenzate sia dalle proprietà chimiche che da quelle fisiche. La reazione è localizzata in una zona circoscritta;
- $\tau_M \gg \tau_R$ : regime istantaneo, in cui il processo è limitato dal mescolamento su scala molecolare e la reazione ha luogo sul piano di diffusione.

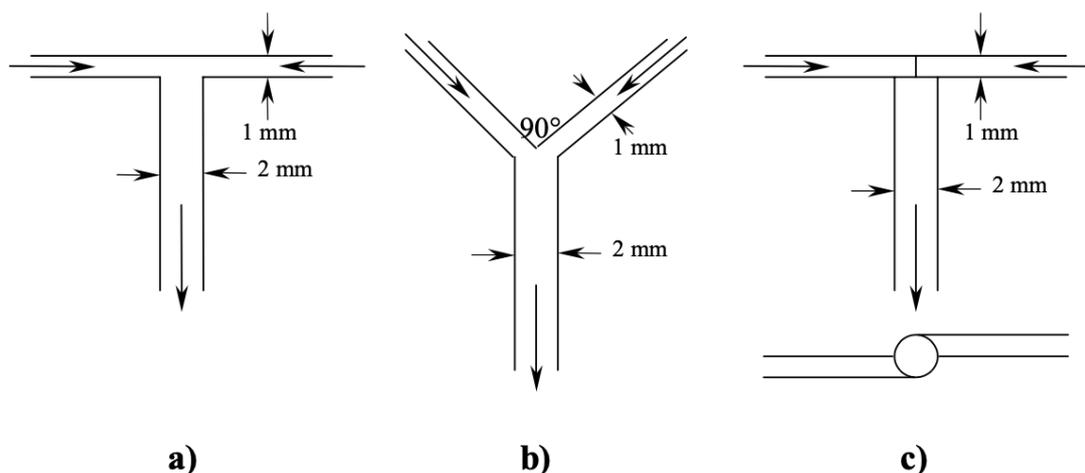
Dal punto di vista sperimentale, l'obiettivo finale è, dunque, quello di operare in un regime lento. Se i tempi di miscelazione fossero paragonabili o maggiori di quelli di reazione, la risultante disomogeneità spaziale della concentrazione potrebbe portare a proprietà del prodotto indesiderate, come ad esempio grandi dimensioni dei cristalli e ampia distribuzione delle dimensioni di quest'ultimi [43].

Per fare in modo che si rientri nel regime desiderato, si può ragionare in due modi. Da un lato si potrebbe lavorare con concentrazioni dei reagenti basse, in modo tale da ridurre la velocità di reazione e conseguentemente aumentare i tempi di reazione. In alternativa si potrebbe condurre il processo di cristallizzazione reattiva in appositi dispositivi che garantiscano bassi tempi di miscelazione (nell'ordine dei millisecondi [ms]).

Alla luce di queste considerazioni è stato scelto un dispositivo che, idealmente, permetta di migliorare la miscelazione (ridurre il tempo caratteristico  $\tau_M$ ) e raggiungere una distribuzione uniforme della sovrasaturazione nella zona in cui le due fasi liquide dei reagenti si incontrano. Questo dispositivo prende il nome di miscelatore a T (o T-mixer) e rientra nella classe degli *impinging jet reactors* (IJR).

In letteratura sono presenti numerosi lavori, a supporto della scelta eseguita, in cui sono state analizzate le tempistiche richieste dal caso oggetto di studio. M. Bertrand-Andrieu et al. [44] descrivono due metodi per caratterizzare e confrontare l'efficienza di mescolamento dei dispositivi di miscelazione a getto. Il primo (metodo ioduro/iodato) consiste in un test di micro-miscelazione, basato su reazioni parallelo-competitive, la prima di neutralizzazione "quasi istantanea" e la seconda di ossido-riduzione. Invece, il secondo metodo si basa su una reazione di neutralizzazione acido-base in cui l'efficienza di miscelazione è caratterizzata utilizzando il volume di reazione misurato mediante visualizzazione. Gli esperimenti vengono eseguiti nelle stesse condizioni operative; la velocità del fluido nel tubo di miscelazione varia da 8 a 20 m s<sup>-1</sup>, con un numero di Reynolds dell'ordine da 15,000 a 40,000. Questi metodi sono stati

applicati a tre miscelatori ad alta intensità della stessa famiglia: il T-mixer, l'Y-mixer con angolo di  $90^\circ$  e il dispositivo di miscelazione Hartridge-Roughton, schematizzati in Fig. 2.15:



**Figura 2.15.** Presentazione schematica di dispositivi di miscelazione a getto opposto confinato ad alta efficienza: a) T-mixer, b) Y-mixer (angolo di  $90^\circ$ ), c) Hartridge-Roughton-mixer con camera di miscelazione [44].

Per il metodo ioduro-iodato il tempo di micro-miscelazione è stimato con un errore del 15%, mentre i test di neutralizzazione acido-base portano ad una stima dell'errore di circa il 20%, a causa della valutazione visiva della lunghezza di decolorazione. La Tab. 2.3 confronta i tempi di micro-miscelazione ottenuti con entrambi i metodi:

**Tabella 2.3.** Costante di tempo di micro-miscelazione  $\tau_{micro}$  (in ms) determinata con due metodi (velocità del fluido nel tubo centrale dell'ordine di  $8 \text{ m s}^{-1}$ ) [44].

Tipologia di mixer	Tempo di miscelazione [ms]	
	Metodo ioduro/iodato	Metodo di neutralizzazione
T-mixer	$3.3 \pm 0.4$	$3.0 \pm 0.6$
Y-mixer	$4.9 \pm 0.7$	$4.3 \pm 0.8$
Hartridge-Roughton mixer	$1.7 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.2$

J. M. Gillian et al. [46] hanno, invece, seguito, in questa tipologia di mixer, un approccio differente per la caratterizzazione del tempo di miscelamento: si è sfruttata la selettività nella quarta reazione di Bourne per valutare la qualità della

miscelazione. In particolare, i mixer a getto utilizzati sono stati: l'Y-mixer con angolo di  $160^\circ$ , il T-mixer ed il miscelatore a getto confinato (dall'inglese *confined impinging jet* (CIJ)). Il modello di miscelazione sviluppato si basa sulla teoria proposta da Baldyga e Bourne [40] e permette di interpretare i valori di selettività della reazione in termini del numero di Damkohler. Quest'ultimo è definito come il rapporto tra un tempo di miscelazione fisico, definito in modo univoco, ed il tempo di reazione caratteristico. I loro risultati hanno mostrato che entrambi i miscelatori forniscono una rapida miscelazione dell'ordine di 10 ms ad una velocità del fluido nel canale verticale di  $10 \text{ m s}^{-1}$  [45]. I tempi di miscelazione sperimentali sono stati correlati con la velocità del getto, il diametro e la viscosità, utilizzando teorie di miscelazione turbolenta semplificate, che includono termini di meso- e micro-miscelazione. La rilevanza di un meccanismo combinato di meso- e micro-miscelazione in questi dispositivi è stata supportata anche da recenti simulazioni di fluidodinamica computazionale (dall'inglese *Computational Fluid Dynamics* (CFD)) in un mixer CIJ [46].

Nonostante il differente tipo di approccio seguito dai gruppi di ricerca e la diversa geometria dei miscelatori utilizzati, si vuole evidenziare il fatto che i tempi di miscelazione fin qui presentati sono dello stesso ordine di grandezza, in un regime di moto turbolento. Questo giustifica la scelta del T-mixer come dispositivo nel quale condurre le prove sperimentali oggetto di questo lavoro di tesi.

Per quanto riguarda la scelta della correlazione da utilizzare per determinare un tempo caratteristico di miscelamento, verrà utilizzata quella proposta da M. Roelands et al. [47]. Il punto di partenza, anche in questo caso, è che la scala temporale per la miscelazione deve essere inferiore a quella per la reazione e la nucleazione. Sono state studiate le prestazioni di miscelazione in un Y-mixer con un angolo di  $160^\circ$  (prossimo ai  $180^\circ$  di un T-mixer), il diametro interno del canale di alimentazione di  $3 \times 10^{-3} \text{ m}$  e una lunghezza del canale verticale variabile. La velocità media del fluido nel canale di uscita è di  $6 \text{ m s}^{-1}$ , corrispondente ad un numero di Reynolds di  $1.8 \times 10^4$ .

L'analisi dei tempi caratteristici di miscelazione in funzione della velocità media di dissipazione dell'energia ha mostrato che la dispersione turbolenta delle correnti di alimentazione determina la velocità del processo di miscelazione [47]. Inoltre, si è osservato che il tempo caratteristico per la dispersione turbolenta (macro-miscelazione) è dello stesso ordine di grandezza del tempo di permanenza nell'Y-mixer. Tuttavia, le simulazioni CFD hanno mostrato un'ampia variazione nella distribuzione spaziale del tasso di dissipazione e hanno rivelato un macromixing insoddisfacente. Si osservano, infatti, zone con alti tassi di dissipazione di energia in cui non si è verificata alcuna miscelazione perché una delle due specie è carente. Dalle simulazioni è risultato che la dispersione turbolenta non si completa all'estremità del tubo di uscita. La macro-miscelazione può essere migliorata introducendo un miscelatore statico nel canale di uscita, che però causerebbe un aumento delle perdite di carico di un fattore 100 [47].

In ogni caso, il tempo richiesto per la completa miscelazione è stato arbitrariamente definito come il tempo di permanenza della miscela reagente che scorre attraverso il canale di uscita con velocità  $U$ , su una lunghezza di dodici volte il suo diametro  $d$ :

$$\tau_M = \frac{12 d}{U} \quad (2.50)$$

La relazione proposta nell'Eq. (2.50), sarà ripresa nei successivi capitoli 4 e 5, sia per la presentazione delle prove sperimentali eseguite sia come confronto tra i risultati ottenuti ed i dati di letteratura.



## 3 Caratterizzazione dei prodotti cristallini

Qualunque prodotto ottenuto da un processo chimico necessita di essere caratterizzato. Per un prodotto solido è necessaria una serie di dati di caratterizzazione molto più ampia di quella richiesta per un liquido o un gas. Essi, infatti, sono omogenei a livello molecolare e, quindi, le proprietà nel bulk sono identiche a quelle di un qualsiasi elemento di volume di dimensioni maggiori di poche molecole. Un solido, invece, può essere disomogeneo e, dunque, le proprietà di qualsiasi elemento volumetrico possono differire l'una dall'altra. Nei prodotti derivanti da processi di cristallizzazione, in particolare, sarà necessario determinare sia le proprietà intrinseche del solido che la forma e la dimensione delle particelle, la distribuzione granulometrica, oltre che le proprietà meccaniche del solido, come la scorrevolezza della polvere [48].

### 3.1 Caratterizzazione intrinseca delle proprietà di un solido

Un solido di una certa composizione può spesso esistere in forme solide diverse o strutture cristalline polimorfe da cui dipendono i metodi di analisi di quest'ultimo. Gli studi che normalmente vengono eseguiti puntano all'ottenimento di informazioni riguardanti: la struttura cristallina del solido, le proprietà termodinamiche e la composizione.

Per quanto riguarda lo studio della struttura cristallina, possono essere utilizzati diversi metodi per la caratterizzazione di un solido: la diffrazione a raggi X su monocristalli, la diffrazione a raggi X su polveri (XRPD, dall'inglese X-Ray Powder Diffraction), la spettroscopia Raman, la spettroscopia infrarossa (IRS, dall'inglese Infrared Spectroscopy), la spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR, dall'inglese Near-Infrared Spectroscopy), la spettroscopia Terahertz (Thz) e l'NMR dello stato solido (ssNMR). Ogni metodo ha i suoi vantaggi e svantaggi. Tra i metodi più diffusi troviamo la diffrazione a raggi X su monocristalli, che fornisce la caratterizzazione finale della struttura cristallina. La sua utilità pratica, tuttavia, in particolare come metodo per il controllo di qualità, è limitata dal fatto che sono necessari singoli cristalli. Questa tecnica fornisce, dunque, informazioni solo sul singolo cristallo analizzato, che potrebbe non essere rappresentativo dell'intero campione e, inoltre, richiede tempi prolungati di analisi. Tutte queste restrizioni non si applicano per la diffrazione a raggi X su polvere, dove una certa quantità di polvere viene irradiata. Questo lo rende uno dei metodi più utilizzati per la caratterizzazione dei solidi polimorfi, fornendo informazioni rappresentative di tutto il campione in esame.

Le proprietà termodinamiche vengono determinate sfruttando metodi termici. Questi svolgono un ruolo chiave sia nell'identificazione che nella caratterizzazione delle forme solide. Un metodo termico può essere definito come un metodo in cui il flusso di calore è misurato in funzione di un parametro variato esternamente. Se, ad esempio, varia il tempo, mantenendo tutti gli altri parametri costanti, il metodo prende il nome di calorimetria isoterma. Nella calorimetria in soluzione, invece, un solido viene disciolto in un particolare solvente e viene misurato il calore di dissoluzione associato. Tuttavia,

probabilmente la tecnica termica più utilizzata è la calorimetria a scansione differenziale (DSC, dall'inglese Differential Scanning Calorimetry), in cui la temperatura viene variata e viene misurato il flusso di calore associato.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è la composizione del solido formatosi: spesso, infatti, le sostanze possono cristallizzarsi come solvati o idrati. Un modo molto conveniente per valutare se è stato ottenuto l'uno o l'altro tipo, è la termogravimetria (TG). Nello strumento utilizzato per questa analisi, il campione viene riscaldato in un recipiente aperto, mentre viene misurata la sua massa. Durante la misurazione si applica sul campione un debole flusso di azoto. Quando il solvente evapora, si rileva una perdita di massa. Se la molecola del solvente è legata al reticolo cristallino, invece di essere presente sulla superficie delle particelle, la perdita di massa si verifica in genere al di sopra del punto di ebollizione del solvente.

## 3.2 Caratterizzazione della dimensione e della forma delle particelle

La qualità di un prodotto solido dipende in modo critico dalla dimensione delle particelle, dalla distribuzione delle dimensioni delle particelle (PSD, dall'inglese particle size distribution) e dalla loro forma. Alcune proprietà come la velocità di dissoluzione, la densità apparente, la fluidità, la facilità di formulazione e l'uniformità del contenuto del prodotto finale possono, infatti, esserne influenzate. Pertanto, la determinazione accurata della dimensione delle particelle e della loro forma riveste un'importanza fondamentale.

Bisogna, inoltre, considerare che l'efficienza di qualsiasi processo per la produzione di prodotti cristallini dipende dalle caratteristiche sopra citate. Ad esempio, un prodotto di dimensioni medie molto piccole è difficile da centrifugare, lavare e confezionare. Molti prodotti devono essere disciolti per un uso successivo e una distribuzione ampia di dimensioni porta a variazioni del tempo necessario per la dissoluzione dei cristalli. La forma può anche essere importante in applicazioni farmaceutiche, in cui, a seconda della superficie del cristallo, si ha un diverso tasso di dissoluzione. Pertanto, qualsiasi discussione globale sulla cristallizzazione deve includere informazioni circa la distribuzione delle dimensioni delle particelle, nonché la sua possibile misurazione e controllo [25].

### 3.2.1 Distribuzione granulometrica delle particelle di idrossido di magnesio

Le particelle non presentano tutte la stessa dimensione, ma fanno parte di distribuzioni più o meno ampie e mono/plurimodali. Di norma vengono presi in considerazione due tipi di distribuzione granulometrica dei cristalli, la distribuzione della densità e la distribuzione cumulativa [25].

La distribuzione della densità, o distribuzione granulometrica, è definita come:

$$\int_0^{\infty} f(L)dL = 1 \quad (3.1)$$

dove  $f(L)dL$  indica la frazione di particelle nell'intervallo di dimensione tra  $L$  ed  $L+dL$ . L'Eq. (3.1) è scritta in forma normalizzata, il che fa sì che l'integrale sia uguale a uno [25]. Il secondo tipo di distribuzione dimensionale è la distribuzione cumulativa, che può essere espressa nel seguente modo:

$$F(L) = \int_0^L f(L)dL \quad (3.2)$$

La distribuzione della densità più utilizzata è la densità di popolazione dei cristalli  $n(L)$ , che fornisce il numero di particelle per unità di dimensione delle particelle per volume di sospensione, e si ottiene considerando la derivata della sua distribuzione cumulativa rispetto alla dimensione  $L$  [25]:

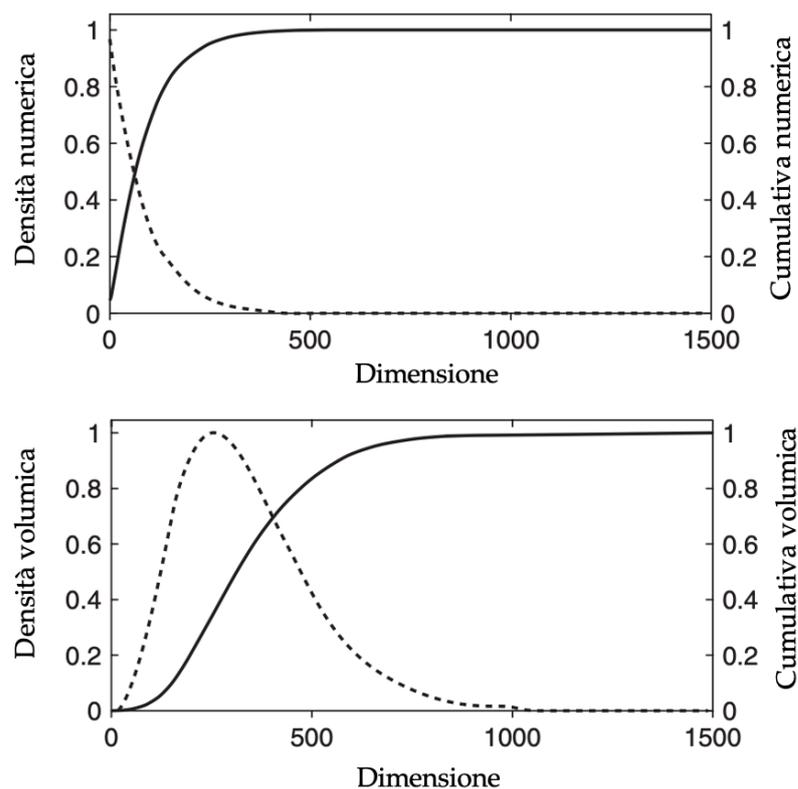
$$n = \left. \frac{dN}{dL} \right|_L \quad (3.3)$$

La relazione tra la distribuzione numerica,  $N(L)$ , e la distribuzione della densità numerica  $n(L)$ , può essere pensata come una trasformata. In particolare, l'Eq. (3.3) può essere usata per la trasformazione in una direzione, mentre l'Eq. (3.4) può essere usata per la trasformazione inversa.

$$N(L) = \int_0^L n(L)dL \quad (3.4)$$

Questo è molto importante in senso pratico poiché la misurazione sperimentale avviene nel dominio integrale, cioè  $N(L)$ . Non viene misurata direttamente  $n(L)$ , ma viene calcolata successivamente.

Esempi di densità di popolazione e di volume sono riportati in Fig. 3.1.



**Figura 3.1**, Distribuzioni cumulative e volumetriche delle dimensioni dei cristalli (linea continua per la distribuzione cumulativa e linee tratteggiate per la distribuzione della densità) [49].

Non esistono unicamente le funzioni di distribuzione appena citate; nella Tab. 3.1 sono riportate alcune informazioni riguardanti la funzione cumulativa e la distribuzione della densità riferite al numero, al volume e alla massa dei cristalli [49].

**Tabella 3.1**, Variabili di distribuzione cumulativa e della densità [49].

Distribuzione cumulativa			Distribuzione della densità		
Nome	Simbolo	Unità	Nome	Simbolo	Unità
Numero	N(L)	$\frac{\#}{m_{sospensione}^3}$	Densità di popolazione	n(L)	$\frac{\#}{m_{sospensione}^3}$
Volume	V(L)	$\frac{m_{cristallo}^3}{m_{sospensione}^3}$	Densità volumica	v(L)	$\frac{m_{cristallo}^3}{m_{sospensione}^3}$
Massa	M(L)	$\frac{kg_{cristallo}}{m_{sospensione}^3}$	Densità massica	m(L)	$\frac{kg_{cristallo}}{m_{sospensione}^3}$

Un aspetto interessante è che molte proprietà importanti della distribuzione delle dimensioni delle particelle possono essere calcolate utilizzando la densità di

popolazione. Ad esempio, il numero totale di particelle per unità di volume di sospensione ( $N_T$ ), può essere calcolato in questo modo:

$$N_T = \int_0^{\infty} n(L)dL \quad (3.5)$$

Analogamente, la superficie totale della distribuzione dimensionale per unità di volume di sospensione ( $A_T$ ) vale:

$$A_T = \int_0^{\infty} \zeta L^2 n(L)dL \quad (3.6)$$

dove  $\zeta$  è il fattore di forma dell'area, che collega l'area di una particella al quadrato della dimensione caratteristica.

Una terza proprietà di interesse rilevante è la concentrazione totale di solidi nel sistema ( $M_T$ ), come  $kg$  di solidi per unità di volume di sospensione, calcolata come segue:

$$M_T = \rho \alpha \int_0^{\infty} L^3 n(L)dL \quad (3.7)$$

In questo caso,  $\rho$  è la densità del solido e  $\alpha$  è il fattore di forma volumetrico che collega il volume di una particella alla sua dimensione caratteristica.

Le Eq. (3.5), (3.6) e (3.7) possono essere utilizzate in modo diverso modificando i limiti dell'integrazione. Se il limite superiore di integrazione viene cambiato in  $L$  invece che  $\infty$ , si ottengono le distribuzioni di densità, di superficie e di massa,  $n(L)$ ,  $A(L)$ , e  $M(L)$ , rispettivamente.

Un altro aspetto da considerare riguarda alcune proprietà che "riassumono" altre informazioni contenute nelle distribuzioni. In questo caso, ci sono un certo numero di proprietà medie rappresentative disponibili [48]:

- ❖ I momenti di una distribuzione delle dimensioni delle particelle;
- ❖ Le dimensioni caratteristiche di una distribuzione delle dimensioni delle particelle;
- ❖ L'ampiezza di una distribuzione delle dimensioni delle particelle.

I momenti di una distribuzione sono definiti come:

$$m_j = \int_0^{\infty} L^j n(L) dL \quad (3.8)$$

Il numero, la lunghezza, l'area superficiale e il volume delle particelle sono direttamente correlati ai momenti della distribuzione, rispettivamente  $m_0, m_1, m_2, m_3$ . Quanto appena detto viene riportato nella Tab. 3.2, ricordando che le espressioni sono valide quando il fattore di forma è costante con le dimensioni [49].

*Tabella 3.2, Proprietà delle distribuzioni basate sui momenti [49].*

Proprietà	Definizione	Dimensione
Numero totale	$N_T = m_0$	(# / m <sup>3</sup> )
Lunghezza totale	$L_T = m_1$	(m / m <sup>3</sup> )
Area superficiale totale	$A_T = \zeta m_2$	(m <sup>2</sup> / m <sup>3</sup> )
Volume totale	$V_T = \alpha m_3$	(m <sup>3</sup> / m <sup>3</sup> )

La funzione di distribuzione della popolazione può essere utilizzata per calcolare delle dimensioni medie delle particelle, in un certo senso ponderate.

La dimensione media delle particelle nella sospensione, mediata sulla base della popolazione di quest'ultime, è fornita dalla seguente relazione:

$$\bar{L}_{1,0} = \frac{m_1}{m_0} = \frac{\int_0^{\infty} L n(L) dL}{\int_0^{\infty} n(L) dL} = \frac{\int_0^{\infty} L n(L) dL}{N_T} \quad (3.9)$$

Di seguito vengono riportate le espressioni di ulteriori dimensioni medie caratteristiche di una sospensione di particelle.

La dimensione media delle particelle pesata sulla lunghezza è data da:

$$\bar{L}_{2,1} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{\int_0^{\infty} L^2 n(L) dL}{\int_0^{\infty} L n(L) dL} \quad (3.10)$$

La dimensione media delle particelle pesata sull'area è data da:

$$\bar{L}_{3,2} = \frac{m_3}{m_2} = \frac{\int_0^{\infty} L^3 n(L) dL}{\int_0^{\infty} L^2 n(L) dL} \quad (3.11)$$

La dimensione media delle particelle pesata sulla massa è data da:

$$\bar{L}_{4,3} = \frac{m_4}{m_3} = \frac{\int_0^\infty L^4 n(L) dL}{\int_0^\infty L^3 n(L) dL} \quad (3.12)$$

È ovvio, dunque, che una famiglia di possibili dimensioni medie delle particelle, che possono essere prese in considerazione per la caratterizzazione di un sistema, è generata dal rapporto tra l' $(i+1)$ esimo e  $i$ -esimo momento della distribuzione. Quindi, in generale, una dimensione media caratteristica è fornita dal seguente rapporto:

$$\bar{L}_{i+1,i} = \frac{m_{i+1}}{m_i} \quad (3.13)$$

Infine, un altro aspetto da valutare è la possibilità di poter confrontare le distribuzioni relative a diverse serie di dati. Per questo motivo è generalmente auspicabile utilizzare una misura relativa [50].

La deviazione standard e la varianza di una distribuzione sono, ad esempio, misure di variazione assoluta; sono indici che misurano l'effettiva dispersione in un insieme di dati e dipendono dalla scala di misurazione.

Una possibile misura dell'ampiezza di una distribuzione su base massica è il coefficiente di variazione, che dà la deviazione standard come percentuale della media. Questo coefficiente viene così definito [49]:

$$CV = \frac{\text{deviazione standard } \sigma}{\bar{L}_{4,3}} = \sqrt{\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1} \quad (3.14)$$

### 3.2.2 Metodi per la determinazione della distribuzione delle dimensioni delle particelle: la diffrazione laser

Sono disponibili diversi metodi per determinare le distribuzioni delle dimensioni delle particelle. Una panoramica è riportata nella Tab. 3.3. A seconda delle dimensioni delle particelle e delle informazioni desiderate, metodi diversi possono essere ottimali [48].

*Tabella 3.3, Metodi comuni per la misurazione delle dimensioni delle particelle [48].*

<b>Metodo</b>	<b>Scala di dimensione [µm]</b>
Setacciamento	>20
Microscopia ottica	0.5-150
Microscopia elettronica	0.001-5
Sedimentazione	0.01-50
Colter counter	1-200
Diffrazione laser (diffrazione di Fraunhofer)	1-1000
Diffusione quasi elastica della luce laser	0.001-1

Di seguito viene descritto il metodo di diffrazione laser, poiché è stato quello utilizzato durante l'attività sperimentale condotta. In particolare, lo strumento utilizzato per la misura delle dimensioni delle particelle è un Malvern® Mastersizer 2000, equipaggiato con un Malvern® Hydro 2000 MU, il cui funzionamento verrà descritto in seguito nel capitolo 4, riguardante la metodologia dell'attività sperimentale.

Un aspetto vantaggioso del metodo di diffrazione laser è l'ampia scala di dimensioni di particelle misurabile; dominio, inoltre, delle dimensioni in cui esiste la maggior parte dei prodotti di cristallizzazione. Altri aspetti vantaggiosi sono la facilità d'uso, le statistiche eccellenti e la velocità di analisi.

La tecnica della diffrazione della luce laser si basa sul principio secondo cui le particelle, illuminate da luce coerente, disperdono la luce con un angolo direttamente correlato alla loro dimensione. Quando la dimensione delle particelle diminuisce, l'angolo di diffusione osservato aumenta. La configurazione principale di uno strumento di diffrazione di Fraunhofer è mostrata nella Fig. 3.2 [48]. Il campione da analizzare passa attraverso la cella di misura e viene illuminato da un raggio laser espanso, parallelo, coerente e monocromatico. La luce diffusa dalle particelle nella cella è focalizzata da un sistema di lenti su un detector sensibile alla posizione. Dalla distribuzione spaziale dell'intensità misurata sul rivelatore, è possibile calcolare la distribuzione delle dimensioni delle particelle [48].

Il pattern di dispersione misurato è, quindi, il risultato di ciò che tutte le particelle presenti nel volume di misurazione lasciano sul detector. Questo può essere descritto come segue:

$$\begin{pmatrix} L_1 \\ \vdots \\ L_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{1,1} & \dots & A_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{n,1} & \dots & A_{n,m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_m \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

dove

- ❖ L = vettore di energia luminosa misurata;
- ❖ A = matrice di dispersione;

- ❖  $Q$  = Distribuzione delle dimensioni non note;
- ❖  $n$  = numero di sensori del detector;
- ❖  $m$  = numero di classi di dimensione;
- ❖  $A_{i,j}$  = elemento della matrice di dispersione  $A$ , che rappresenta il contributo dello schema di dispersione per una particella di classe  $i$  sull'elemento rivelatore  $j$ , calcolato secondo la teoria della dispersione della luce utilizzata.

Questa equazione è valida solo quando il pattern di dispersione delle singole particelle non è influenzato dalla presenza delle altre. Ciò significa che è necessario evitare il *multiple scattering*, ovvero il fenomeno in cui il fascio di luce disperso da una particella viene ridisperso dalle particelle vicine prima di raggiungere il rivelatore dello strumento. Per fare ciò occorre limitare la concentrazione di particelle nella cella di analisi a circa l'1% in volume.

Per dedurre la distribuzione delle dimensioni da un modello di dispersione misurato, la matrice di dispersione  $A$  deve essere nota [49].

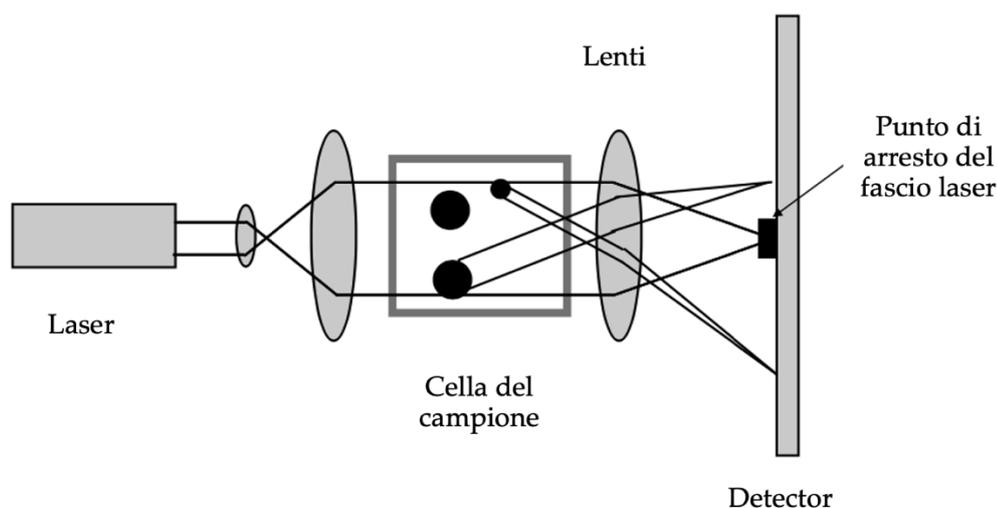


Figura 3.2, Schema di funzionamento di uno strumento di diffrazione di Fraunhofer [48].

In particolare, la teoria della dispersione della luce descrive l'interazione del campo elettromagnetico della luce incidente con le particelle presenti nella sospensione. Si possono citare i seguenti fenomeni (vedi figura 2.5): riflessione sulla superficie e all'interno della particella, rifrazione dal mezzo alla particella e viceversa, diffrazione e assorbimento. L'importanza relativa di questi fenomeni è determinata dalle proprietà delle particelle come la dimensione, l'indice di rifrazione, l'omogeneità e la lunghezza d'onda del fascio di luce incidente. Sono state sviluppate diverse teorie di dispersione per applicazioni specifiche.

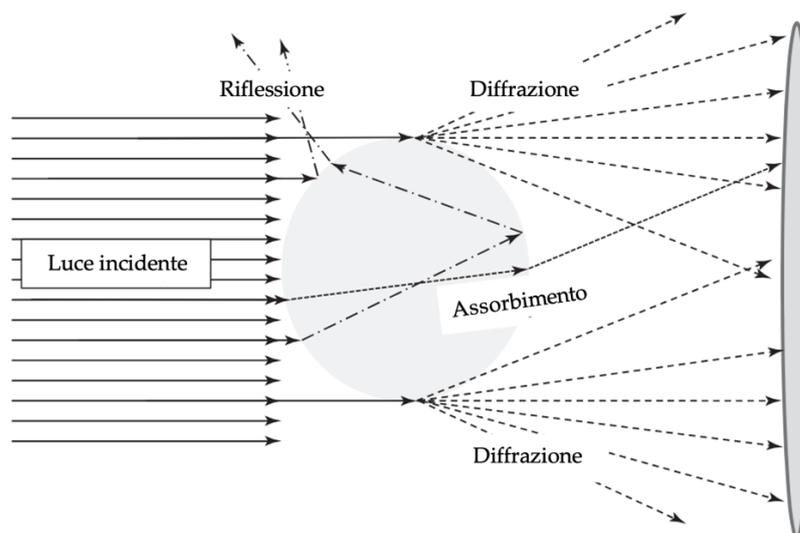


Figura 3.3, Fenomeni di dispersione intorno ad una particella [49].

Di seguito viene proposta una breve discussione delle teorie più utilizzate, che descrivono parte dei fenomeni di cui sopra, valide sotto le seguenti ipotesi:

- ❖ Le particelle sono omogenee e sferiche;
- ❖ Dispersione singola: un solo evento di dispersione si verifica prima che la luce raggiunga il detector;
- ❖ Scattering incoerente: le particelle sono orientate casualmente nel volume di misurazione;
- ❖ Scattering indipendente: lo schema di dispersione di una particella non è influenzato dalla presenza delle altre particelle nel volume di misurazione.

La descrizione rigorosa della dispersione della luce è data dalla teoria generalizzata di Lorenz-Mie [51]. Questa utilizza le equazioni di Maxwell in ogni punto dello spazio e può essere risolta per piccoli angoli di dispersione e particelle sferiche [52], anche se il tempo di calcolo aumenta rapidamente per valori più grandi della dimensione delle particelle adimensionali  $Y$ :

$$Y = \frac{\pi}{\lambda} x \quad (3.16)$$

con  $\lambda$  la lunghezza d'onda della luce e  $x$  il diametro equivalente dell'area circolare della particella. Per particelle di diverse forme di grandi dimensioni, la soluzione

di Lorenz-Mie diventa inaffidabile e in questi casi lo schema di dispersione può essere calcolato in modo più efficiente da teorie approssimative.

Le più note sono:

- ❖ Diffrazione anomala;
- ❖ Diffrazione di Fraunhofer.

Tutte e tre le teorie hanno una validità limitata a causa di ulteriori ipotesi fatte per semplificare la descrizione del modello di diffrazione.

### 3.3 Caratterizzazione in tempo reale dei processi di cristallizzazione

Oltre alla caratterizzazione del prodotto, la caratterizzazione del sistema durante il processo di cristallizzazione può essere molto importante, in quanto può aiutare a garantire un processo di cristallizzazione stabile e controllato. Un certo numero di metodi è stato adottato per questo scopo. Questi includono la diffrazione a raggi X su polveri (XRPD, dall'inglese X-Ray Powder Diffraction), la spettroscopia infrarossa (IRS, dall'inglese Infrared Spectroscopy), l'assorbimento degli ultrasuoni, e la diffrazione di Fraunhofer. I più comunemente e convenientemente utilizzati sono: le misurazioni della torbidità, che forniscono dati sulla concentrazione, le dimensioni e la natura delle particelle sospese non disciolte, presenti in una fase liquida; la spettroscopia Raman dai cui spettri può essere ricavata la composizione polimorfica di un composto in una sospensione; la misura della riflettanza del fascio focalizzato (FBRM, dall'inglese Focused beam reflectance measurement) ottenuta con uno strumento di monitoraggio in tempo reale per la determinazione della dimensione e della forma delle particelle nel processo, considerando la distanza in linea retta tra due punti qualsiasi sul bordo di una particella [48].



---

**Parte II**  
**Metodologia e risultati**

---



## 4 Metodologia sperimentale

Lo studio sperimentale condotto ha come obiettivo quello di ottenere informazioni sulle cinetiche di cristallizzazione reattiva dell'idrossido di magnesio. In particolare, si vuole studiare il ruolo che la miscelazione dei reagenti gioca sulla produzione delle particelle in questione, in termini di distribuzione granulometrica. La conoscenza ottimale di queste cinetiche porterebbe ad un'ottimizzazione dei parametri di processo, che consentirebbe lo scale-up del prototipo sperimentale utilizzato in questa sede.

Lo studio sperimentale si pone in un'ottica di totale collaborazione con lo studio modellistico, che prevede lo sviluppo di un modello di precipitazione dell'idrossido di magnesio attraverso un codice Python (modello 1-D). I risultati della simulazione saranno confrontati con i dati sperimentali di laboratorio raccolti dal reattore al fine di convalidare le previsioni del modello, con l'obiettivo finale di ottenere un set di parametri cinetici ottimizzati per il processo di cristallizzazione dell'idrossido di magnesio.

### 4.1 Il set-up sperimentale

Di seguito vengono presentati gli schemi di due differenti set-up sperimentali. In relazione, infatti, alla campagna di prove che sono state condotte, è stato modificato il set-up per renderlo adatto a quest'ultime.

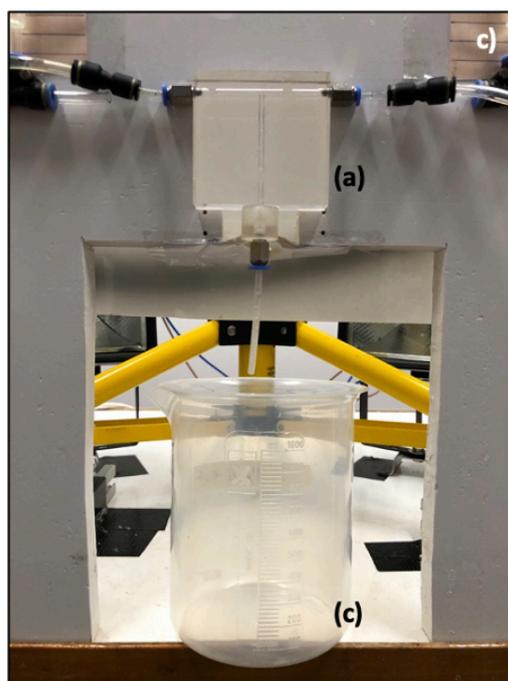
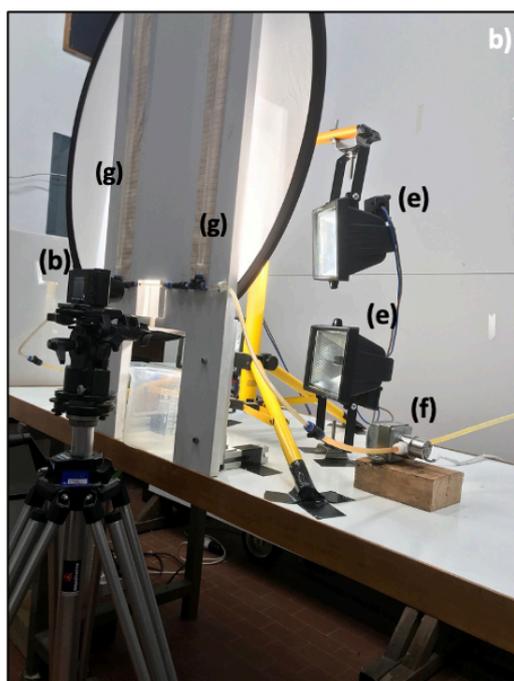
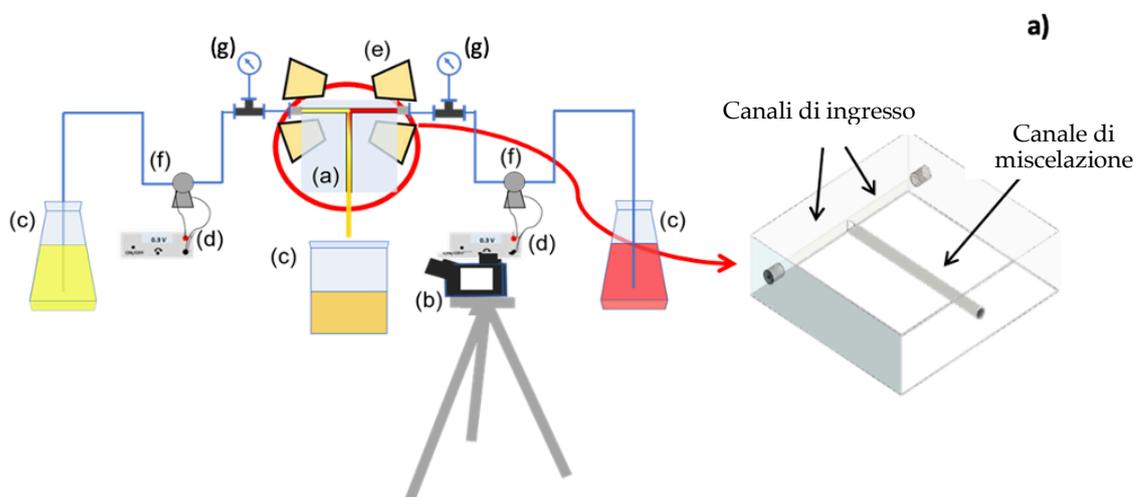
La Fig. 4.1.a mostra lo schema semplificato del primo set-up sperimentale progettato e realizzato per la caratterizzazione dei fenomeni di cristallizzazione reattiva sfruttando una tecnica di analisi di immagini che sarà analizzata in seguito. In Fig. 4.1.b e 4.1.c invece viene mostrato come si presenta nella realtà il prototipo sperimentale.

Il prototipo presenta i seguenti elementi:

- a) Un miscelatore a T (T-mixer);
- b) Una macchina fotografica, per la cattura di immagini ad alti frame;
- c) Tre beute di vetro: due di aspirazione per i reagenti, una di mandata per la raccolta del prodotto;
- d) Due alimentatori di corrente da banco;
- e) Un sistema di illuminazione composto da quattro fari a luce alogena;
- f) Due pompe ad ingranaggi;
- g) Due manometri a colonna d'acqua.

La colorazione delle beute presenti nello schema è dovuta all'utilizzo del sale sodico giallo alizarina R come indicatore di pH, che presenta un intervallo di viraggio da pH 10.1 (giallo) a pH 12 (rosso). La scelta del suo utilizzo verrà giustificata nei paragrafi successivi. La beuta in giallo è riempita con una soluzione di  $MgCl_2$ , mentre quella in rosso con una soluzione di  $NaOH$ ; infine la

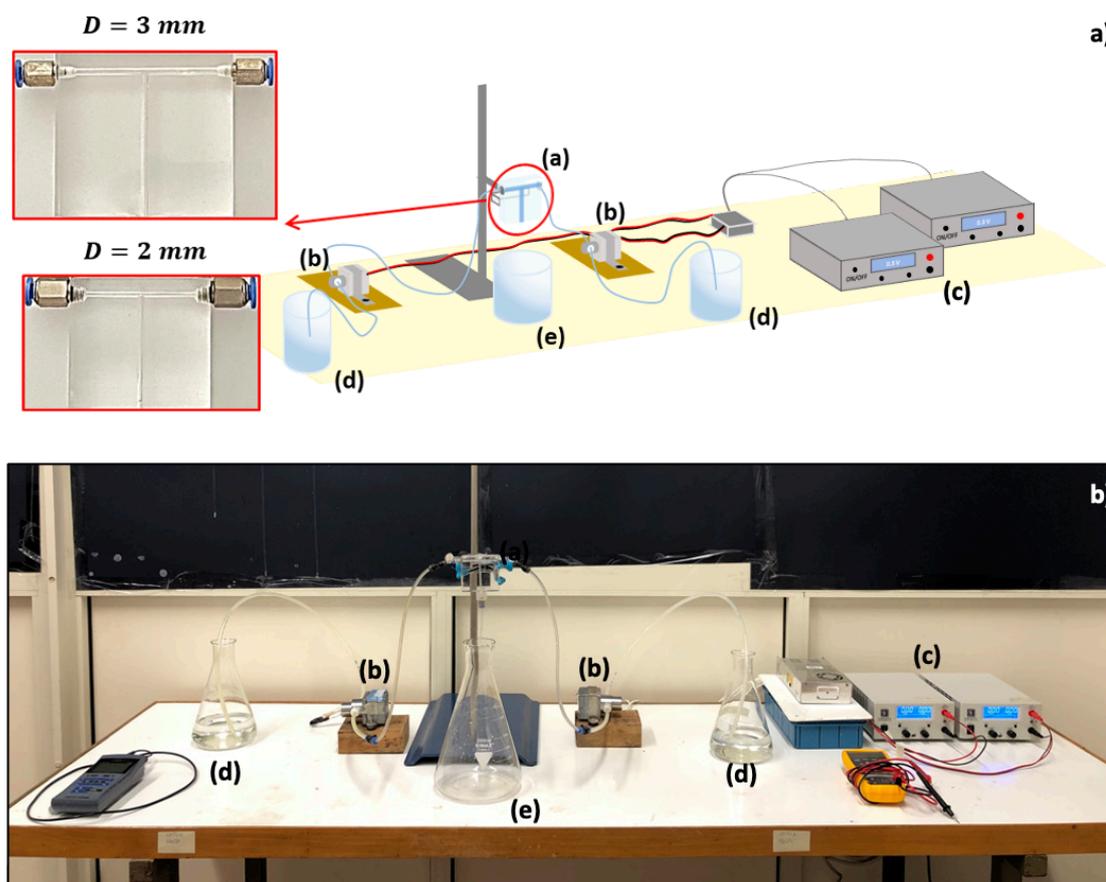
terza in uscita dal T-mixer viene utilizzata per raccogliere la sospensione di  $Mg(OH)_2$  prodotto. Le soluzioni sono state colorate nel seguente modo perché la soluzione alcalina (NaOH) ha un pH di 12-12.5 mentre la salamoia artificiale ( $MgCl_2$ ) ha un pH pari a 6.5-7.



**Figura 4.1**, Il set-up sperimentale e gli elementi che lo compongono, inerente lo studio del processo di precipitazione mediante tecnica di analisi delle immagini. Nella figura in alto, lo schema del set-up sperimentale (a); in basso a sinistra un'immagine di come il set-up appare nella realtà (b); in basso a destra il dettaglio del T-mixer e del recipiente di raccolta (c).

La Fig. 4.2.a, invece, mostra il secondo set-up sperimentale progettato e realizzato per la raccolta delle sospensioni, di cui successivamente si analizzerà la distribuzione granulometrica dei cristalli.

Gli elementi principali del set-up rimangono gli stessi di quello precedente. Anche in questo caso in Fig. 4.2.b si riporta un'immagine del set-up, per come si presenta nella realtà.



*Figura 4.2, Il set-up sperimentale e gli elementi che lo compongono, inerenti lo studio della caratterizzazione granulometrica delle particelle. Nella figura in alto, lo schema del set-up sperimentale (a); in basso un'immagine di come il set-up appare nella realtà (b).*

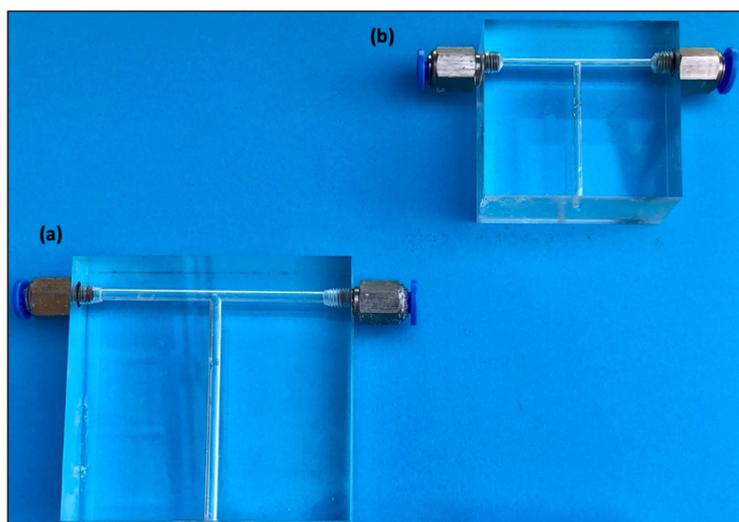
### 4.1.1 Miscelatore a T: T-mixer

Le prove sperimentali sono state condotte in un micro-reattore che appartiene alla famiglia degli impinging jet reactor con geometria a T (T-IJR), come quelli mostrati in Fig. 4.33. Il materiale scelto per la realizzazione del T-IJR è stato il polimetacrilato, ed in particolare il polimetilmetacrilato (PMMA) anche noto come plexiglas®. Questo rientra nei materiali polimerici termoplastici amorfi di elevata trasparenza, che sono, inoltre, facilmente lavorabili. Il plexiglas presenta buone proprietà meccaniche ed un'eccellente resistenza agli agenti atmosferici. È resistente a oli, alcani e acidi (diluiti), ma non è resistente a molti solventi (polari) come alcoli, acidi organici e chetoni. Oltre ad una maggiore resistenza rispetto al vetro, altro possibile materiale per la realizzazione dei suddetti micro-reattori, il

plexiglas offre un maggiore coefficiente di trasparenza: il vetro, infatti, presenta un coefficiente di trasparenza che va da 0.80 a 0.90, mentre il plexiglas un coefficiente di trasparenza di circa 0.93 [f]. Questa proprietà rende quest'ultimo adatto allo scopo delle analisi oggetto di questa tesi, poiché consente la visualizzazione dell'interno del canale. In questo modo si possono ottenere informazioni qualitative e quantitative sui fenomeni di precipitazione lungo il canale di miscelazione (canale verticale del T-mixer).

Sono stati realizzati due micro-reattori con geometria a T e sezione circolare. Quello in Fig. 3.a è costituito da due canali con diametro pari a 3 mm: dai due canali orizzontali si ha l'ingresso delle soluzioni reagenti, uno per la *brine* artificiale e l'altro per la soluzione alcalina; il canale verticale è quello di miscelazione. Entrambe le soluzioni fluiscono all'interno dei canali orizzontali fino a scontrarsi nella regione di *impingement* (da qui il nome a questa tipologia di mixer/reattori). La lunghezza di entrambi i canali, orizzontale e verticale, è di 60 mm. Il canale orizzontale è diviso in due parti uguali e pari a 10 volte il diametro, cioè di 30 mm. Il collegamento al circuito idraulico avviene attraverso due raccordi filettati da 4 mm, ben visibili ai lati del T-mixer. In Fig. 3.b viene mostrato, invece, la stessa tipologia di reattore con un diametro di 2 mm e canali di lunghezza pari a 20 volte il diametro.

Il primo micro-reattore descritto è stato utilizzato per lo studio del fenomeno di precipitazione tramite la tecnica sperimentale di analisi delle immagini, sviluppata nell'ambito di questo lavoro di tesi. Invece, il micro-reattore a diametro inferiore è stato sfruttato nella seconda campagna sperimentale di caratterizzazione granulometrica dei cristalli di idrossido di magnesio, poiché permette di raggiungere tempi di miscelamento estremamente bassi (fino a  $\sim 1$  ms).



**Figura 4.3**, I micro-reattori appartenenti alla famiglia degli *impinging jet reactor* con geometria a T (T-IJR); a sinistra il T-mixer con diametro interno di 3 mm (a); a destra il T-mixer con diametro interno di 2 mm (b).

Come ampiamente spiegato nel paragrafo 2.3.3.4, il T-IJR è stato scelto per migliorare la miscelazione dei reagenti, abbassando i tempi di miscelamento, e

raggiungere così una distribuzione uniforme della sovrasaturazione nella zona di *impingement*.

### 4.1.2 Pompe volumetriche ad ingranaggi

La movimentazione del fluido è consentita da due pompe ad ingranaggi della Fluid-o-tech (Magnet drive gear pump-motor units FG200/FG300 series), mostrata in Fig. 4.4.

La serie Fluid-o-Tech® FG presenta un motore di avviamento a corrente continua di 24V, senza spazzole e una configurazione senza rotore con un'elevata precisione. Le due pompe sono costituite da due ingranaggi che ruotano all'interno della scocca, realizzata in acciaio AISI 316L. Gli spazi tra i denti degli ingranaggi intrappolano il fluido e lo spingono perifericamente verso l'esterno [8].

È bene precisare che, nonostante da catalogo venga garantita una portata costante nel tempo e una pulsazione lineare della pompa, in fase di taratura sono state osservate variazioni di portata inaspettate. Queste variazioni, nelle condizioni peggiori ovvero di massima portata erogata, sono state quantificate in un errore percentuale in termini di millilitri [mL] erogati inferiore al 5%. Per questo motivo per successive analisi si consiglia un sistema di alimentazione, che consenta una precisione maggiore. Questa si potrebbe ottenere con delle pompe a siringa, nonostante il limitato intervallo di operabilità dovuto alle basse portate consentite, o un sistema di alimentazione a stramazzo con volumi di reagenti controllati.

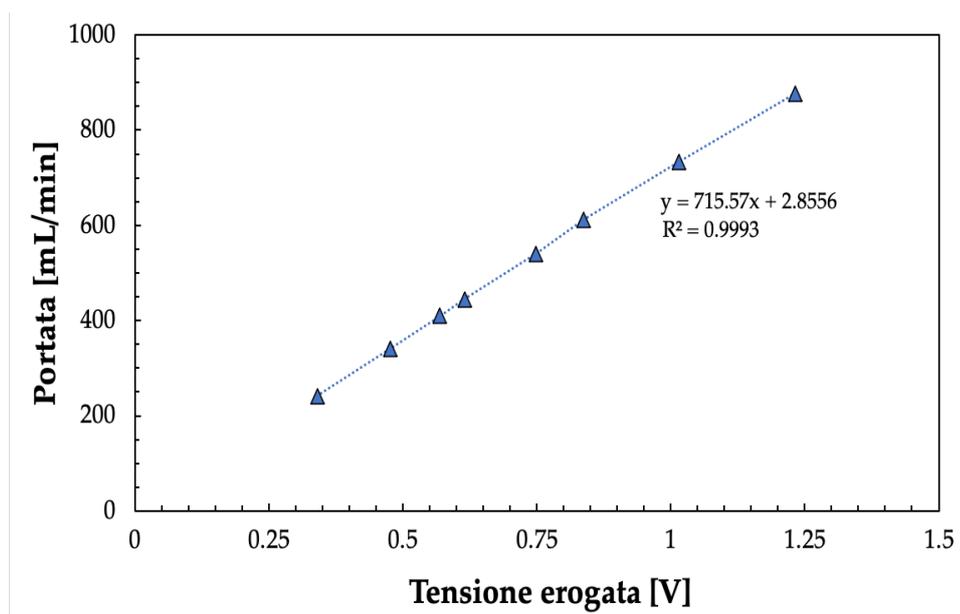


**Figura 4.4.** Pompe ad ingranaggi Fluid-o-tech (Magnet drive gear pump-motor units FG200/FG300 series).

Ciascuna pompa presenta come ambiente di aspirazione una beuta in vetro contenente le soluzioni di reagenti. Le due soluzioni vengono alimentate nel micro-reattore, tramite un circuito idraulico costituito da tubi in polietilene (PE)

di diametro interno pari a 6mm (diametro esterno 8 mm). Interposto tra il tubo di uscita della pompa ed il reattore, sono stati posizionati dei manometri ad acqua di cui si parlerà nel paragrafo 4.1.3.

Per regolare la portata è stata eseguita una taratura delle pompe. È stato fissato un tempo di prelievo standard dall'uscita del canale di miscelazione di 1 minuto. Un cilindro graduato è stato utilizzato per raccogliere il volume di liquido. Leggendo, di volta in volta, il volume finale di liquido raccolto nel cilindro graduato dopo 1 minuto, è possibile ottenere il valore di portata erogata dalle pompe. Questa tipologia di pompa ad ingranaggi funziona tramite un'alimentazione elettrica in corrente continua (paragrafo 4.1.5). Per la taratura, sono state effettuate 8 prove alle tensioni prescelte. Ad ogni prova è stato trovato un valore di portata. Il valore di tensione minimo studiato è pari a 0.3 V, ovvero quello per il quale si ha l'avviamento delle pompe. Queste pompe sono in grado di coprire un intervallo di tensione da 0.3 a 5 V. La Fig. 4.5 mostra la retta di calibrazione.



*Figura 4.5, Curva di calibrazione: grafico della portata erogata in funzione della tensione di alimentazione per la calibrazione delle pompe.*

Dopo aver determinato la curva di calibrazione della portata, è stata eseguita una regressione lineare considerando l'intero range di tensioni al fine di determinare una correlazione lineare tra portata e tensione.

L'asse orizzontale del grafico mostra la tensione di alimentazione espressa in volt, mentre quello verticale mostra la portata espressa in [ml/min]. Il fitting dei dati presenta un coefficiente di determinazione ( $R^2$ ) pari a 0,9993.

In Tab. 4.1 si mostrano i valori di velocità nel canale di miscelazione investigati:

Tabella 4.1, Riassunto delle prove condotte per la calibrazione delle pompe ad ingranaggi.

N° prova	Velocità canale di miscelamento [m/s]	Numero di Reynolds
1	0.6	1711
2	0.8	2414
3	1.0	2900
4	1.0	3148
5	1.3	3820
6	1.4	4327
7	1.7	5187
8	2.1	6201

### 4.1.3 Manometro ad acqua

La caratterizzazione idraulica dei due circuiti di alimentazione del T-mixer è stata eseguita studiando la variazione delle perdite di carico nei canali, al variare della portata in ingresso.

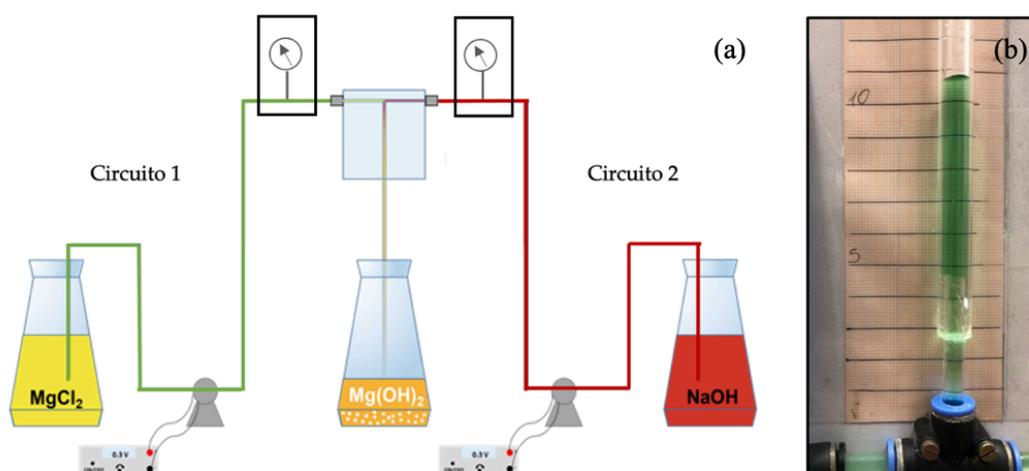


Figura 4.6, Schema semplificato del set-up sperimentale. A sinistra è evidenziato il posizionamento dei manometri ad acqua nel circuito idraulico (a); a destra una immagine del manometro ad acqua (b).

I due circuiti idraulici, rappresentati nello schema in Fig. 4.6, sono stati realizzati secondo uno schema simmetrico e congruo: infatti presentano la stessa lunghezza complessiva (uguali perdite di carico distribuite) e lo stesso posizionamento dei raccordi e delle pompe (uguali perdite di carico concentrate).

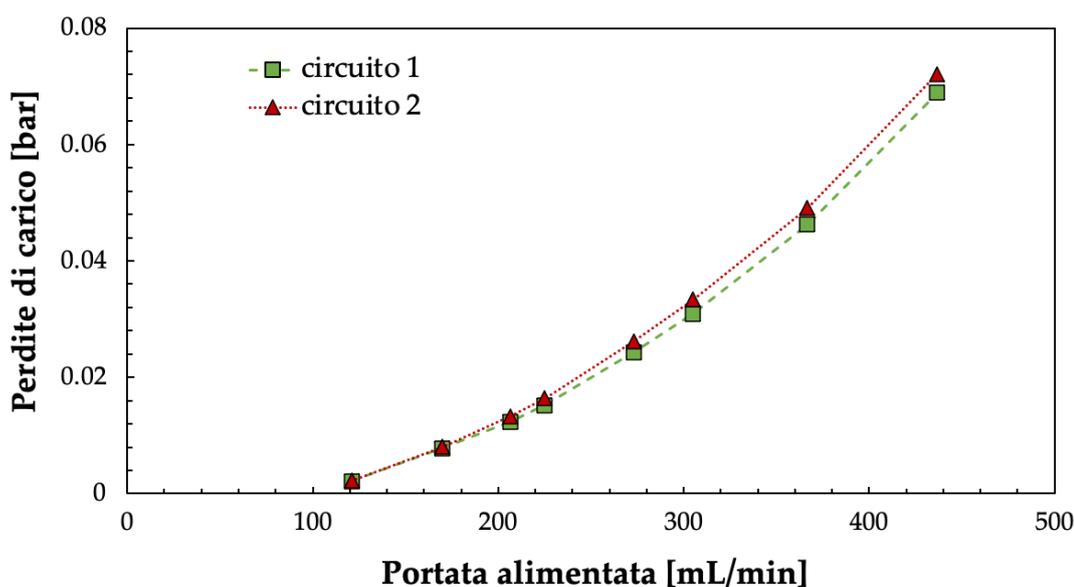
Le perdite di carico sono state misurate tramite due manometri ad acqua opportunamente realizzati. Il tubo manometrico è posizionato perpendicolarmente alla direzione secondo la quale scorre il fluido, inoltre presenta un'estremità aperta all'atmosfera, mentre l'altra è collegata direttamente con l'ambiente di misura. Un dettaglio del manometro è raffigurato in Fig. 4.6.

L'altezza  $H$  della colonna che il fluido raggiunge in tale tubo graduato è proporzionale al valore della pressione statica del fluido in quel punto, ovvero:

$$H = \frac{|P_a - P_0|}{\rho g} \quad (4.1)$$

In cui  $P_a - P_0$  è la differenza tra la pressione ad una estremità del tubo ( $P_a$ ) e la pressione atmosferica ( $P_0$ ),  $\rho$  è la densità del fluido manometrico (acqua in questo caso) e  $g$  è la costante di accelerazione di gravità.

In Fig. 4.7 si riporta la caratterizzazione idraulica ottenuta, sulla base degli 8 punti sperimentali precedentemente descritti.



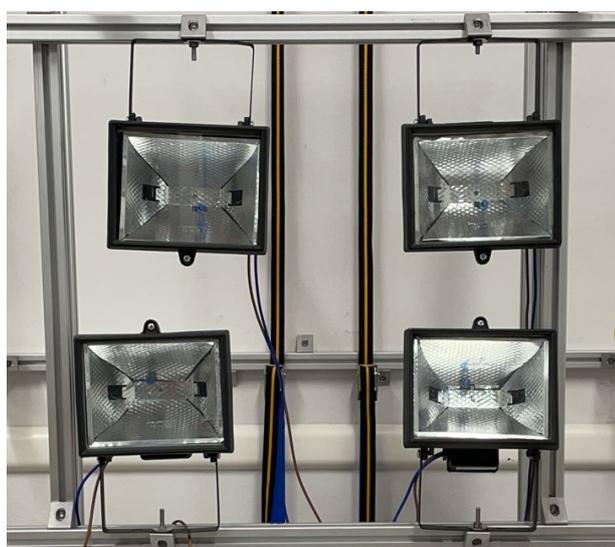
*Figura 4.7, Perdite di carico dei due circuiti idraulici in funzione della portata alimentata dalle pompe ad ingranaggi.*

In ordinata troviamo le perdite di carico misurate in bar, mentre in ascissa la portata alimentata al micro-reattore da una singola pompa. Si può, dunque, affermare che i due circuiti idraulici presentano circa le stesse perdite di carico, con un errore percentuale massimo inferiore a 4%, rispetto alla media.

### 4.1.4 Sistema di illuminazione

Il set-up sperimentale è stato posizionato in una camera oscura, in cui, durante le prove sperimentali, la luce è fornita unicamente dal sistema di illuminazione. Il sistema di illuminazione (Fig. 4.8) è composto da 4 fari a luce alogena opportunamente fissati, in modo tale da garantire la riproducibilità nel tempo delle campagne sperimentali. La lampadina alogena è una particolare lampada ad incandescenza, che, oltre al tipico gas inerte presente nelle altre lampadine, presenta anche il gas di un elemento alogeno, di norma lo iodio. Questo fa sì che la lampadina alogena (ed in particolare il filamento di tungsteno attraverso il quale circola la corrente elettrica) possa raggiungere temperature elevate (3000 K). Poiché la luce emessa dalle lampadine alogene è prossima al bianco, viene definita neutra nella scala di gradazione del colore. Questa tipologia di lampadina è stata, inoltre, scelta poiché presenta un Indice di Resa Cromatica (IRC) tra i più elevati e pari a 100, dove con IRC si indica la misura di quanto una sorgente luminosa sia in grado di far apparire naturali i colori degli oggetti che illumina [k].

È comunque possibile, all'occorrenza, produrre uno spostamento verticale, orizzontale ed una rotazione intorno all'asse del faro. Sono state studiate due possibili configurazioni del sistema di illuminazione: l'illuminazione diretta, in cui i fari sono posizionati davanti al micro-reattore (dallo stesso lato della macchina fotografica), e la retroilluminazione, in cui i fari sono posizionati alle spalle del micro-reattore (il micro-reattore è interposto tra lo strumento di cattura delle immagini e il sistema di illuminazione). Quest'ultima è stata scelta come configurazione definitiva del set-up sperimentale, in quanto è stato osservato produrre le condizioni ottimali di illuminazione; informazioni aggiuntive al riguardo verranno fornite in seguito. Si è inoltre scelto di alimentare i fari con i generatori di corrente, i quali, fornendo una tensione di alimentazione costante, garantiscono una potenza luminosa uniforme. Anche questo, inoltre, garantisce la riproducibilità nel tempo delle prove sperimentali e permette il confronto dei dati nel post-processing.



*Figura 4.8, Sistema di retro-illuminazione: quattro fari a luce alogena.*

### 4.1.5 Sistema di alimentazione

Un alimentatore (Fig. 4.9) è un dispositivo elettrico che fornisce energia elettrica ad un elemento detto carico elettrico. La funzione primaria di un alimentatore è quella di convertire la corrente elettrica da corrente alternata a corrente continua, adatta ad alimentare il carico. In questo caso specifico, il sistema di alimentazione è stato utilizzato per fornire energia elettrica alle pompe volumetriche ed al sistema di illuminazione. Una tensione di alimentazione variabile è stata utilizzata per modulare la velocità delle pompe ad ingranaggi e quindi regolare la portata alimentata al micro-reattore; il sistema di illuminazione è stato, invece, alimentato a tensione costante.



*Figura 4.9, Sistema di alimentazione delle pompe ad ingranaggi e dei fari..*

### 4.1.6 Strumento di cattura delle immagini (fotocamera digitale)

L'acquisizione di dati colorimetrici, inerenti ai fenomeni coinvolti nel processo di precipitazione, è realizzata tramite l'ausilio di una macchina fotografica compatta, la Sony RX100 VII – AF in Fig. 4.10.



*Figura 4.10, Strumento di. Catturale delle immagini: Sony RX100 VII – AF.*

Le caratteristiche principali di questo strumento sono la cattura di immagini a 20 Mpixel e la possibilità di scatti continui a 20 fps (frame per second). La macchina fotografica è posizionata su un cavalletto di fronte al micro-reattore. Anche in questo caso, come per il sistema di illuminazione, è stata fissata una posizione per garantire la riproducibilità nel tempo delle prove sperimentali. Inoltre, i parametri impostati della macchina fotografica sono stati ottimizzati e mantenuti costanti durante ogni campagna sperimentale. Nella Tab. 4.2 sono riportati questi parametri:

*Tabella 4.2, Data settings della macchina fotografica.*

<b>Impostazioni della fotocamera</b>	
Lunghezza focale [mm]	24
Sensibilità ISO	200
Tempo di esposizione [s]	1/2000
Rapporto focale	f/2.8
fps (frame per second)	20

Una breve descrizione dei parametri sopra citati e le motivazioni dietro la loro scelta vengono descritti in Tab. 4.3 [h]:

*Tabella 4.3, Principali parametri di impostazione della macchina fotografica [h].*

<b>Parametro</b>	<b>Descrizione</b>	<b>Motivazione</b>
Lunghezza focale	È la distanza tra il centro ottico dell'obiettivo e il piano di messa a fuoco (cioè il sensore). È una caratteristica intrinseca dell'obiettivo in questione e viene misurato in millimetri.	È stata scelta la minima possibile per avere un maggiore angolo di campo ed evitare errori di misura digitali.
Sensibilità ISO	Indica la quantità di luce che il sensore della macchina fotografica è in grado di assorbire in un certo tempo.	Lavorare con ISO bassi garantisce una qualità dell'immagine elevata, riducendo il "rumore digitale". Questo va a discapito della luminosità dell'immagine, che però è compensata dal sistema di illuminazione.

Tempo di esposizione	Definisce per quanto tempo la luce colpisce il sensore della fotocamera.	In questo caso il discriminante è il movimento del soggetto: si vuole congelare singoli momenti per ricostruire la storia turbolenta del fluido. Per questo motivo sono stati scelti tempi di esposizione molto bassi, anche se l'immagine risulterà sottoesposta (cioè buia).
Rapporto focale	Indica il rapporto tra la lunghezza focale e il diametro di apertura del diaframma, ovvero il foro da cui passa la luce.	Compensa il basso valore di sensibilità ISO e del tempo di esposizione, garantendo un'immagine luminosa.
Fps	Indica il numero di immagini che la fotocamera cattura per unità di tempo.	Siamo nel limite della macchina, che comunque ci permette di osservare sequenze del fenomeno di precipitazione (o miscelazione) nell'ordine dei 50 millisecondi.

## 4.2 L'indicatore di pH

Per osservare l'evoluzione del processo di precipitazione all'interno del canale di miscelazione si è scelto di sfruttare il comportamento di un indicatore di pH, che cambia colore al variare del valore del pH. È un composto chimico alocromico, che viene aggiunto, in piccole quantità, ad una soluzione in modo che il suo pH (acido o basico) possa essere determinato visivamente.

Ricordando che per la reazione di nostro interesse il pH in condizioni di equilibrio è 10.4, per apprezzare la variazione del colore all'interno del canale di miscelazione è stato utilizzato come indicatore di pH il sale sodico giallo Alizarina R. L'intervallo di transizione di questo indicatore di pH è da pH 10.1 (giallo) a pH 12 (rosso), come è possibile vedere nella Fig. 4.11 [i].

L'indicatore di pH è stato preparato seguendo i passaggi descritti nel paragrafo successivo e, successivamente, 0.15 mL (approssimativamente 3 gocce) di indicatore sono stati aggiunti alle soluzioni di reagenti prima di eseguire le prove sperimentali.

Pertanto, la soluzione alcalina (NaOH) appare rossa (pH = 12-12.5) mentre la salamoia artificiale (MgCl<sub>2</sub>) appare gialla (pH = 6.5-7). All'interno del reattore, quando le due soluzioni si incontrano, si verifica una variazione di colore dovuta al consumo di ioni ossidrilici che provoca una diminuzione del valore di pH.

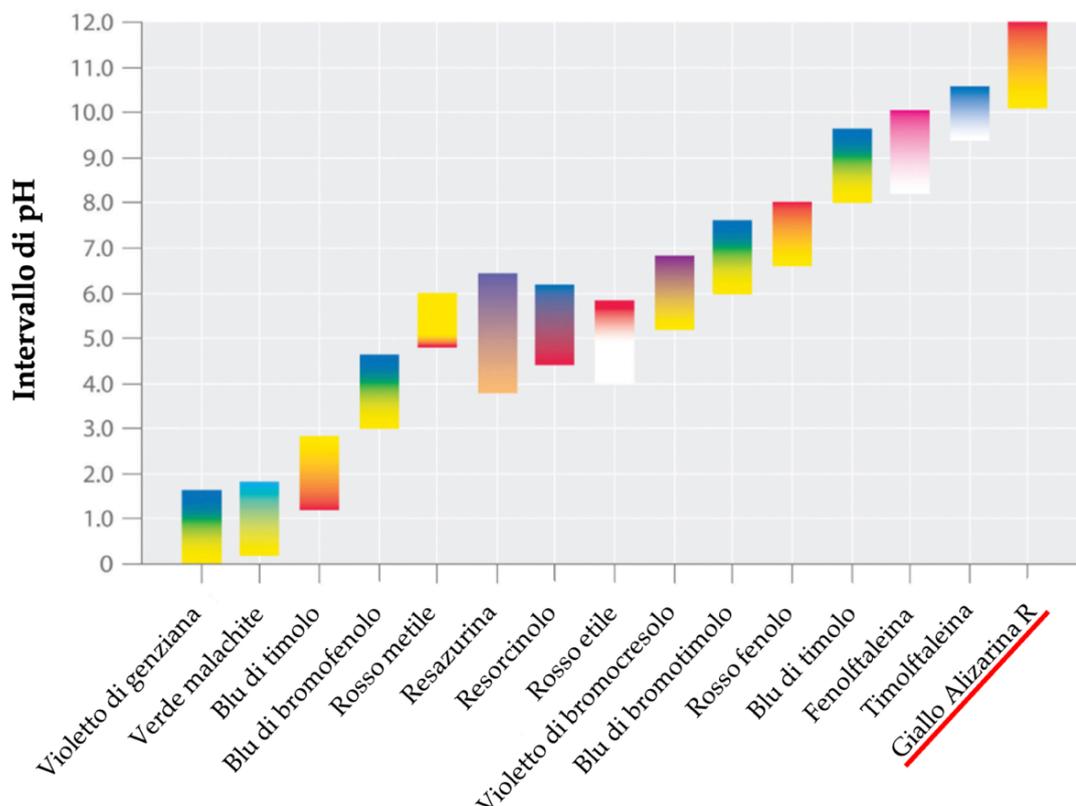


Figura 4.11, Fig. 11, Intervallo di viraggio di tipici indicatori di pH [i].

### 4.2.1 Preparazione dell'indicatore di pH

Il giallo Alizarina R è un sale sodico, utilizzato come indicatore di pH (Fig. 4.12). A temperatura ambiente si presenta come un solido giallo-arancione incolore.

La soluzione di giallo alizarina R è stata preparata in laboratorio con una concentrazione dello 0.1% in peso. Il sale contenuto nel recipiente è stato pesato con una bilancia analitica. Successivamente, il sale è stato aggiunto ad un opportuno volume di acqua ultrapura (UP) (ottenuta grazie ad un sistema di rimozione totale dei sali, con conducibilità elettrica di circa 1  $\mu$ S) all'interno di un matraccio. Un'ancora magnetica viene introdotta all'interno del matraccio, posizionato su un agitatore magnetico. Quest'ultimo genera un campo magnetico che permette all'ancora di ruotare, generando l'agitazione della soluzione. Il

contenuto del matraccio viene mantenuto in agitazione per circa 30 min a 200 rpm, fino alla completa omogeneizzazione della soluzione.



Figura 4.12, Indicatore di pH, sale sodico giallo Alizarina R.

### 4.3 Preparazione delle soluzioni dei reagenti

Le campagne sperimentali per lo studio dei fenomeni di precipitazione dell'idrossido di magnesio hanno richiesto la preparazione di due soluzioni: una soluzione alcalina di idrossido di magnesio (NaOH) e una soluzione di cloruro di magnesio (MgCl<sub>2</sub>). Quest'ultima rappresenta una salamoia artificiale, nella quale è disciolto unicamente un sale di magnesio. In questo modo si semplifica lo studio dei fenomeni coinvolti: una salamoia reale, infatti, può essere vista come una soluzione multi-ionica comprendente sodio, potassio, magnesio, litio e altri elementi presenti in tracce (Cesio, rubidio, cobalto, gallio). Durante le campagne sperimentali sono state preparate soluzioni a diversa concentrazione, dal millimolare (mM) al molare (M), a seconda della prova da condurre.

Lo sviluppo della tecnica di analisi delle immagini, che verrà descritta in seguito, ha reso necessario anche la preparazione di soluzioni di acido cloridrico (HCl). La convalida della tecnica sperimentale è stata infatti eseguita attraverso lo studio di reazioni di neutralizzazione.

Le soluzioni di MgCl<sub>2</sub> e NaOH sono state preparate dissolvendo una quantità nota di pellets di cloruro di magnesio esaidrato (Sigma-Aldrich, tit. 99-101 %) e di idrossido di sodio (Honeywell Fluka™, tit. 98-100.5 %) in acqua ultrapura. Anche in questo caso le pesate sono state eseguite con una bilancia analitica.

Le soluzioni di acido cloridrico invece sono state preparate per diluizione da una soluzione fumante di HCl al 37% (EMSURE®).

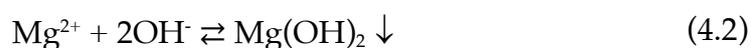
Le concentrazioni di MgCl<sub>2</sub> sono state verificate mediante la cromatografia ionica (Metrohm 882 compact IC plus), mentre le concentrazioni di NaOH e HCl sono state misurate mediante opportuna titolazione. Tutte le soluzioni sono state preparate con un errore nella concentrazione target inferiore al 3% rispetto ai valori desiderati.

## 4.4 La tecnica sperimentale di analisi delle immagini

Uno degli obiettivi di questo lavoro di tesi è stato quello di sviluppare una tecnica sperimentale che consenta di ottenere informazioni quantitative circa i fenomeni di precipitazione dell'idrossido di magnesio. La tecnica sviluppata consiste in una visualizzazione dettagliata di ciò che avviene nel canale verticale del T-mixer. Questo è possibile attraverso la cattura in rapida sequenza di immagini dei fenomeni coinvolti. La visualizzazione è consentita dall'utilizzo del giallo Alizarina R, come indicatore di pH. Per ciascuna campagna di prove sono state scelte condizioni operative:

- ❖ Concentrazione dei reagenti;
- ❖ Portata in ingresso al micro-reattore;
- ❖ Numero di immagini per set di prova.

Queste condizioni operative, unitamente ai parametri ottimizzati, precedentemente citati, hanno permesso lo studio del processo di cristallizzazione reattiva. Come precedentemente descritto si è voluto analizzare il fenomeno in un contesto di miscelazione dei reagenti estremamente veloce, tale da rendere trascurabili gli effetti della miscelazione sulla reazione di precipitazione espressa dalla Eq. (4.2):

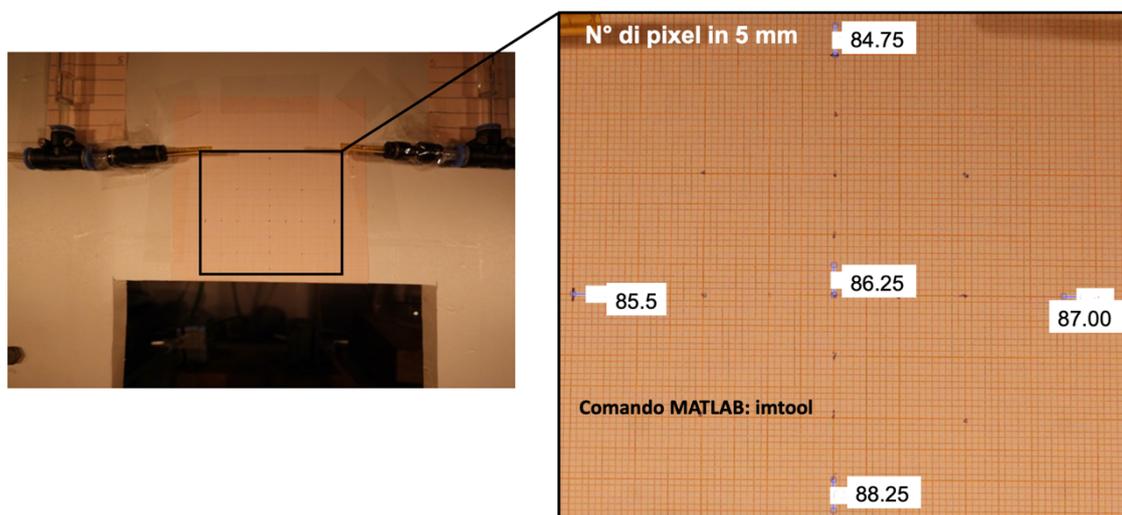


Tutte le immagini raccolte sono state elaborate utilizzando il Matlab® Image Processing Toolbox®.

Prima di procedere con la descrizione della tecnica di analisi delle immagini è bene fornire alcune informazioni aggiuntive utili alla comprensione di ciò che si intende proporre.

Il punto di partenza è che ogni immagine digitale, per intenderci quella che noi realizziamo quando scattiamo una fotografia con una macchina digitale e che successivamente visualizziamo su uno schermo, si può considerare come un mosaico formato da piccole tessere. Queste tessere sono chiamate pixel e rappresentano l'unità minima convenzionale di un'immagine digitale. I pixel, disposti in modo da comporre una griglia fissa rettangolare, per la loro dimensione e densità appaiono come un ente indivisibile unico, l'immagine [53]. Una loro visualizzazione è possibile eseguendo uno zoom opportuno dell'immagine. La dicitura "megapixel" che ci troviamo frequentemente ad utilizzare nella vita quotidiana come indice della bontà di una foto digitale, altro non è che il numero di questi "elementini" all'interno di una immagine. Tornando al nostro caso, la fotocamera utilizzata riesce a catturare immagini che contengono circa 20 milioni di pixel. Per avere maggiore dimestichezza con il pixel è stata eseguita una prova preliminare che ha consentito di visualizzare e "calcolare" la dimensione reale di un pixel. Dalla prova, che consiste nell'acquisizione di una immagine di un foglio di carta millimetrata, è emerso che, a set-up fissato, la dimensione di un lato del pixel è di circa 58 micrometri. Questa misura è stata eseguita attraverso il Matlab® Image Processing Toolbox®,

in particolare con il comando “imtool”, che restituisce il numero di pixel riferiti ad una distanza arbitraria. Una rappresentazione di quanto fatto è fornita nella seguente immagine (Fig. 4.13), in cui si è eseguito uno scatto fotografico del set-up sperimentale, previo posizionamento di un foglio di carta millimetrata, necessario per la misura.



*Figura 4.13, Misurazione del numero di pixel su una lunghezza di 5 mm.*

Una volta definito il modo in cui un’immagine digitale prende forma, è importante definire il ruolo che il colore di un’immagine ha in questo contesto. In particolare, noi siamo interessati ai colori presenti nel canale di miscelazione del T-mixer, ovvero la zona in cui avvengono i fenomeni di miscelazione e precipitazione. Questo perché è proprio il colore, o meglio il cambiamento di colore, a fornire le informazioni fisiche circa il processo di precipitazione, ma di questo se ne parlerà nel seguito.

A questo punto, è necessario spiegare come viene “costruito” digitalmente il colore. La fotografia digitale cattura informazioni dal mondo reale e, per trasferirle su un supporto digitale, le trasforma in numeri. Per poterlo fare occorre un modello matematico di riferimento, che in questo ambito prende il nome di modello di colore. Questi sono modelli matematici astratti che permettono di rappresentare i colori in forma numerica. Il modello implementato dall’Image Processing Toolbox® di Matlab è il modello RGB. Questo modello di colori è di tipo additivo e si basa su tre colori primari: il rosso, il verde e il blu, da cui appunto l’acronimo inglese RGB (**R**ed-**G**reen-**B**lue).

Una volta che le immagini digitali sono state importate nel software, quest’ultimo associa ad ogni pixel di una immagine tre valori, rispettivamente uno per il rosso, uno per il verde e uno per il blu, in una scala di valori da 0 a 255. La terna di valori associati al pixel fa parte dell’insieme tridimensionale di tutte le possibili combinazioni all’interno dello spazio colore, che possiamo immaginare come un cubo allineato agli assi cartesiani di uno spazio tridimensionale, all’interno del quale sono contenute tutte le possibili sfumature di colore (vedi Fig 4.14.a [j]). Con questa rappresentazione ogni tonalità possibile ha una sua posizione

univoca, identificabile dalle tre coordinate spaziali, cioè dai valori che il punto considerato assume sull'asse delle X, delle Y e delle Z.

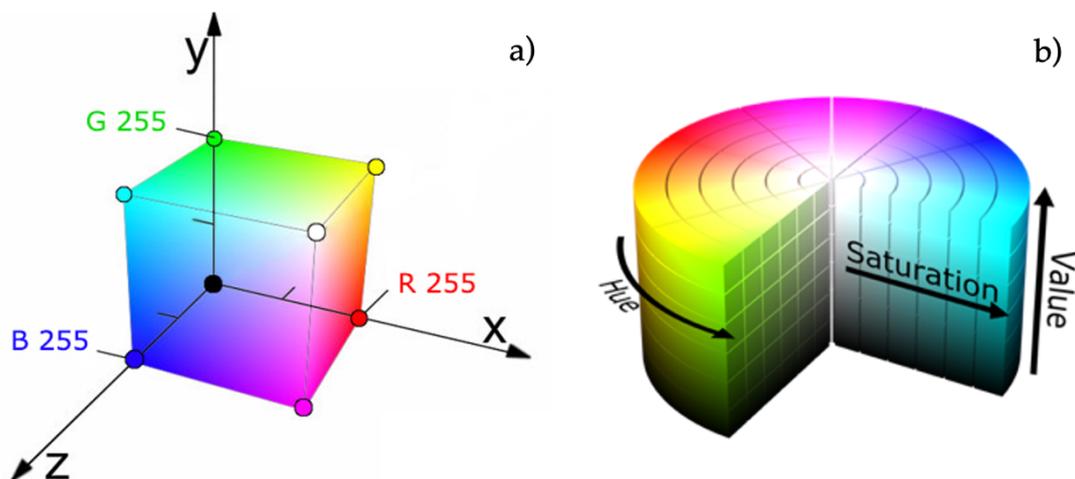


Figura 4.14, Spazio tridimensionale dei colori Red-Green-Blue (a) e spazio tridimensionale dei colori Hue-Saturation-Value (b).

Viene da sé che la rappresentazione numerica di un'immagine è caratterizzata dalla generazione di 3 matrici (una per ciascun colore principale), aventi le stesse dimensioni dell'immagine, in termini di pixel. Di seguito viene riportata un'immagine chiarificatrice (Fig. 4.15):



Figura 4.15, Rappresentazione schematica del processo di trasposizione di un set di immagini contenenti ciascuna "n x m" pixel, in forma numerica con 3N matrici del colore.

La combinazione delle matrici RGB dà il colore reale di un oggetto. Il passaggio successivo è quello di convertire le immagini dallo spazio colore RGB allo spazio colore HSV. Questo è l'acronimo delle parole inglesi Hue, Saturation e Value

ovvero, rispettivamente tonalità del colore, saturazione e luminosità. Ancora una volta si ottengono tre matrici che portano 3 diverse informazioni, con una scala di valori uguale alla precedente. Di seguito, in Tab. 4.4, vengono riportate le equazioni necessarie al passaggio da uno spazio colore all'altro e un dettaglio dello spazio colore HSV.

**Tabella 4.4**, Metodo di conversione numerica per il passaggio dallo spazio dei colori RGB allo spazio HSV.

<b>Formule di conversione RGB-HSV</b>		
$R' = R/255$	$B' = B/255$	$C_{\min} = \min(R', G', B')$
$G' = G/255$	$C_{\max} = \max(R', G', B')$	$\Delta = C_{\max} - C_{\min}$
<b>Calcolo dello Hue</b>		
$H = \begin{cases} 0^\circ & \Delta = 0 \\ 60^\circ \times \left(\frac{G' - B'}{\Delta}\right) & C_{\max} = R' \\ 60^\circ \times \left(\frac{B' - R'}{\Delta} + 2\right) & C_{\max} = G' \\ 60^\circ \times \left(\frac{R' - G'}{\Delta} + 4\right) & C_{\max} = B' \end{cases}$		
<b>Calcolo della Saturation</b>		
$S = \begin{cases} 0 & C_{\max} = 0 \\ \frac{\Delta}{C_{\max}} & C_{\max} \neq 0 \end{cases}$		
<b>Calcolo del Value</b>		
$V = C_{\max}$		

La trasformazione permette di identificare la tonalità di un oggetto, che può essere univocamente correlata ai colori rilevati ad ogni pixel dalla telecamera, separando così le informazioni legate alla saturazione e alla luminosità di un'immagine.

Per arrivare alla definizione della tecnica di analisi delle immagini, è necessaria una relazione tra la componente tonalità (H) dello spazio HSV e il corrispondente valore di concentrazione/pH, per valutare quantitativamente la variazione di concentrazione degli ioni ossidrilici (e quindi il pH) nel canale di miscelazione durante la precipitazione. Queste informazioni provengono da un'opportuna calibrazione dell'indicatore di pH e se ne parlerà nel paragrafo 4.4.2.

Una volta eseguita la calibrazione dell'indicatore di pH, l'output del codice saranno le mappe di concentrazione desiderate.

### 4.4.1 Riproducibilità delle condizioni operative

Il primo passo nello sviluppo della procedura sperimentale di analisi delle immagini è stato quello di verificare la riproducibilità nel tempo delle condizioni operative. Si è osservato che anche piccole variazioni di quest'ultime influenzano significativamente i risultati. Per questo motivo si è reso necessario, in primo luogo, il fissaggio di tutti i componenti del set-up sperimentale e successivamente una verifica dei risultati.

Affinché i risultati delle campagne sperimentali siano confrontabili tra i vari set di prova, infatti, occorre un immutato posizionamento dei componenti del set-up sperimentale, un opportuno settaggio della macchina fotografica e soprattutto condizioni luminose costanti nel tempo. Quest'ultimo parametro è quello che influenza maggiormente le immagini e la loro riproducibilità nel tempo, nonostante il passaggio allo spazio dei colori HSV aiuti la scomposizione del colore puro, dal resto dei parametri in gioco (saturazione e luminosità).

Il metodo di verifica della riproducibilità utilizzato in questo caso è stata la realizzazione di istogrammi del valore medio dello Hue, prendendo in considerazione 2 set da 14 fotografie ciascuno. Questa analisi consente di visualizzare il numero di pixel di un'immagine che presentano lo stesso valore di Hue. Ogni elemento delle 14 matrici dello Hue è stato mediato per ciascun set, ottenendo due matrici medie. A questo punto è stato realizzato l'istogramma dei due set. In linea teorica una sovrapposizione degli istogrammi è indice di una buona riproducibilità delle condizioni operative.

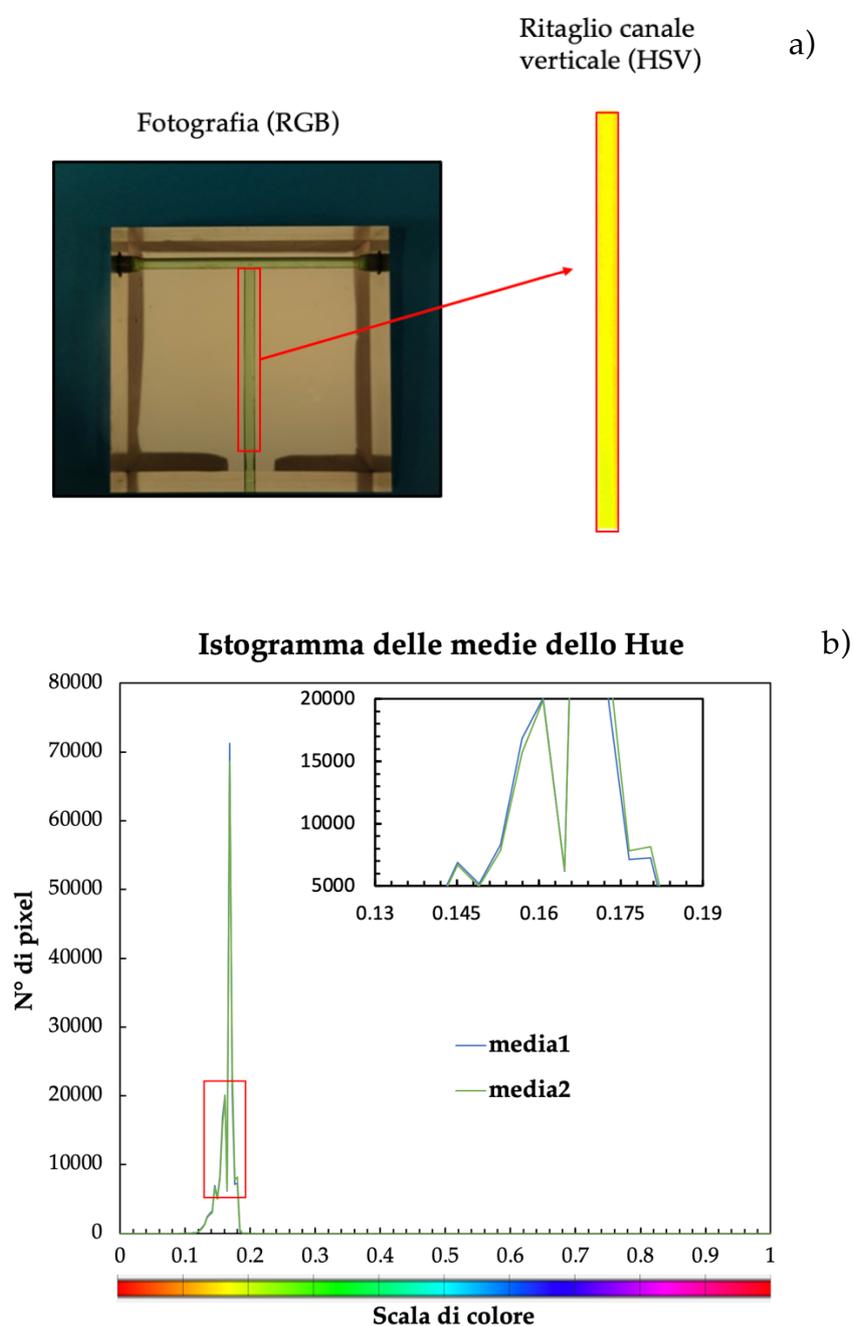
Le prove sono state eseguite erogando acqua contenente 1 g di colorante alimentare al micro-reattore; a questo punto il set di immagini è stato acquisito e successivamente analizzato al computer.

Di seguito si propone una tabella che riassume le condizioni di prova:

*Tabella 4.5, Condizioni operative per lo studio della riproducibilità temporale delle prove sperimentali.*

<b>Condizioni operative</b>	
N° set di prove	2
N° di foto per set	14
Lunghezza focale [mm]	24
Sensibilità ISO	200
Tempo di esposizione [s]	1/2000
Rapporto focale	f/2.8
fps (frame per second)	20

In particolare, l'analisi si è concentrata sulla zona del canale di miscelazione. Si è quindi eseguito un opportuno ritaglio della zona di interesse, generando così l'istogramma riportato in Fig. 4.16.a:



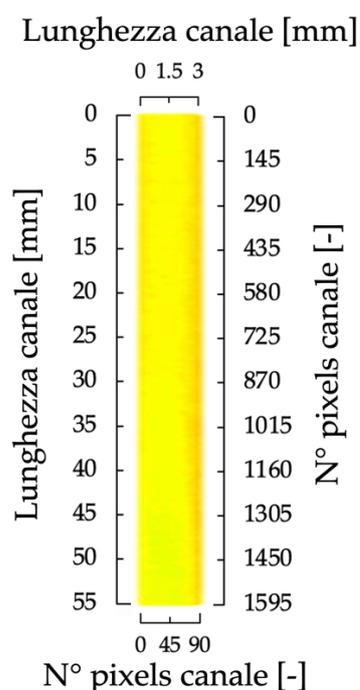
**Figura 4.16**, Fotografia in formato RGB del T-mixer e ritaglio del canale di miscelazione trasporto in formato HSV, in alto (a); Istogramma delle medie dello Hue, in basso (b).

In Fig. 4.16.b, sulle ascisse viene riportata una scala di colore normalizzata rispetto al valore massimo di Hue possibile, ovvero 255.

Come si può notare in Fig. 14.b, si ha una quasi perfetta sovrapposizione dei due istogrammi riferiti ai due set di prova. È possibile comunque obiettare che la presenza di uno stesso numero di pixel con un preciso valore di Hue, non implica il fatto che quei pixel con quel preciso di valore di Hue si trovino spazialmente

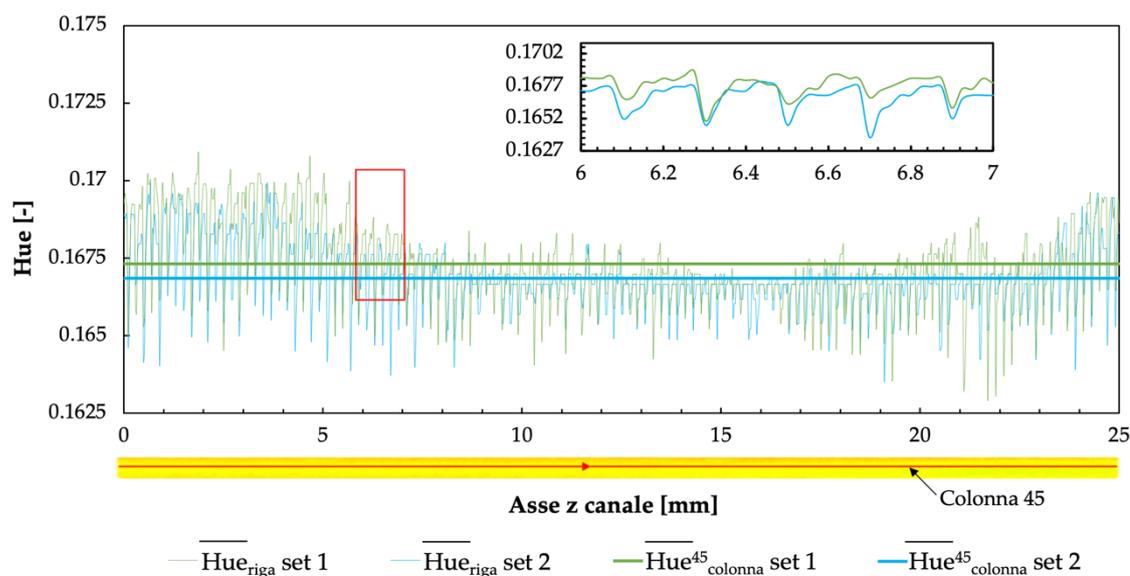
nella stessa posizione. Potrebbero infatti trovarsi dispersi randomicamente in tutta l'immagine.

Per questo motivo è stata affrontata anche una seconda analisi di verifica della riproducibilità temporale delle prove. Questa consiste nell'osservazione del comportamento dei valori di Hue lungo lo sviluppo assiale del canale di miscelazione, posizionando su quest'ultimo un asse z di riferimento. Ancora una volta, per ciascun set di immagini, la matrice media delle 14 foto è stata assunta come rappresentativa del campione. Considerando il ritaglio in Fig. 4.17, il cui reticolo in termini di pixel ha dimensioni 1595 x 90 (che corrispondono a 5.5 x 0.3 cm), ci si è posti sulla colonna di mezzzeria (la 45) e sono stati diagrammati i primi 798 (2.75 cm) valori di Hue lungo quest'ultima. Per una maggiore chiarezza espositiva si riporta in forma grafica quanto detto:



**Figura 4.17**, Ritaglio del canale di miscelazione in formato HSV. A sinistra viene mostrata la lunghezza verticale reale del canale in mm; a destra viene mostrata la lunghezza verticale del canale in termini del numero di pixel; in alto viene mostrata la lunghezza orizzontale reale del canale in mm; in basso viene mostrata la lunghezza orizzontale del canale in termini del numero di pixel.

Per semplicità grafica, in Fig. 4.18 il canale verticale è stato ruotato di 90°, la lunghezza del canale viene riportata di mm reali e vengono rappresentati solo i primi 2.5 cm di canale.



**Figura 4.18**, Andamento puntuale dello Hue lungo lo sviluppo assiale del canale di miscelazione. Confronto del dato puntuale dello Hue, mediato su 90 elementi di ciascuna riga, con il dato puntuale sulla mezzeria (colonna 45).

In questa Fig. 4.18, la nomenclatura “ $\overline{\text{Hue}}_{\text{riga}}$ ” indica il valore dello Hue mediato sull’intera riga (90 elementi), mentre la nomenclatura “ $\overline{\text{Hue}}^{45}_{\text{colonna}}$ ” indica il valore dello Hue rilevato nella mezzeria, ovvero la colonna 45.

Appare evidente che, al netto di discrepanze puntuali, l’andamento dello Hue è simile nei due set riportati. Inoltre, riferendoci ad un termine di discrepanza relativa, così definito:

$$d_{\text{set}} = \frac{|H_{\text{set1}} - H_{\text{set2}}|}{H_{\text{set1}}} \quad (4.3)$$

si osserva che il valore massimo registrato è pari al 3%. Acquisito il seguente risultato si è considerata verificata la riproducibilità necessaria al confronto dei dati sulla precipitazione, che si sarebbero ottenuti nel seguito.

#### 4.4.2 La calibrazione dell’indicatore di pH

Come detto precedentemente, per ottenere informazioni quantitative sul processo di precipitazione si è resa necessaria la derivazione di una curva di calibrazione del pH in funzione dello Hue. Questa calibrazione consente di associare ad un preciso valore di Hue, ottenuto a valle del processo di analisi di immagine, un valore di pH e quindi di concentrazione. In pratica, attraverso un’analisi visiva avanzata, perché fornita dal Image Processing Toolbox®, si

conosce il valore di concentrazione di una soluzione in base alla tonalità (Hue) di colore rilevato.

La calibrazione è avvenuta a partire dalla preparazione di 8 soluzioni a pH noto da pH 8.5 a pH 13. Si è scelto di analizzare questo intervallo tenendo in considerazione il range di viraggio dell'indicatore di pH. Nella Tab. 4.6 sono elencati i valori di pH scelti per la calibrazione:

*Tabella 4.6, soluzione a pH noto per la calibrazione dell'indicatore di pH.*

N° soluzione	Valore di pH
1	8.5
2	9.5
3	10
4	10.5
5	11
6	11.5
7	12
8	13

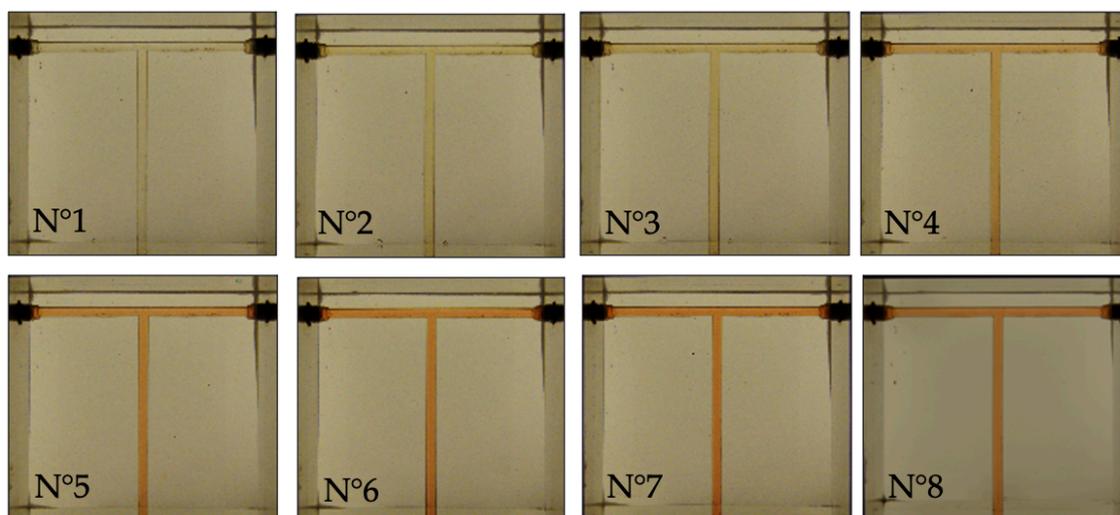
Nella Fig. 4.19 si vuole riportare un'immagine di come le soluzioni contenenti l'indicatore si presentano nella realtà:



*Figura 4.19, Immagine reale delle soluzioni a pH noto dopo l'aggiunta dell'indicatore di pH.*

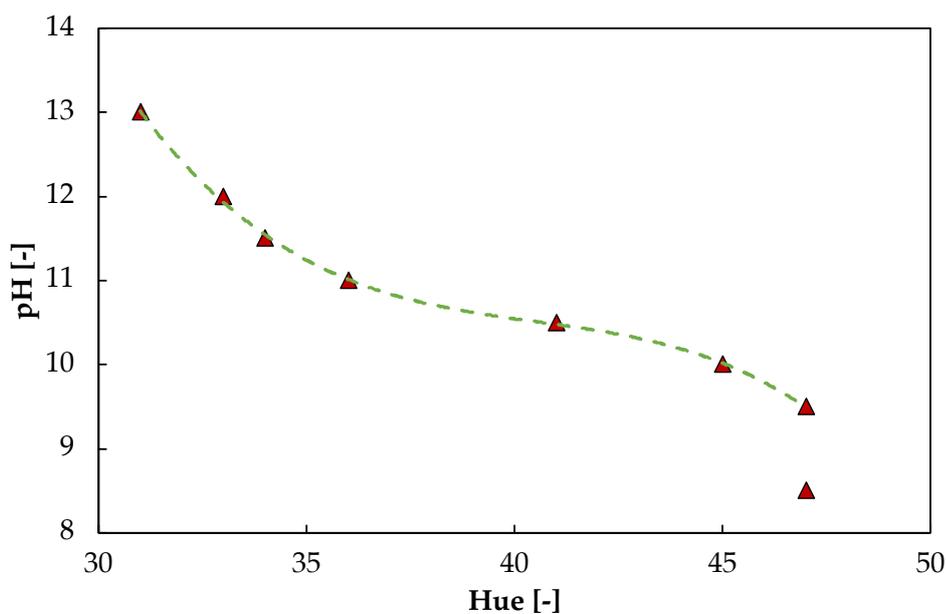
Il passaggio successivo è stato quello di alimentare ambo i lati del T-mixer con le soluzioni a pH noto. Di seguito si riporta in Fig. 4.20, 8 immagini di come il

T-mixer contenente le soluzioni si presentava durante la fase di calibrazione dell'indicatore di pH:



*Figura 4.20, Immagini del micro-reattore durante le fasi di calibrazione dell'indicatore di pH (la numerazione riportata riprende quella della Tab. 4.6).*

Per ogni misurazione di calibrazione sono state scattate almeno 100 immagini a 20 frame per secondo. La tonalità è stata assegnata dopo aver calcolato la media di tutte le mappe di Hue raccolte, riducendo così il rumore casuale prodotto dalla fotocamera digitale. La Fig. 4.21 presenta la curva di calibrazione ottenuta:



*Figura 4.21, Curva di calibrazione (linea tratteggiata verde) tra soluzioni note pH e tonalità rilevata. I triangoli vuoti si riferiscono a valori di pH sperimentali.*

La curva di calibrazione ha la seguente espressione matematica:

$$\text{pH} = 6.8821 \cdot 10^{-5} \cdot \text{Hue}^4 - 1.2509 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Hue}^3 + 0.8424 \cdot \text{Hue}^2 + \quad (4.4) \\ - 25.051 \cdot \text{Hue} + 289.17$$

Come si può vedere dalla Fig. 4.21, lo Hue non cambia al di sotto dei valori di pH inferiori a 9.5, poiché questi pH non si trovano nell'intervallo di transizione dell'indicatore giallo Alizarina R. Pertanto, tutte le soluzioni aventi pH inferiori a 9.5, presenteranno lo stesso colore e, dunque, questa tecnica sperimentale non potrà essere applicata.

#### 4.4.3 Studio della miscelazione attraverso la reazione di neutralizzazione (convalida della tecnica sperimentale)

La convalida della tecnica sperimentale di analisi delle immagini sviluppata è stata eseguita con lo studio della reazione di neutralizzazione tra la base forte NaOH e l'acido forte HCl. Questo è stato eseguito attraverso lo studio dei fenomeni di miscelazione che intervengono nel micro-reattore oggetto di questo elaborato. In particolare, in primo luogo i fenomeni di miscelazione sono stati catturati rilevando il cambiamento di colore di un indicatore di pH per mezzo di una telecamera ad alta frequenza di fotogrammi e, successivamente, quantificati mediante la tecnica di analisi delle immagini. Per raggiungere l'obiettivo desiderato, ovvero la convalida della tecnica sperimentale, i tempi di miscelazione ottenuti sono stati confrontati con i dati disponibili in letteratura.

Questo studio è partito dalla preparazione di soluzioni di NaOH e HCl 10.7 mM e 10.0 mM, rispettivamente, mediante dissoluzione di quantità note di pellet in acqua ultrapura. Successivamente le due soluzioni sono state mandate in ingresso al T-mixer.

Occorre notare che le concentrazioni in ingresso di NaOH e HCl, dopo l'urto che avviene nella zona di *impingement*, si dimezzano (5.35 mM e 5.00 mM, rispettivamente) a causa della evidente diluizione data dalla miscelazione di volumi uguali.

Sono state preparate soluzioni non stechiometriche al fine di:

- ❖ ottenere una concentrazione teorica finale di ioni ossidrile (OH<sup>-</sup>) di 0.35 mM. Questo è necessario per ottenere, successivamente alla reazione di neutralizzazione, un pH di ~10.5, che rientra nell'intervallo di transizione del giallo Alizarina R. Diversamente, lavorando in condizioni stechiometriche di reagenti si avrebbe un pH risultante pari a 7, che non potrebbe essere rilevato.

- ❖ mantenere il pH risultante lontano dalla curva di titolazione, dove variazioni molto piccole delle concentrazioni di acido o di base possono variare bruscamente il pH della soluzione.

Sono state studiate tre velocità del fluido all'interno del canale di miscelazione, ovvero 0.63 m/s, 1.38 m/s e 1.75 m/s, come riportato in Tab. 4.7:

**Tabella 4.7**, Condizioni operative delle prove sperimentali per la convalida della tecnica di analisi delle immagini.

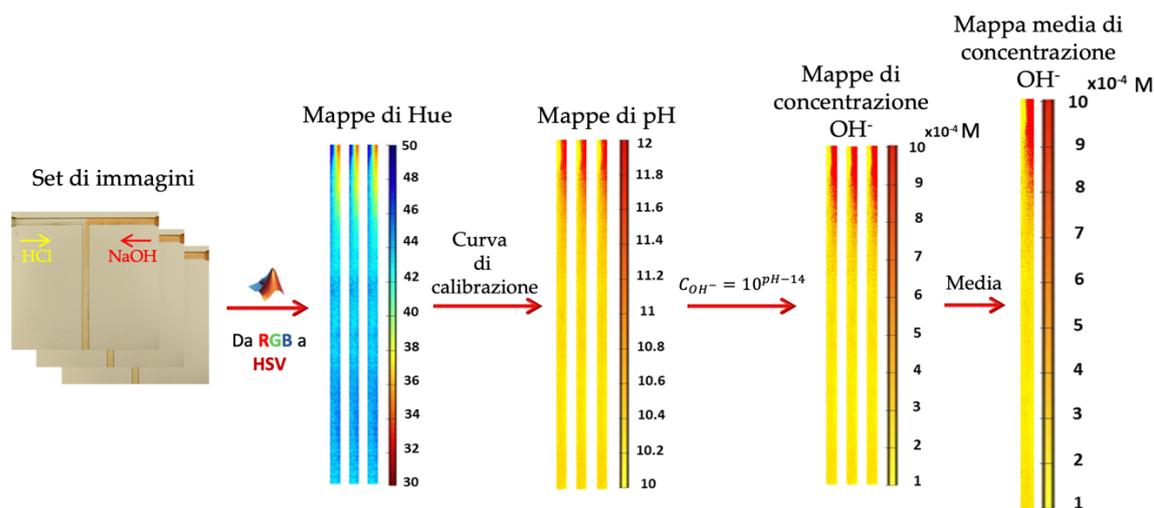
	<b>Soluzioni</b>	<b>Velocità soluzioni</b>	<b>Numero di Reynolds</b>
Caso 1	NaOH 5.35mM & HCl 5.00mM	0.63	1,890
Caso 2	NaOH 5.35mM & HCl 5.00mM	1.38	4,140
Caso 3	NaOH 5.35mM & HCl 5.00mM	1.75	5,250

I numeri di Reynolds sono stati calcolati rispetto al diametro del canale di miscelazione (3 mm) e considerando una viscosità cinematica delle soluzioni pari a  $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Per ogni prova sperimentale, sono state scattate almeno 100 foto a 20 fotogrammi al secondo, catturando così 5 secondi del processo.

Ottenuti i set di immagini per ciascun caso preso in esame, questi sono stati importati nel software Matlab ed analizzati attraverso l'Image Processing Toolbox®. Inizialmente è stato eseguito un ritaglio del canale di miscelazione, ovvero la zona di interesse. A questo punto, sono state generate le mappe di tonalità, che sono state prima trasformate in mappe di pH, utilizzando la curva di calibrazione dell'Eq. (4.4), e successivamente nelle mappe di concentrazione. Si noti che, nell'analisi, le mappe di concentrazione (una volta calcolate dalle mappe Hue) sono state mediate su tutte le immagini del set, al fine di ridurre il rumore casuale digitale del sensore della fotocamera e le fluttuazioni turbolente del fluido.

Il processo di media ha fornito una mappa statistica della concentrazione allo stato stazionario nel canale di miscelazione.

Per semplicità, la procedura appena descritta viene riportata in forma schematizzata in Fig. 4.22.



**Figura 4.22,** Descrizione schematica della procedura di processamento delle immagini.

Inoltre, è stato determinato anche il profilo di concentrazione di ioni ossidrile lungo il canale di miscelazione (nella direzione del flusso).

I risultati ottenuti, che verranno discussi nel capitolo successivo, mostrano che la tecnica sembra consentire uno studio qualitativo e quantitativo affidabile dei fenomeni all'interno del canale di miscelazione.

## 4.5 Studio dei fenomeni di precipitazione: il quenching

Il processo di cristallizzazione reattiva di  $Mg(OH)_2$  è un complesso insieme di fenomeni che coinvolgono, come già precedentemente discusso, la miscelazione su diverse scale (micro-, meso- e macro-), la reazione chimica e la nucleazione dei cristalli, la crescita, l'aggregazione e l'agglomerazione. La produzione di idrossido di magnesio da una soluzione altamente concentrata rappresenta un esempio di un processo di cristallizzazione estremamente veloce.

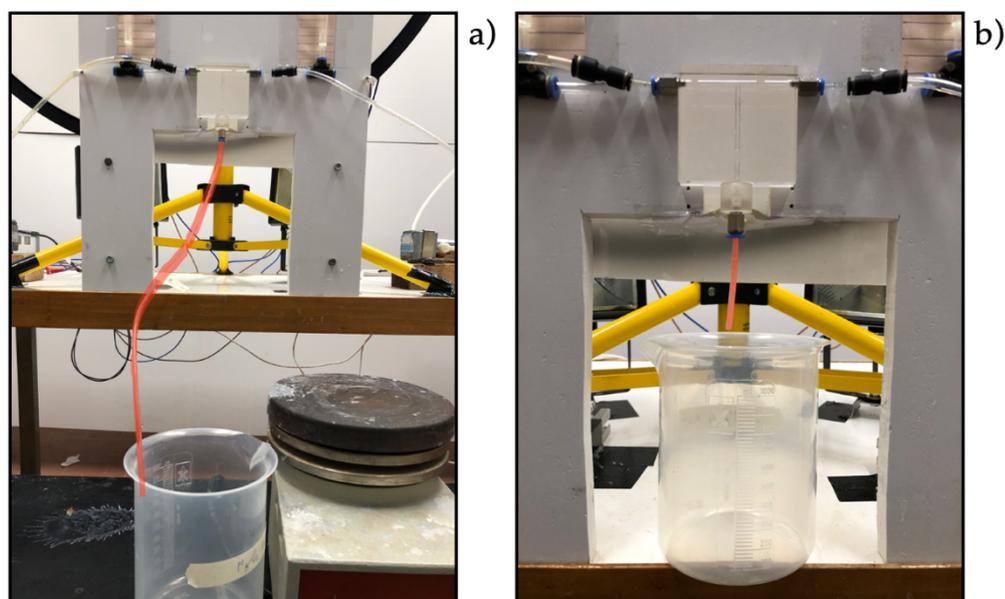
Molti studi si sono occupati della caratterizzazione della cinetica di cristallizzazione di  $Mg(OH)_2$  [14-23]. Sono stati utilizzati diversi apparati sperimentali, ad es. il T-mixer [21] o reattori agitati [23]; da questi, studi il tempo di induzione è risultato essere al massimo dell'ordine di pochi secondi, anche quando la concentrazione di magnesio era di  $\sim 1$  mM [23].

Data la complessità e la moltitudine dei fenomeni coinvolti, e dato che nella fase di studio della granulometria tutti i campioni di  $Mg(OH)_2$  sono stati analizzati entro circa 15 minuti dalla loro precipitazione, sono state condotte alcuni studi preliminari.

Questi hanno avuto come obiettivo una maggiore comprensione dei livelli di conversione che possono essere raggiunti sfruttando la geometria reattoristica fin qui presentata. Inoltre, si è investigata la possibilità di bloccare, eventualmente, la reazione di precipitazione con un quenching più o meno spinto, andando a spegnere la reazione in un opportuno bagno di acqua ultra-pura. Il volume di

sospensione raccolta in uscita dal T-mixer e il volume del bagno di acqua UP sono stati variati a seconda della prova da eseguire.

Gestire il quenching significherebbe poter controllare il grado di conversione all'interno del reattore, variando il tempo di permanenza nel canale verticale del micro-reattore, ovvero la velocità del fluido.



**Figura 4.23**, T-mixer con canale da 3 mm di diametro: (a) lunghezza canale esterno di 500 mm, (b) lunghezza canale esterno di 60 mm.

Queste prove sono state eseguite alimentando le correnti dei reagenti al micro-reattore a T da 3 mm di diametro. Non avendo la certezza che la reazione arrivasse ad una conversione totale entro i 6 cm di canale verticale, è stato aggiunto un canale esterno avente la stessa geometria e dimensione diametrale. In Fig. 4.23 si evidenzia in rosso il canale esterno aggiunto. In particolare, in Fig. 4.23.a la lunghezza del canale esterno è di 500 mm, mentre nella Fig. 4.23.b il canale esterno presenta un'estensione di 60 mm. Questa modifica ha avuto come obiettivo quello di aumentare il tempo di permanenza della corrente all'interno del T-mixer.

Le prove sperimentali sono state condotte seguendo la medesima metodologia, ma variando le condizioni operative. In particolare, i reagenti sono stati erogati in ingresso al micro-reattore con una portata tale da garantire una velocità nel canale di miscelazione di  $\sim 5$  m/s. Un volume predefinito di sospensione è stato raccolto in un recipiente, posto in uscita al canale di miscelazione. All'interno del recipiente di raccolta la sospensione è stata mantenuta in agitazione a mezzo di un'ancora magnetica; la velocità di agitazione è stata mantenuta costante a 500 rpm.

È stato scelto un tempo di prelievo dalla fine della prova di 15 secondi, terminati i quali 5 mL di sospensione sono stati prelevati attraverso una siringa.

Successivamente, 2 mL della sospensione contenuta nella siringa sono stati introdotti all'interno di un cromatografo 882 Compact IC plus – Anion – MCS prodotto dalla Metrohm, previa microfiltrazione realizzata con filtri per siringa

con dimensione di cut-off di 0.45  $\mu\text{m}$ . Questo è servito a determinare la concentrazione finale di ioni  $\text{Mg}^{2+}$  e quindi la conversione di  $\text{Mg}^{2+}$  ottenuta.

In Tab. 4.8 è riportato un riassunto delle prove condotte e relative condizioni operative.

*Tabella 4.8, Prove di quenching e relative condizioni operative.*

Prova	NaOH [M]	MgCl <sub>2</sub> [M]	Quenching	Canale esterno [mm]	Volume raccolto [mL]
#1	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	NO	500	500
#2	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	1:2	500	500
#3	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	1:10	500	100
#4	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	1:10	60	100
#5	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	NO	60	500
#6	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	1:2	60	500
#7	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	1:4	60	250
#8	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	1:10	60	100

## 4.6 Metodo sperimentale per la caratterizzazione delle particelle di idrossido di magnesio

Lo studio dei fenomeni coinvolti nel processo di precipitazione, come già ampiamente discusso nel Cap. 3, non può non riguardare la caratterizzazione delle particelle in termini di dimensioni, distribuzione delle dimensioni e forma delle particelle.

La granulometria delle particelle è importante per la qualità del prodotto, ma influenza anche l'andamento del processo, la separazione dei cristalli dalla sospensione e la successiva essiccazione dei cristalli. È anche essenziale per lo stoccaggio e la manipolazione del prodotto finale. Ad esempio, i cristalli piccoli, a causa del loro rapporto tra area superficiale e massa elevato, contengono più fase acquosa dopo la filtrazione rispetto a una massa simile composta cristalli più grandi. Ciò si traduce in un prodotto meno puro dopo l'essiccazione e una maggiore tendenza alla formazione di grumi. Sebbene i cristalli di grandi dimensioni siano preferiti per molte applicazioni, ci sono anche casi in cui i cristalli vengono disciolti o digeriti per il loro uso finale. A tal fine, sono necessari piccoli cristalli per ridurre il tempo di dissoluzione [26].

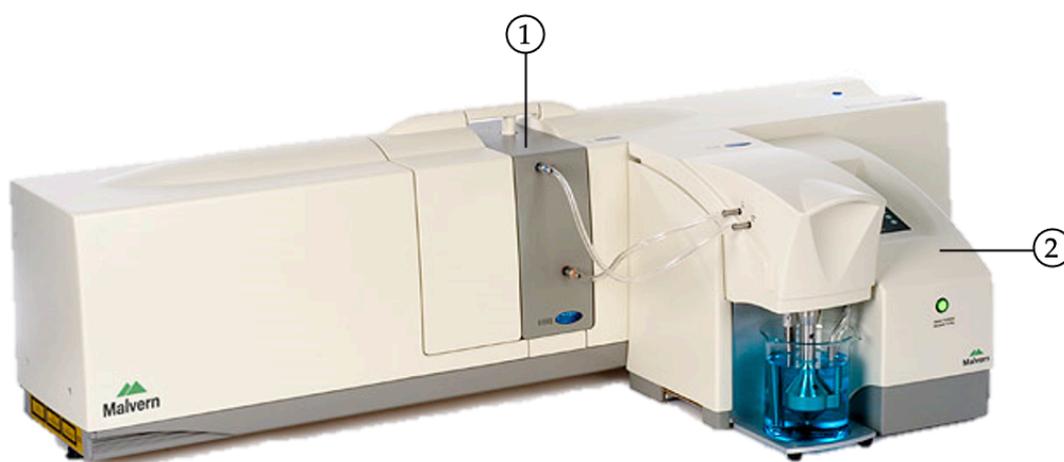
### 4.6.1 Strumento per la misura delle PSD

Le distribuzioni granulometriche di  $Mg(OH)_2$  sono state misurate utilizzando un granulometro Malvern® Mastersizer 2000 dotato di Malvern® Hydro 2000 MU che utilizza un agitatore per la dispersione del campione in ~800 mL di acqua deionizzata.

Il software di questo strumento implementa le due teorie sulla dispersione della luce, discusse nel Cap. 3: la teoria di Mie e il modello Fraunhofer. Il punto chiave di queste teorie è che se si conoscono la dimensione della particella e altri dettagli sulla sua struttura, è possibile prevedere con precisione il modo in cui diffonderà la luce. Ogni dimensione della particella avrà il suo caratteristico schema di dispersione, diverso da qualsiasi altra dimensione di particella, come se si trattasse di un'impronta digitale. Quindi lo strumento funziona a ritroso dalle teorie di cui sopra, utilizzando l'apparato ottico per catturare il pattern di dispersione effettivo da un campo di particelle. Quindi, utilizzando queste teorie, il software calcola la dimensione delle particelle che hanno generato quel particolare modello [54].

La Fig. 4.24 mostra lo strumento con i suoi moduli principali:

- 1- L'apparato ottico viene utilizzato per raccogliere i dati grezzi necessari per calcolare la dimensione delle particelle in un campione. È costituito da una cella all'interno della quale passa verticalmente, dal basso verso l'alto, il campione analizzato. È collegato all'unità di dispersione attraverso i tubi di aspirazione e mandata.
- 2- Lo scopo dell'unità di dispersione del campione è preparare il campione e trasferirlo all'apparato ottico in modo che possa essere misurato.



**Figura 4.24**, Granulometro Malvern® Mastersizer 2000 dotato di Malvern® Hydro 2000 MU; (1) apparato ottico; (2) unità di dispersione.

Un computer autonomo esegue il software Malvern, che controlla l'apparato ottico e l'unità di dispersione.

Nella seguente tabella, infine, sono riportate alcune specifiche dello strumento utilizzato.

*Tabella 4.9, Caratteristiche Granulometro Malvern® Mastersizer 2000.*

<b>Caratteristiche</b>	<b>Descrizione</b>
Dimensioni particelle	Da 0.01 a 1000 $\mu\text{m}$ , a seconda delle proprietà del materiale
Principio di misura	Dispersione di Mie
Sistema di analisi	Luce rossa: diffusione in avanti, diffusione laterale e diffusione indietro.
Sorgenti di luce	Luce blu: diffusione grandangolare in avanti e indietro Luce rossa: laser ad elio al neon. Luce blu: sorgente luminosa a stato solido
Sistema ottico di allineamento	Sistema di allineamento rapido automatico con reticolo ottico a campo oscuro e rilevatore di allineamento multielemento.

#### 4.6.2 Prove di precipitazione: caratterizzazione delle dimensioni delle particelle

La precipitazione dell'idrossido di magnesio è stata effettuata impiegando due miscelatori a T a sezione circolare con un diametro di 2 e 3 mm.

L'effetto dell'omogeneizzazione dei reagenti, e quindi del tempo di miscelazione, sulla precipitazione di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sono stati studiati. Le indagini sono avvenute a diverse velocità del fluido nel canale di miscelazione: da 0.6 a 6.4 m/s nel miscelatore a T da 3 mm di diametro (con un conseguente tempi di miscelazione tra ~60 ms e ~6 ms); da 4.1 a 17 m/s nel micro-reattore da 2 mm di diametro (con tempi di miscelazione tra ~6 ms e ~1 ms).

Nella Tab. 4.10 sono elencati tutti i casi indagati ed inoltre sono fornite informazioni relative alle portate, alla velocità media, al numero di Reynolds nel canale verticale e alla stima dei tempi caratteristici di mescolamento.

Tutte le prove sono state condotte facendo reagire una soluzione 1M di  $\text{MgCl}_2$ , una concentrazione tipica della salamoia, con una soluzione stechiometrica 2M di NaOH.

La scelta di queste concentrazioni è dovuta al fatto che, in tutte le prove di quenching è stata riscontrata una conversione quasi totale dei reagenti, già a

concentrazioni 4 volte inferiori. Questo ha suggerendo che la reazione si è sviluppata completamente nel T-mixer.

Tutti i test sono stati condotti a 25°C. Il pH delle sospensioni è stato misurato subito dopo l'uscita del canale di miscelazione. In tutti i test qui presentati, i valori di pH misurati erano compresi tra 10.3 e 10.6 (pH di equilibrio di 10.48).

**Tabella 4.10**, Reattore e condizioni operative delle prove sperimentali di precipitazione. In tutti i casi una soluzione 1M  $MgCl_2$  è stata fatta reagire con una soluzione stechiometrica 2 M di NaOH. Le portate, la velocità media e i numeri di Reynolds sono calcolati nel canale di miscelazione.

Prova	Diametro T-mixer [mm]	Portata [mL/min]	Velocità [m/s]	Numero di Reynolds	Tempo di mixing [ms]
#1	3	260	0.6	2,030	60
#2	3	460	1.1	3,590	33
#3	3	1,400	3.3	10,970	10
#4	3	2,720	6.4	21,300	5.6
#5	2	780	4.1	9,170	5.7
#6	2	1,600	8.5	18,830	2.9
#7	2	2,320	12	27,250	2.0
#8	2	3,203	17	37,660	1.4

Le distribuzioni granulometriche di  $Mg(OH)_2$  sono state misurate con e senza trattamento a ultrasuoni e aggiunta di un agente antiaggregante, l'acido poliacrilico (PAA, dall'inglese Polyacrylic acid, MW 1200, Sigma-Aldrich, Inc.) come disperdente. Tutte le analisi sono state effettuate ad una velocità di agitazione dell'impeller del Malvern® Hydro 2000 MU di 2000 rpm. Tutte le misurazioni sono state eseguite come segue: (1) il PAA (quando adottato) è stato aggiunto all'acqua nel becher di Hydro 2000 MU (30 gocce di PAA per ~5 ml di sospensione di  $Mg(OH)_2$ , 29.3 g/L); (2) è stato misurato il background (la soluzione che passa nella cella dell'apparato ottico, senza campione); (3) la sospensione di  $Mg(OH)_2$  è stata aggiunta fino a quando il valore di *obscuration* della luce (la frazione di luce "persa" dal fascio laser quando viene introdotto il campione) ha raggiunto un valore di ~24%; (4) sono state effettuate almeno 5 misurazioni di PSD; (5) è stato attivato il trattamento ad ultrasuoni (sonicazione) per 5 minuti, utilizzando la sonda ad ultrasuoni integrata a 20 kHz; (6) sono state effettuate almeno 5 ulteriori misurazioni PSD.

Inoltre, sono state condotte anche alcune misurazioni PSD senza PAA o sonicazione, come confronto.

Infine, tutti i campioni di  $Mg(OH)_2$  sono stati analizzati entro meno di 15 minuti dalla loro precipitazione.

Le scelte dei parametri utilizzati per l'analisi verranno descritte e giustificate nei paragrafi successivi.

### 4.6.3 Scelta dell'indice di rifrazione e assorbimento dell'idrossido di magnesio

L'utilizzo della teoria di Mie come modello per la caratterizzazione delle particelle di idrossido di magnesio implica che siano note alcune informazioni specifiche sulla particella, come il suo indice di rifrazione e il suo assorbimento. Questi indici hanno un'elevata rilevanza nell'elaborazione dei dati sulla base del modello. Una scorretta impostazione di quest'ultimi può falsare la misura anche di un ordine di grandezza.

L'indice di rifrazione è una grandezza adimensionale che quantifica la dispersione che si ha dall'interazione tra la luce ed una particella. L'assorbimento, invece, descrive la quantità di luce che viene assorbita dalla particella. Nel caso dell'idrossido di magnesio sono stati impostati un indice di rifrazione pari a 1.580 ed un valore di assorbimento pari a 0.

La scelta è stata ritenuta congrua, in base ai valori del residuo pesato, ovvero, un'indicazione di come i dati calcolati dal modello sono stati adattati ai dati della misurazione. Questo valore, che tipicamente deve essere inferiore al 5% [54], è sempre rientrato al di sotto del valore soglia da manuale.

### 4.6.4 Ottimizzazione dei parametri operativi

Come detto precedentemente nel paragrafo 4.6.2, alcuni parametri sono stati scelti previa ottimizzazione. In particolare, sono state studiate:

- ❖ La velocità di agitazione della girante del sistema di dispersione;
- ❖ L'agitazione del recipiente di raccolta della sospensione in uscita dal miscelatore a T;
- ❖ La necessità di utilizzo del PAA da disciogliere nel becher di mandata e aspirazione del sistema di dispersione.

Per tutte queste prove si è lavorato con concentrazioni di reagenti pari a 0.125 M di  $MgCl_2$  e 0.250 M di NaOH. Le pompe sono state settate in modo tale da avere una velocità di 5 m/s nel canale di miscelazione. Inoltre, la sospensione, in una prima fase è stata mantenuta in agitazione nel recipiente di raccolta a 200 rpm, prima di essere analizzata.

Si è inizialmente valutato l'effetto dell'agitazione dato dalla girante di Malvern® Hydro 2000 MU. Per queste concentrazioni di reagenti è stato introdotto, all'interno dell'unità di dispersione, un volume di sospensione pari a ~ 50 mL, affinché il valore di *obscuration* della luce raggiungesse ~24%. Le velocità analizzate sono state 1500, 2000 e 2500 rpm. Per ogni prova sono state prodotte 5 curve di PSD, successivamente mediate e di cui si è calcolata la deviazione standard.

In Fig. 4.25 si mostrano le informazioni raccolte:

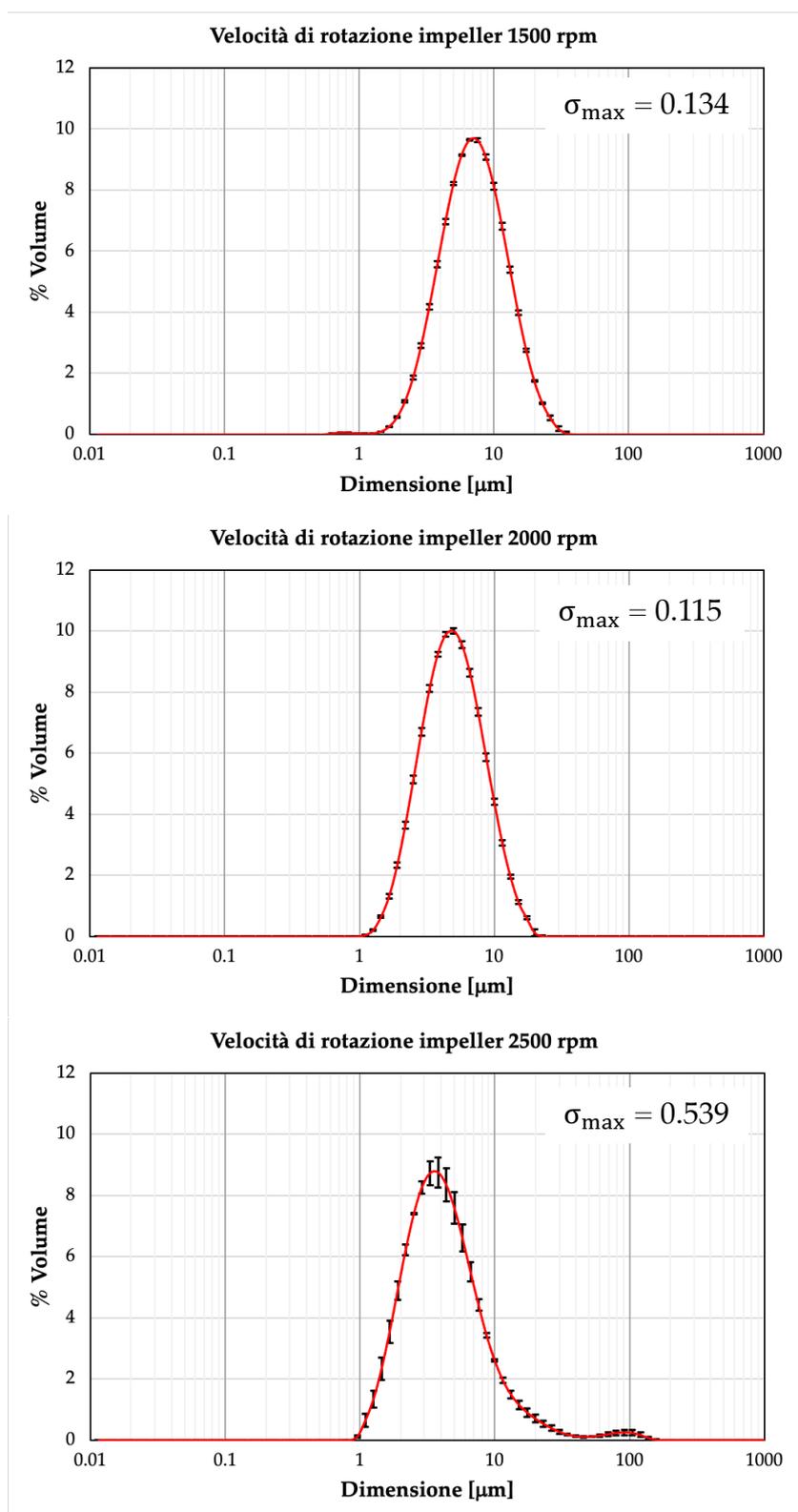
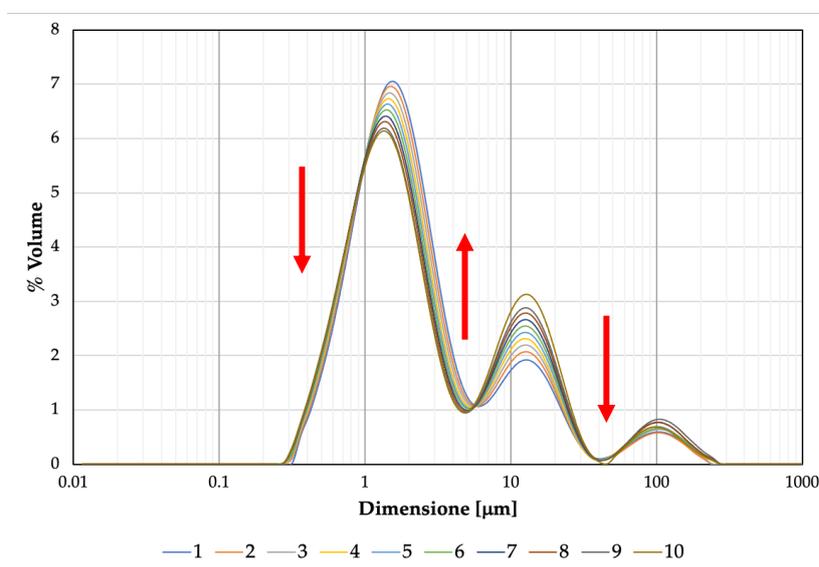


Figura 4.25, Distribuzioni granulometriche delle particelle di idrossido di magnesio al variare della velocità di rotazione dell'impeller del Malvern® Hydro 2000 MU.

Tutte le analisi sono state effettuate ad una velocità di agitazione di 2000 rpm. Questa velocità dell'agitatore è stata ritenuta quella che ha influenzato in misura

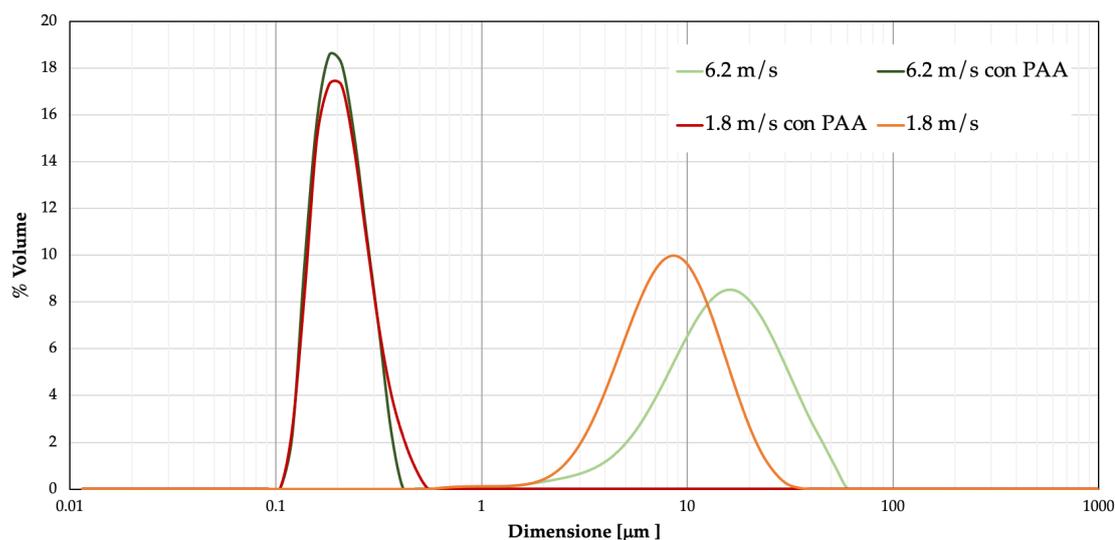
minore le distribuzioni granulometriche ottenute. Inoltre, è stato osservato che velocità di rotazione elevate causano l'inglobamento di bolle d'aria nel campione, che generano picchi a dimensioni di 100  $\mu\text{m}$ .

Successivamente è stato studiato l'effetto provocato dal mantenimento in agitazione della sospensione di idrossido di magnesio appena ottenuta. Questo studio non ha portato ad evidenze circa la scelta di una o dell'altra strada, tuttavia, per evitare possibili fenomeni di aggregazione/agglomerazione ulteriori, dovuti all'agitazione indotta, si è deciso di non movimentare la sospensione contenuta nel recipiente di raccolta. Questa analisi ha comunque evidenziato un'instabilità nel tempo del campione, una volta introdotto nell'unità di dispersione Malvern® Hydro 2000 MU. Quanto appena detto viene mostrato in Fig. 4.26:



*Figura 4.26, Distribuzioni granulometriche delle particelle di idrossido di magnesio che evidenziano l'instabilità temporale del campione.*

Occorre precisare che, i risultati in Fig. 4.26 riflettono analisi ripetute su di un campione in moto continuo da e verso l'unità di dispersione attraverso l'apparato ottico. La durata di ciascuna misurazione, rappresentato da una singola curva in Fig. 4.26, è di 30 secondi. La non sovrapposizione delle curve nel tempo complessivo di analisi di cinque minuti è indice della instabilità del campione. Per stabilizzare il campione è stato scelto un agente antiagglomerante, come l'acido poliacrilico già citato in precedenza. Quindi, si è eseguito un confronto tra le PSD ottenute analizzando lo stesso campione sia in presenza di 30 gocce di PAA per ~5 ml di sospensione di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , che in assenza di quest'ultimo. Questa prova è stata ripetuta a due velocità del fluido nel canale di miscelazione: 6.2 m/s e 1.8 m/s. I risultati sono mostrati in Fig. 4.27.



**Figura 4.27.** Confronto delle distribuzioni granulometriche ottenute a diverse velocità del fluido nel canale verticale del T-mixer, analizzate in presenza ed assenza di PAA.

Dal confronto tra le curve sono stati evidenziati due aspetti. Il primo riguarda la stabilità della sospensione: per ciascuna misura effettuata su di un campione le cinque curve di PSD restituite dal software si sovrappongono, in contrasto con quanto accadeva nel campione i cui risultati sono stati mostrati in Fig. 4.26. Ciò conferma che la presenza dell'agente antiagglomerante stabilizza il campione. Il secondo aspetto emerge dall'osservazione che in assenza di PAA le curve di distribuzione granulometrica siano spostate verso dimensioni particellari maggiori. Ciò implica che le dimensioni osservate rispecchiano la presenza di agglomerati, probabilmente indotti dalla movimentazione del campione. La presenza dell'agente antiagglomerante permette, dunque, la caratterizzazione delle particelle in assenza di fenomeni agglomerazione/agggregazione.





## 5 Risultati dell'attività sperimentale

In questo capitolo si presenteranno e verranno criticamente discussi i risultati ottenuti nell'ambito delle attività svolte. L'attenzione è focalizzata su quanto emerso:

- ❖ dalla reazione di neutralizzazione, per la convalida della tecnica sperimentale di analisi delle immagini;
- ❖ dal quenching, per la possibilità di controllare la conversione della reazione di precipitazione dell'idrossido di magnesio, variando il tempo di permanenza dei reagenti nel canale di miscelazione e la loro concentrazione;
- ❖ dalle distribuzioni granulometriche delle particelle di idrossido di magnesio, al variare delle metodologie di analisi e dei regimi fluidodinamici.

### 5.1 Tecnica di analisi delle immagini: studio della miscelazione

La metodologia intrapresa per la convalida della tecnica di analisi delle immagini, di cui si è discusso nel paragrafo 4.3.3, ha portato alla determinazione del profilo di concentrazione di ioni ossidrilici lungo il canale di miscelazione (nella direzione del flusso). Per fare questo è stato necessario ottenere un unico valore di concentrazione ad ogni altezza del canale di miscelazione; si è quindi eseguita una media sui 90 elementi presenti su ciascuna riga della matrice finale. La visualizzazione digitale della matrice appena citata è stata fornita secondo la nomenclatura "Mappa media di concentrazione OH<sup>-</sup>", in Fig. 4.22.

Da un punto di vista matriciale si è, quindi, passati da una matrice di dimensioni 1595x90 ad un vettore colonna di 1595 elementi.

Infine, il profilo di conversione degli ioni ossidrilici è stato calcolato come:

$$conv_x = \frac{(OH^- conc)_{x=0} - (OH^- conc)_x}{(OH^- conc)_{x=0}} \quad (5.1)$$

dove  $(OH^- conc)_x$  e  $conv_x$  sono la concentrazione e la conversione degli ioni ossidrilici ad una certa altezza (x) nella lunghezza del canale verticale del T-mixer, mentre  $(OH^- conc)_{x=0}$  è la concentrazione degli ioni ossidrilici nella zona d'urto, cioè 5.35 mM. I valori di conversione possono essere normalizzati al valore di conversione finale atteso (cioè 93,5%) ottenendo così una variabile ( $\chi$ ) limitata tra 0 e 1:

$$\chi = \frac{conv_x}{\text{valore finale di conversione atteso}} \quad (5.2)$$

Di conseguenza, la lunghezza di miscelazione sperimentale è stata definita come la posizione nel canale verticale in cui  $\chi$  varia di  $\pm 1\%$  dal suo valore finale (cioè  $\chi = 1$ ). Quindi, i tempi di miscelazione sperimentale ( $t_m^{exp}$ ) sono stati calcolati come il rapporto tra la lunghezza di miscelazione sperimentale e la velocità media del fluido nel canale di miscelazione:

$$t_m^{exp} = \frac{\text{lunghezza di miscelazione sperimentale}}{U} \quad (5.3)$$

dove  $U$  è la velocità media nel canale di miscelazione [m/s].

Va sottolineato che quando  $conv_x$  raggiunge il suo valore finale (cioè  $\chi$  raggiunge un valore pari a 1), la corrispondente concentrazione di ioni ossidrilici è di circa 0,35 mM indicando che la reazione di neutralizzazione è stata completata, poiché tutti gli ioni idrogeno di HCl hanno reagito con gli ioni idrossilici di NaOH. Di conseguenza, il giallo alizarina R non ha più cambiato colore, raggiungendo il colore finale previsto.

La Fig. 5.1 mostra i profili di conversione normalizzata degli ioni  $\text{OH}^-$  ( $\chi$ ), calcolati utilizzando l'Eq. (5.2), per tutte le velocità studiate. I profili di conversione normalizzati sono stati livellati eseguendo una media mobile con un sottoinsieme di 100 punti.

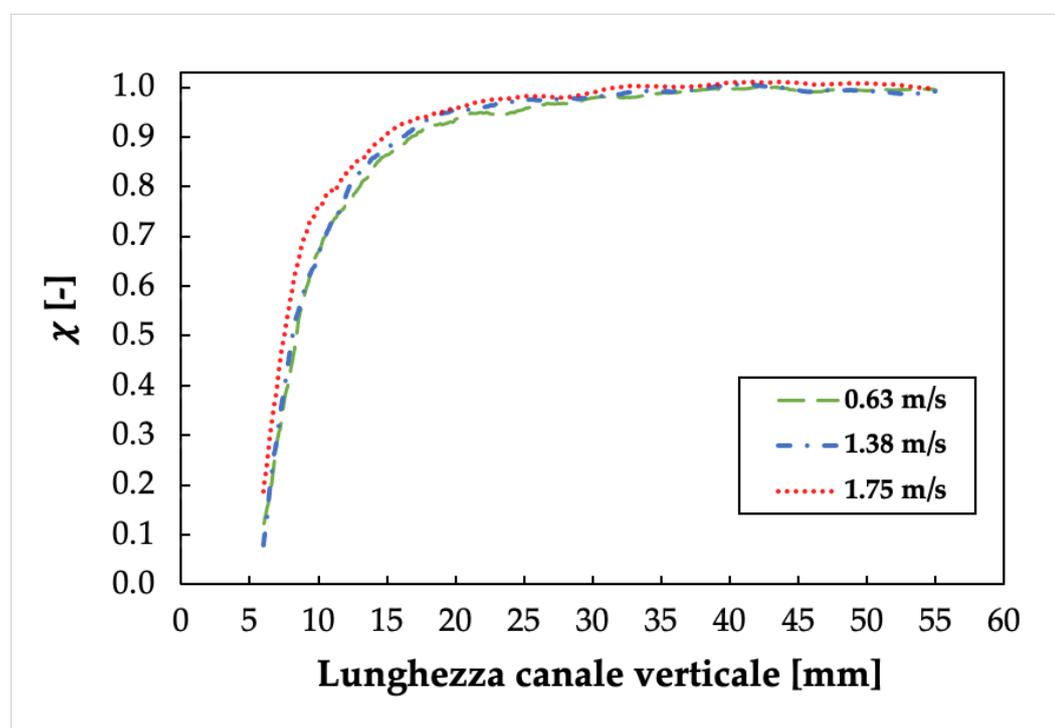
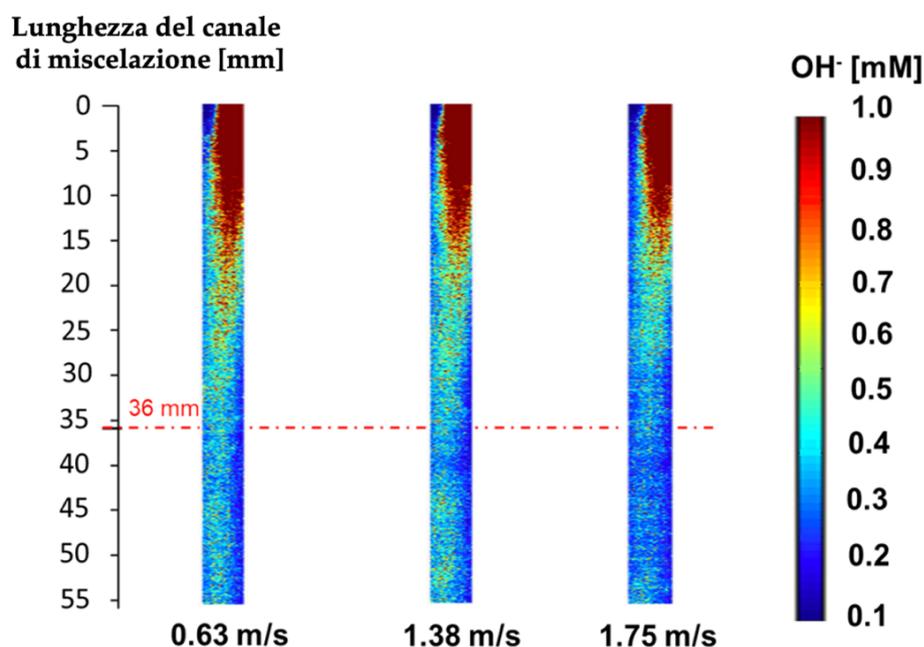


Figura 5.1, Profili di conversione normalizzati ( $\chi$ ) nella lunghezza del canale di miscelazione, per tutte e tre le velocità studiate.

Occorre precisare che, nonostante l'altezza del canale verticale venga misurata a partire da un'origine posta nell'intersezione tra quest'ultimo ed i canali orizzontali (subito al di sotto della zona di *impingment*) e presenti una lunghezza di 60 mm, i risultati ricadono in un intervallo più stretto (5-55 mm); sono stati infatti esclusi dal dominio di analisi i primi 5 mm e gli ultimi 5 mm di canale verticale, perché affetti da errore sperimentale, intrinseci della tecnica. In particolare, la tecnica di analisi delle immagini, nell'intervallo 0-5 mm, risente dei difetti dovuti alla lavorazione del canale per la sua realizzazione, nell'intervallo 55-60 mm, invece, risente dell'effetto di sbocco del fluido dal canale.

Come mostrato in Fig. 5.1, per tutti i casi esaminati la conversione finale degli ioni ossidrilici è stata rilevata a ~36 mm dalla zona di *impingment*.

Per evidenziare ulteriormente la qualità della miscelazione nel T-mixer, le mappe di concentrazione media di  $\text{OH}^-$  per tutti e tre i casi esaminati sono mostrate nella Fig. 5.2.



**Figura 5.2,** Mappe della concentrazione media di  $\text{OH}^-$  nel canale di miscelazione per le velocità di 0.63, 1.38 e 1.75 m/s.

Si noti, innanzitutto, che gli estremi della barra di colore sono stati fissati tra 0.1 e 1 mM per una migliore visualizzazione della variazione di concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  nel canale.

Dalla Fig. 5.2 si può osservare una segregazione tra le due soluzioni fino ad una lunghezza del canale di ~20 mm, mentre un buon grado di miscelazione si raggiunge alla lunghezza del canale di 36 mm, che rappresenta la lunghezza teorica di miscelazione [47]. Inoltre, maggiore è la velocità, migliore è il grado di omogeneizzazione delle soluzioni all'uscita del canale di miscelazione. Questo è facilmente deducibile dalla presenza di un colore più omogeneo nel canale, alla

velocità di 1.75 m/s. Per quantificare il grado di omogeneizzazione della soluzione in uscita dal micro-reattore, è stato valutato un coefficiente di variazione (COV) dei valori di concentrazione sulla larghezza del canale di miscelazione. Sono stati ottenuti valori di 0.23, 0.22 e 0.17 per le velocità di 0.63, 1.38 e 1.75 m/s, rispettivamente. Si noti che un COV di 0.17 è stato raggiunto anche durante la fase di calibrazione, quando è stata alimentata la soluzione a pH noto, avente colore uniforme nel canale di miscelazione. I risultati ottenuti dalla miscelazione evidenziano le potenzialità della nuova tecnica sperimentale adottata.

Tuttavia, da un lato, le immagini catturate sono in qualche modo influenzate dalla rappresentazione di un flusso 3-D, quello del canale circolare di miscelazione del T-mixer, in un piano 2-D, quello dell'immagine. Questo aspetto, insieme alla riduzione del dominio di interesse, esposto precedentemente, sono emersi come elementi limitanti la tecnica presentata.

D'altra parte, un aumento del grado di omogeneizzazione della soluzione nella lunghezza del canale di miscelazione, consentirebbe che i colori rilevati dalla macchina fotografica non siano più influenzati dalla natura 3-D del sistema. Questo perché non si avrebbe più nessuna sovrapposizione di strutture fluide di colore diverso nel canale di miscelazione.

I valori di lunghezza di miscelazione sperimentale sono riportati in Tab. 5.1. Vengono inoltre riportati i valori di tempo di miscelazione sperimentale, calcolati secondo l'Eq. (5.3); questi sono in buon accordo con i tempi di miscelazione ( $\tau_M$ ) nei T-mixer, stimati in base alla relazione espressa dall' Eq. (2.50) [47].

*Tabella 5.1, I tempi teorici di miscelazione valutati utilizzando l'Eq. (60) e quelli rilevati sperimentalmente.*

	<b>Lunghezza di miscelazione sperimentale [mm]</b>	<b>Tempo di miscelamento sperimentale [ms]</b>	<b>Tempo di miscelamento teorico [ms]</b>	<b>Errore relativo</b>
Caso 1	36	57.5	57.1	0.70 %
Caso 2	33	24.3	26.1	-6.89 %
Caso 3	30	17.1	20.6	-17.0 %

Pertanto, la tecnica può consentire uno studio qualitativo e quantitativo dei fenomeni all'interno del canale verticale, fornendo informazioni sui tempi di miscelazione. La tecnica potrebbe essere sfruttata anche per lo studio e la visualizzazione di reazioni, che avvengono con consumo di ioni ossidrilici. Nel complesso, i risultati suggeriscono che il miscelatore a forma di T a sezione circolare da 3 mm, con numero di Reynolds compreso tra 1,000 e 6,000, è adatto per lo studio di reazioni veloci, la cui cinetica è più lenta dei tempi di miscelazione qui stimati. D'altra parte, numeri di Reynolds più elevati devono, ancora, essere analizzati per lo studio di reazioni più veloci.

## 5.2 Reazione di precipitazione: il quenching

In tutti i casi analizzati, le cui condizioni sono riassunte in Tab. 4.8, è stata trovata una conversione totale o quasi totale di  $Mg^{2+}$ . Questo ha suggerito che la reazione si sia sviluppata completamente nel T-mixer. Ricordando che le concentrazioni dei reagenti alle quali sono state eseguite queste prove sono di un ordine di grandezza inferiori rispetto a quelle riguardanti le prove per la caratterizzazione delle particelle, nessun effetto (o un effetto molto basso) di nucleazione, crescita delle particelle e aggregazione è stato considerato dopo l'uscita dal canale di miscelazione, poiché la sovrasaturazione si era già consumata del tutto (o quasi del tutto). Ogni esperimento è stato ripetuto almeno due volte ai fini della riproducibilità. I risultati ottenuti sono mostrati in Tab. 5.2.

Tabella 5.2, Livelli di conversione raggiunti durante le prove di quenching.

Prova	NaOH [M]	MgCl <sub>2</sub> [M]	Quenching	Canale esterno [mm]	Conv. Mg <sup>2+</sup>
#1	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	NO	500	99.2 %
#2	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	1:2	500	76.8 %
#3	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	1:10	500	78.9 %
#4	0.200 ± 0.005	0.10 ± 0.03	1:10	60	80.3 %
#5	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	NO	60	70.3 %
#6	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	1:2	60	53.6 %
#7	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	1:4	60	-
#8	0.02 ± 0.001	0.01 ± 0.001	1:10	60	-

Le prove da #1 a #4 evidenziano il raggiungimento di una quasi totale conversione nel micro-reattore con canale esterno da 500 mm, nonostante le cinetiche di reazione siano rallentate a causa delle concentrazioni molto basse di reagenti. In particolare, il caso #1, messo a confronti con i casi dal #2 al #4, potrebbe significare che la reazione ha continuato ad avvenire nel recipiente di raccolta mantenuto in agitazione. Di conseguenza, un quenching almeno parziale si avrebbe nei casi dal #2 al #4; ciò significherebbe che un bagno pari al volume della sospensione raccolta, sarebbe sufficiente a spegnere la reazione. Inoltre, i casi #3 e #4 mostrano una conversione pressoché identica e, comunque, abbastanza elevata, nonostante si sia passati ad un canale esterno di lunghezza circa 8 volte inferiore (minor tempo di permanenza nel micro-reattore). Per questo motivo si è scelto di studiare la reazione a concentrazioni dei reagenti di un ordine di grandezza inferiori (casi da #5 ad #8). Sebbene i casi #5 e #6 presentino conversioni inferiori, probabilmente legate ai valori di concentrazione iniziale inferiori, tuttavia queste misurazioni sono affette da incertezza sperimentale. Il caso #6 è stato ripetuto almeno 3 volte prima che la misura fosse rilevata dal cromatografo 882 Compact IC plus – Anion – MCS, mentre i casi #7 e #8 non hanno prodotto alcun risultato.

Si è visto che la concentrazione di  $Mg^{2+}$  letta dal cromatografo è circa uguale a quella della soluzione di cloruro di magnesio iniziale.

Probabilmente, in questi casi, i filtri a siringa da 0.45 micron potrebbero non essere in grado di trattenere le particelle di idrossido di magnesio prodotte, le

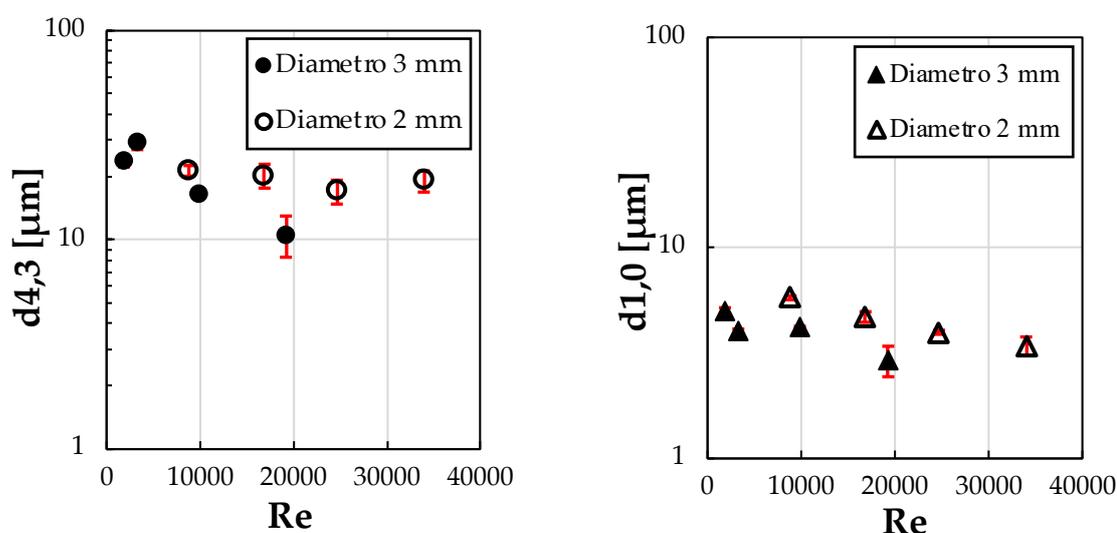
quali una volta immesse all'interno del cromatografo, durante l'analisi del campione, si sciolgono (ambiente acido dell'eluyente) all'interno del cromatografo stesso, falsando la misura. Nessun ulteriore studio è stato, però, eseguito al riguardo.

### 5.3 Dimensioni caratteristiche e distribuzioni delle dimensioni delle particelle

In questo paragrafo, è stata valutata l'influenza della miscelazione sulle particelle di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  prodotte, confrontando la distribuzione granulometrica ottenuta per gli otto casi sperimentali riportati nella Tab. 4.10. Per le concentrazioni scelte, è stato determinato il grado minimo di miscelazione (il tempo di miscelazione più elevato, valutato dall'Eq. (2.50), sempre riportato in Tab. 4.10) oltre il quale la miscelazione non ha ulteriore influenza sulla formazione delle particelle. Come discusso nel paragrafo 4.6.2, le PSD sono state misurate sia in assenza che in presenza di trattamento con ultrasuoni e aggiunta di PAA, al fine di valutare l'aggregazione/agglomerazione delle particelle di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

I dati ottenuti dalle misurazioni al granulometro Malvern® Mastersizer 2000, vengono presentati in termini di due diverse dimensioni caratteristiche. Tra le possibili dimensioni caratteristiche formulate nella sezione 3.2.1, sono state scelte  $\bar{L}_{1,0}$  (anche chiamato  $d_{1,0}$ ) e  $\bar{L}_{4,3}$  (anche chiamato  $d_{4,3}$ ). Si ricorda che il  $d_{1,0}$  è la dimensione media numerica delle particelle, maggiormente influenzata dalle particelle piccole, essendo più numerose di quelle grandi. Invece, il  $d_{4,3}$  è la dimensione media delle particelle ponderata sul volume, che è maggiormente influenzata dalla presenza di particelle più grandi.

In Fig. 5.3 si riportano le dimensioni caratteristiche  $d_{4,3}$  e  $d_{1,0}$  delle PSD dell'idrossido di magnesio, per tutti i regimi fluido-dinamici investigati, ottenute in assenza di sonicazione e utilizzo di PAA.

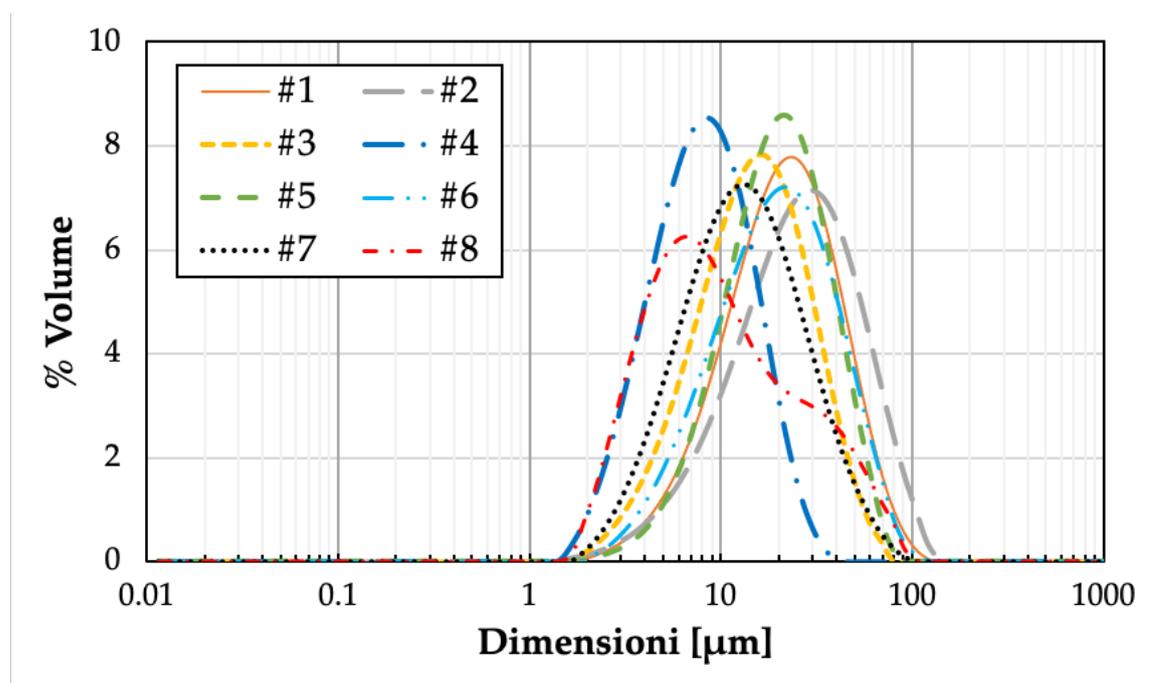


**Figura 5.3.** Diametri caratteristici delle particelle di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ottenuti utilizzando il T-mixer da 3 mm di diametro (simbolo pieno) e 2 mm (simbolo vuoto) di diametro in funzione del numero di Reynolds: a)  $d_{4,3}$ ; b)  $d_{1,0}$ . Non è stato eseguito alcun trattamento con ultrasuoni o PAA.

Come si può vedere nella Fig. 5.3, né il  $d_{4,3}$  né il  $d_{1,0}$  sono fortemente influenzate del numero di Reynolds o dal diametro dei miscelatori a T. In particolare, il  $d_{4,3}$  diminuisce da 30 a 10  $\mu\text{m}$  quando si utilizza il micro-reattore da 3 mm di diametro (simboli pieni in Fig. 5.3.a), mentre oscilla intorno a 20  $\mu\text{m}$  nel caso del micro-reattore da 2 mm di diametro (simboli vuoti nella Fig. 5.3.a).

Il  $d_{1,0}$ , invece, diminuisce da  $\sim 6 \mu\text{m}$  a  $\sim 3 \mu\text{m}$  quando la portata aumenta in entrambi i miscelatori (Fig. 5.3.b). Questi risultati erano in qualche modo inaspettati, poiché in lavori precedenti è stato riportato che la dimensione caratteristica delle particelle diminuisce e le PSD diventano più strette all'aumentare della miscelazione dei reagenti, come nel caso del solfato di bario [55-57].

Per completezza, in Fig. 5.4 è illustrata la distribuzione volumetrica delle dimensioni (V-PSD, dall'inglese Volume Particle Size Distribution) per tutti i casi indagati.

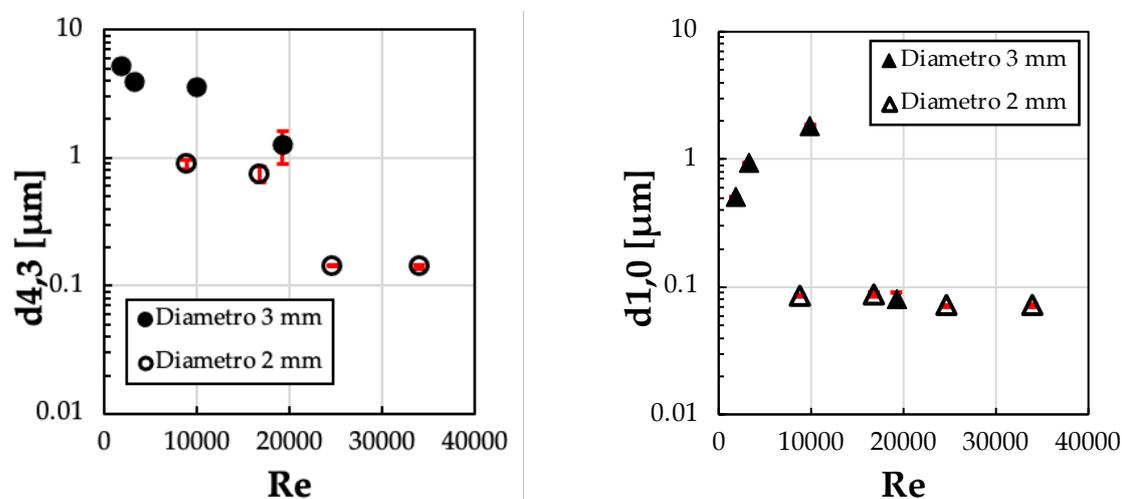


*Figura 5.4, Distribuzioni granulometriche per tutti i casi indagati. Non è stato eseguito alcun trattamento con ultrasuoni o PAA. I casi da # 1-4 si ottengono nel micro-reattore a T da 3 mm di diametro, mentre i casi # 5-8 in quello di 2 mm di diametro.*

In Fig. 5.5 si riportano invece le dimensioni caratteristiche per gli stessi casi i casi mostrati in Fig. 5.3, ma, questa volta, in presenza di un trattamento con ultrasuoni e l'utilizzo di PAA.

Le dimensioni delle particelle differiscono significativamente da quelle riportate in Fig. 5.3: infatti si può osservare una maggiore, sebbene ancora irregolare, influenza dei parametri di miscelazione (la velocità del fluido nel canale di

miscelazione e i diametri dei micro-reattori) sulle dimensioni caratteristiche delle particelle.



**Figura 5.5.** Diametri caratteristici delle particelle di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ottenuti utilizzando il T-mixer da 3 mm (simbolo pieno) e 2 mm (simbolo vuoto) di diametro in funzione del numero di Reynolds: a)  $d_{4,3}$ ; b)  $d_{1,0}$ . Le PSD sono state ottenute dopo 5 minuti di trattamento con ultrasuoni e utilizzando PAA come disperdente.

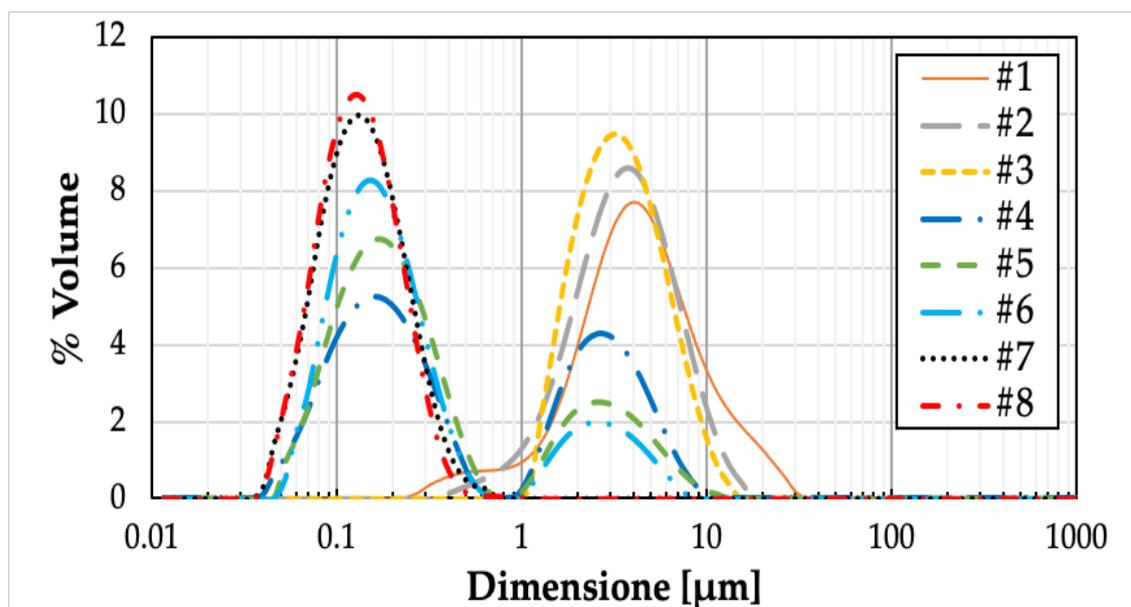
In particolare, il  $d_{4,3}$  (Fig. 5.5.a) diminuisce da  $\sim 5 \mu\text{m}$  a  $\sim 1 \mu\text{m}$  quando il numero di Reynolds aumenta da  $\sim 2,000$  a  $\sim 20,000$  nel T-mixer da 3 mm di diametro. Quando si utilizza il T-mixer da 2 mm di diametro si osservano valori di  $d_{4,3}$  inferiori per tutte le portate del fluido; questo indica una migliore qualità della miscelazione nella seconda tipologia di reattore.

Inoltre, i valori di  $d_{4,3}$  diminuiscono da  $\sim 1 \mu\text{m}$  ad un valore del numero di Reynolds di  $\sim 10,000$  a  $\sim 0,1 \mu\text{m}$  per valori del numero di Reynolds di 27,000-38,000.

Nel micro-reattore da 3 mm di diametro, il  $d_{1,0}$  (Fig. 5.5.b) aumenta per i numeri di Reynolds  $< 10,000$ , mentre scende improvvisamente al valore di Reynolds più alto indagato (cioè  $\sim 20,000$ ). È confermato che il miscelatore a T da 2 mm di diametro garantisce una migliore qualità di miscelazione, poiché il  $d_{1,0}$  mostra valori dimensioni inferiori anche alla portata del fluido meno elevata e si stabilizza a  $\sim 0,08 \mu\text{m}$  al numero di Reynolds di  $\sim 27,000$ -38,000.

Anche in questo caso, in Fig. 5.6 è illustrata la distribuzione volumetrica delle dimensioni di tutti i casi studiati.

Dal caso #4 al caso #6, cioè per intensità di miscelazione intermedie (tempi di miscelazione tra 6 e 3 ms), le V-PSD sono distribuzioni bimodali con due picchi, uno a  $\sim 2,7 \mu\text{m}$  per particelle grossolane e un altro a  $\sim 0,13 \mu\text{m}$  per particelle fini. Tali distribuzioni bimodali sono tipiche dello shattering, probabilmente causato dall'uso degli ultrasuoni, per cui i grandi agglomerati vengono rotti in aggregati (le particelle fini con dimensione del picco  $\sim 0,13 \mu\text{m}$ ) e agglomerati più piccoli (che mostrano una dimensione del picco di  $\sim 2,7 \mu\text{m}$ ) [58].



*Figura 5.6, Distribuzioni granulometriche per tutti i casi indagati. Le PSD sono state ottenute dopo 5 minuti di trattamento con ultrasuoni e utilizzando PAA come antiagglomerante. I casi da #1-4 sono ottenute nel micro-reattore a T da 3 mm di diametro, mentre i casi da #5-8 in quello da 2 mm di diametro.*

In Fig. 5.6, si evidenzia che il volume totale degli agglomerati più grandi diminuisce e il volume totale degli aggregati più piccoli aumenta all'aumentare del grado di miscelazione, mentre le dimensioni delle particelle di picco rimangono quasi le stesse.

Viceversa, dal caso #1 al caso #3 (elevati tempi di miscelazione, compresi tra 60 e 10 ms), le V-PSD indicano una distribuzione unimodale con la presenza di particelle prevalentemente grossolane, la cui dimensione è 2-3 volte inferiore a quelle mostrate in Fig. 5.4.

Infine, nelle condizioni di miscelazione più spinta (valori del tempo di miscelazione inferiori a 2 ms), i casi #7 e #8, le particelle sono di nuovo monodisperse, mostrando solo un picco a  $\sim 0,13 \mu\text{m}$ , caratteristico degli aggregati di  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Una possibile spiegazione di questo comportamento risiede nell'interazione tra il mixing ed i fenomeni che si verificano durante il processo di precipitazione, come discusso da molti autori [24,27].

Le particelle di dimensioni superiori vengono prodotte quando non si raggiunge una buona miscelazione (tempi di miscelazione elevati), a causa della combinazione di (1) un basso grado di omogeneizzazione dei reagenti, che produce livelli di sovrasaturazione locali elevati e (2) vortici nella scala di Kolmogorov grandi e di lunga durata, che possono racchiudere un numero elevato di particelle; queste possono rimanere vicine l'una all'altra abbastanza tempo da stabilire tra loro forti legami fisici. Questi ponti non possono essere spezzati dai bassi sforzi di taglio presenti nel fluido. Al contrario, ad elevati numeri di Reynolds, la miscelazione diventa più efficace (bassi tempi di miscelazione); si ottiene una sovrasaturazione più omogenea; si formano vortici di Kolmogorov piccoli e di breve durata, in modo che un numero inferiore di

particelle venga intrappolato all'interno di ciascun vortice e rimangano insieme per un tempo più breve. Queste particelle potrebbero formare sia piccoli aggregati che deboli agglomerati, questi ultimi caratterizzati da ponti che potrebbero essere rotti dagli elevati sforzi di taglio presenti nel fluido.

Per i risultati qui presentati (Fig. 5.6), si può affermare che deve essere raggiunto un tempo di miscelazione al massimo di 2 ms (casi #7 e #8) all'interno del microreattore per una buona omogeneizzazione delle soluzioni di  $MgCl_2$  (1M) e NaOH (2M), a concentrazioni così elevate.

Le nanoparticelle di  $Mg(OH)_2$  prodotte per i casi #7 e #8 sono infatti caratterizzate da aggregati o agglomerati deboli, quest'ultimi divisibili con l'utilizzo di ultrasuoni; la sonicazione ha come effetto quello di ottenere aggregati di ~ 100-200 nm.

Diversamente, le nanoparticelle di  $Mg(OH)_2$  prodotte per i casi #1-3 sono caratterizzate da agglomerati forti, che richiedono un'elevata energia per essere separate in aggregati, mostrando, così, delle V-PSD degli agglomerati di dimensioni micrometriche dopo 5 minuti di sonicazione.

Il livello intermedio di miscelazione dei casi #4-6, invece, è costituito da un insieme di agglomerati forti e deboli, che possono essere parzialmente scomposti in aggregati dagli ultrasuoni, portando ad una distribuzione caratterizzata da aggregati di ~100-200 nm e agglomerati con dimensione di ~2.7  $\mu m$ .

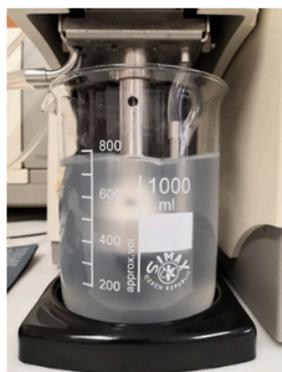
L'importanza del tempo di miscelazione come grandezza da controllare è confermata anche dal fatto che le sospensioni prodotte utilizzando microreattori diversi (3 e 2 mm di diametro per i casi #4 e #5, rispettivamente) e portate differenti (2720 e 780 mL/min per i casi #4 e #5, rispettivamente), ma con tempi di miscelazione simili (~6 ms) mostrano delle V-PSD (vedi Fig. 5.6) e dimensioni delle particelle (Fig. 5.5) simili.

### 5.3.1 Effetto Tyndall

La riduzione delle dimensioni delle particelle presentate in Fig. 5.5, rispetto a quelle riportate in Fig. 5.3, è stata confermata anche da un'ispezione visiva della sospensione di  $Mg(OH)_2$  contenuta nel becher di Hydro 2000 MU, come mostrato in Fig. 5.7, per i casi #7 e #8.

La sospensione di  $Mg(OH)_2$  cambia, passando da un colore biancastro ad uno bluastro a causa dell'effetto Tyndall. L'effetto Tyndall è un fenomeno di diffusione della luce dovuto alla presenza di particelle, di dimensioni comparabili a quelle delle lunghezze d'onda della luce incidente, presenti in sistemi colloidali, nelle sospensioni o nelle emulsioni. Questo si verifica quando la luce viene diffusa da particelle con diametri inferiori a ~900 nm [59], dimostrando la presenza di particelle di dimensioni nanometriche.

Al contrario, le sospensioni di particelle prodotte nei casi #1-6 non hanno mostrato l'effetto Tyndall a causa del fatto che la presenza di particelle grandi domina e maschera l'effetto delle particelle di dimensioni inferiori.



(a)



(b)

*Figura 5.7, Sospensioni di  $Mg(OH)_2$  nel becher di Malvern® Hydro 2000 MU prima (a) e dopo (b) l'applicazione di ultrasuoni in presenza di PAA per i casi #7 e #8.*



---

## Conclusioni

Il presente lavoro si era posto l'obiettivo di sviluppare una procedura sperimentale per la caratterizzazione delle cinetiche di cristallizzazione dell'idrossido di magnesio. L'oggetto principale dell'indagine è stato da un lato l'elaborazione di una tecnica di analisi delle immagini che consenta di ottenere informazioni quantitative circa i fenomeni di precipitazione, dall'altro la caratterizzazione granulometrica delle particelle di idrossido di magnesio.

In una prima fase, lo sviluppo della tecnica di analisi delle immagini ha richiesto la realizzazione di un set-up sperimentale appropriato. La scelta del micro-reattore, nel quale fare avvenire la precipitazione, è stata dettata sia dall'analisi dei dati di letteratura circa la qualità della miscelazione, sia dalla necessità di ottenere una perfetta visualizzazione del contenuto del canale verticale del miscelatore. Una volta realizzato il set-up sperimentale, si è passati alla caratterizzazione di quest'ultimo: le pompe sono state calibrate, il circuito idraulico è stato studiato dal punto di vista fluido-dinamico, i parametri della macchina fotografica sono stati ottimizzati e, infine, è stato regolato il sistema di illuminazione. Sono state condotte una serie di prove preliminari che hanno portato alla scelta della reazione di neutralizzazione tra NaOH ed HCl, come strumento per la convalida della tecnica. I risultati ottenuti, in termini di tempi di miscelazione, sono apparsi essere, in buona misura, coerenti con i dati presenti in letteratura. Tuttavia, le immagini catturate sono influenzate dalla rappresentazione di un flusso 3-D in un piano 2-D. Questo aspetto, insieme alla riduzione del dominio di interesse sono emersi come elementi limitanti la tecnica presentata. Per le future analisi, modifiche formali del micro-reattore utilizzato, come canali verticali di maggiore lunghezza e a sezione quadrata, potrebbero portare alla risoluzione delle problematiche riscontrate. In ogni caso, la tecnica sperimentale si candida potenzialmente come strumento per lo studio e la visualizzazione di reazioni estremamente veloci (ad es. la precipitazione dell'idrossido di magnesio), che avvengono con consumo di ioni ossidrilici.

La seconda parte del lavoro, invece, si è concentrata sulla caratterizzazione della granulometria delle particelle di idrossido di magnesio e, in particolare, su come quest'ultima venga influenzata dal grado di omogeneizzazione dei reagenti nell'ambiente di reazione. Le sospensioni di idrossido di magnesio ottenute sono state misurate utilizzando un granulometro Malvern® Mastersizer 2000, che utilizza il metodo di diffrazione della luce laser come sistema di analisi. Nuovamente, prima di procedere con le misurazioni delle distribuzioni delle dimensioni delle particelle, è stata studiata ed analizzata una metodologia di investigazione. Una volta raggiunto il grado di accuratezza desiderato, sono iniziate le analisi dei campioni prodotti. L'importanza del tempo di miscelazione, o in altri termini della qualità della miscelazione, come grandezza da controllare è stata confermata. Tempi di miscelazioni dei reagenti pari ad un paio di millisecondi, infatti, si sono rivelati essere necessari per la produzione di particelle di dimensioni nanometriche, aventi una distribuzione delle dimensioni monodispersa.

Per concludere, si riconosce la necessità di ulteriori sviluppi del set-up sperimentale e della tecnica di analisi delle immagini, in modo tale da poter sfruttare la metodologia qui proposta come strumento di analisi del processo di precipitazione dell'idrossido di magnesio. La caratterizzazione granulometrica delle particelle ha, invece, dato i risultati attesi per quanto concerne l'effetto della miscelazione dei reagenti sulla granulometria del prodotto finale.



---

## Bibliografia

- [1] Commissione Europea, Comunicazione della Commissione Europea al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni, “Resilienza delle materie prime critiche: tracciare un percorso verso una maggiore sicurezza e sostenibilità”, COM(2020) 474 final, Bruxelles, 3.9.2020
- [2] Bardi, U. Extracting Minerals from Seawater: An Energy Analysis. *Sustainability* 2010, 2 (4), 980–992.
- [3] Cipollina, A.; Bevacqua, M.; Dolcimascolo, P.; Tamburini, A.; Brucato, A.; Glade, H.; Buether, L.; Micale, G. Reactive Crystallisation Process for Magnesium Recovery from Concentrated Brines. *Desalination and Water Treatment* 2015, 55 (9), 2377–2388.
- [4] X. Song, S. Sun, D. Zhang, J. Wang, J. Yu, Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011) 416–421.
- [5] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, New York, McGraw-Hill, 2003.
- [6] C. Henrist, J.P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots, Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution, *J. Cryst. Growth.* 249 (2003) 321–330.
- [7] W.P. Henry, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed. (Sharpe, A.G.), *J. Chem. Educ.* 70 (1993) A304.
- [8] Rudnick, R.L. and Gao. S. (2003). Composition of the Continental Crust. In: *Treatise on Geochemistry*, Volume 3. Editor: Roberta L. Rudnick. Executive Editors: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian. pp. 659. ISBN 0-08-043751-6. Elsevier, p.1-64.
- [9] Shand (2006). *The Chemistry and Technology of Magnesia* – Chapter 2: Formation and occurrence of magnesite and brucite.
- [10] European Commission, Study on the EU’s list of Critical Raw Material (2020), Factsheet on Critical Raw Materials.
- [11] A. Cipollina, A. Misseri, G.D.A. Staiti, A. Galia, G. Micale, O. Scialdone, Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water, *Desalin. Water Treat.* 49 (2012) 390–403.
- [12] Maurizio Bevacqua, *Closing the Loop : Study of Integrated Cycles With Natural and Artificial Solutions for the Production of Energy , Minerals and Fresh Water*, (2017).

- 
- [13] M.H. Gong, M. Johns, E. Fridjonsson, P. Heckley, Magnesium Recovery from Desalination Brine, (2018) 49–54.
- [14] Klein, H.; Smith, M. D.; Driy, J., Homogeneous nucleation of magnesium hydroxide, *Talanta*, 1967, Vol. 14, pp.937-940.
- [15] O. Söhnel, J. Mareček, Precipitation of magnesium hydroxide, 40060 Usti nad Labem, (1977).
- [16] L. B. Brakalov, On the mechanism of magnesium hydroxide ripening, *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, No. 2, pag. 305-312, (1985).
- [17] A. Packtear, The Rapid Precipitation of Magnesium Hydroxide from Aqueous Solutions: Analysis of Nucleation and Crystal Growth Kinetics, Final Nucleus Numbers and Primary Crystal Sizes, *Crystal Res. And Technol.*, Vol. 20, No. 3., pag. 329-336, (1985).
- [18] Gunns, D.: *Chem. Eng. Sci.* 27,1293(1972).
- [19] Packtear et al.: *Crystal Res. & Technol.* A) 16, 1419 (1981);B) 17, 693 (1982).
- [20] NIELSENA, E.: *Kinetics of Precipitation*, Oxford, New York 1964. A) Ch 2; B) Ch 4;C) Ch6; D)Ch3.
- [21] S. Bhandarkar, R. Brown, J. Estrin, Studies in rapid precipitation of hydroxide of calcium and magnesium, *Journal of Crystal Growth*, No. 97, pag. 406-414, Amsterdam, (1989).
- [22] Alamdari, A.; Rahimpour, M. R.; Esfandiari, N.; Nourafkan, E. Kinetics of Magnesium Hydroxide Precipitation from Sea Bittern. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2008, 47 (2), 215–221.
- [23] Yuan, Q.; Lu, Z.; Zhang, P.; Luo, X.; Ren, X.; Golden, T. D. Study of the Synthesis and Crystallization Kinetics of Magnesium Hydroxide. *Materials Chemistry and Physics* 2015, 162, 734–742.
- [24] *Crystallization Technology Handbook*, 2nd ed., rev.expanded.; Mersmann, A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2001.
- [25] A.L. A. Myerson, D. Erdemir, *Handbook of Industrial Crystallization*, Elsevier, 2002.
- [26] Lewis, A.; Seckler, M.; Kramer, H. J. M.; Rosmalen, G. van. *Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications*; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom, 2015.
- [27] Karpiński, P.H. and Bałdyga, J. (2019) 'Precipitation Processes', in Myerson, A.S., Erdemir, D., and Lee, A.Y. (eds) *Handbook of Industrial Crystallization*. 3rd edn. Cambridge University Press, pp. 216–265.
- [28] Söhnel, O., and Mullin, J.W. (1988). /. *Colloid. Interface Sci.* 123, 43.
- [29] Packter, A.J. (1974). *J. Cryst. Growth* 21, 191.

- 
- [30] Bogg, T. G., Harding, M. J., and Skinner, D. N. (1976). *J. Photogr. Sci.* 24, 81–95.
- [31] Kashchiev, D. 2008. Toward a better description of the nucleation rate of crystals and crystalline monolayers. *The Journal of Chemical Physics*, 129, 164701.
- [32] Sunagawa, I. 2005. *Crystals: Growth, Morphology and Perfection*, Cambridge University Press.
- [33] Ilievski, D. and White, E. T. 1994. Agglomeration during precipitation: agglomeration mechanism identification for  $\text{Al}(\text{OH})_3$  crystals in stirred caustic aluminate solutions. *Chemical Engineering Science*, 49, 3227–3239.
- [34] Von Smoluchowski, M. 1917. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 92, 129–168.
- [35] Gardner, K. H. and Theis, T. L. 1996. A unified kinetic model for particle aggregation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 180, 162–173.
- [36] G. R. Zeichner and W. R. Schowalter, Use of trajectory analysis to study stability of colloidal dispersions in flow fields, *AIChE J.*, 23: 243 (1977).
- [37] N. Fuchs, Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole, *Zeitschr. Phys.*, 89: 736 (1934).
- [38] Bramley, A. S., Hounslow, M. J. and Ryall, R. L. 1997. Aggregation during precipitation from solution. Kinetics for calcium oxalate monohydrate. *Chemical Engineering Science*, 52, 747–757.
- [39] R. David and M. Clark, in *Mixing in Coagulation and Flocculation* (AWWA, ed.), Denver, CO, p. 170 (1991).
- [40] Baldyga, J. and Bourne, J. R. 1999. *Turbulent Mixing and Chemical Reactions*, Wiley.
- [41] Torbacke, M. and Rasmuson, A. C. 2001. Influence of different scales of mixing in reaction crystallization. *Chemical Engineering Science*, 56, 2459–2473.
- [42] Baldyga, J., and Bourne, J.R. (1986). In *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, p. 145, Gulf Publishing, Houston.
- [43] Baldyga, J., Makowski, L., Orciuch, W., 2005. Interaction between mixing, chemical reactions, and precipitation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, 5342–5352

- 
- [44] Bertrand, M.; Plasari, E.; Baron, P. Methods for the Characterization and Comparison of Mixing Efficiency of Different Confined Opposing Jet Mixing Devices. 9.
- [45] Gillian, J. M.; Kirwan, D. J. Identification and Correlation of Mixing Times in Opposed-Jet Mixers. 23.
- [46] Liu, L., and Fox, R. O. (2006). Predictions for chemical processing in confined impinging jets reactors, *AIChE J.*, 52, 731–744.
- [47] Mark Roelands; Jos Derksen; Joop ter Horst; Herman Kramer; Peter Jansens. An Analysis of Mixing in a Typical Experimental Set-up to Measure Nucleation Rates of Precipitation Processes. *Chem. Eng. Technol.* 2003, 7.
- [48] *Crystallization: Basic Concepts and Industrial Applications*; Beckmann W.; 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
- [49] *Industrial Crystallization Process Monitoring and Control: CHIANESE:IND.CRYST.PROC. O-BK*; Chianese, A., Kramer, H. J. M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012.
- [50] Johnson, R. A., Miller, I. and Freund, J. E. 2011. *Miller & Freund's Probability and Statistics for Engineers*, Prentice Hall PTR.
- [51] Bohren, C.F. and Huffman, D.R. (1983), *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [52] Boxman, A. (1992) Particle size measurement for the control of industrial crystallisers. PhD thesis. Delft University of Technology, Delft, The Netherlands.
- [53] Walter Maraschini e Mauro Palma, *Enciclopedia della Matematica*, in *Le Garzantine*, A-L, Edizione speciale per il Corriere della Sera, Garzanti, 2014, v. grafica computerizzata.
- [54] Malvern Instruments Ltd. 2007, *Mastersizer 2000 User Manual*, MAN0384-1.0, 2010.
- [55] D.L. Marchisio, L. Rivautella, A.A. Barresi, Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation, *AIChE J.* 52 (2006) 1877–1887.
- [56] M. Kucher, D. Babic, M. Kind, Precipitation of barium sulfate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 45 (2006) 900–907.
- [57] H.C. Schwarzer, W. Peukert, Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles, *AIChE J.* 50 (2004) 3234–3247.

- [58] N.G. Özcan-Taşkin, G. Padron, A. Voelkel, Effect of particle type on the mechanisms of break up of nanoscale particle clusters, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2009) 468–473.
- [59] X. Pan, Y. Wang, Z. Chen, D. Pan, Y. Cheng, Z. Liu, Z. Lin, X. Guan, Investigation of antibacterial activity and related mechanism of a series of nano-Mg(OH)<sub>2</sub>, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 1137–1142.



---

## Sitografia

- [a] <http://www.theoil drum.com/node/3086>.
- [b] [https://www.lucintel.com/magnesiumhydroxidemarket.aspx?gclid=CjwKCAjwqeFBhAsEiwA2G7Nl6mfifi4dlIaVtbTIvjDhrliw sfGE2ouiPwk1q lOAKfdNCUwES7dsxoCGdAQA vD\\_BwE](https://www.lucintel.com/magnesiumhydroxidemarket.aspx?gclid=CjwKCAjwqeFBhAsEiwA2G7Nl6mfifi4dlIaVtbTIvjDhrliw sfGE2ouiPwk1q lOAKfdNCUwES7dsxoCGdAQA vD_BwE).
- [c] <https://socratic.org/questions/what-are-solubility-curves>.
- [d] [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-determination-of-metastable-zone-width-by-polythermal-method\\_fig2\\_325184312](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-determination-of-metastable-zone-width-by-polythermal-method_fig2_325184312).
- [e] <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polymethacrylate%20type.html>
- [f] <https://www.vitrummioni.com/news/quali-sono-le-differenze-tra-policarbonato-plexiglas-e-vetro/>
- [g] [https://www.fluidotech.it/site/assets/files/1319/fg200-300\\_gear\\_pump-motor\\_unit\\_datasheet.pdf](https://www.fluidotech.it/site/assets/files/1319/fg200-300_gear_pump-motor_unit_datasheet.pdf)
- [h] <https://www.reflex-mania.com/sensibilita-iso-fotografia/>
- [i] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Map%3A\\_General\\_Chemistry\\_\(Petrucci\\_et\\_al.\)/17%3A\\_Additional\\_Aspects\\_of\\_Acid-Base\\_Equilibria/17.3%3A\\_Acid-Base\\_Indicators](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Map%3A_General_Chemistry_(Petrucci_et_al.)/17%3A_Additional_Aspects_of_Acid-Base_Equilibria/17.3%3A_Acid-Base_Indicators)
- [j] <https://www.soprallerighe.org/modello-rgb/>
- [k] <https://www.luxemozione.com/2017/06/indice-di-resa-cromatica.html>



# *Ringraziamenti*

*A conclusione di questo elaborato, desidero menzionare tutte le persone, senza le quali il traguardo raggiunto non esisterebbe nemmeno.*

*Ringrazio sinceramente il Professore D. Marchisio, la Professoressa F. Scargiali il Professore A. Cipollina ed il Prof. G.M. Micale per avermi permesso di svolgere questo lavoro di tesi nell'ambito del progetto europeo "SEArcularMINE".*

*Ringrazio il Dott. G. Battaglia, il Dott. ed amico S. Romano per il tempo speso insieme, gli insegnamenti ed il metodo che mi hanno permesso di crescere.*

*Ringrazio immensamente i miei genitori, Gianluigi e Cristina, mio fratello Alessandro e la mia compagna di vita Sara. Devo a loro ciò che sono e ciò che diventerò.*

*Ringrazio la mia famiglia.  
Si sono stretti, tutti, intorno a me quando ne ho avuto bisogno.  
Ho sentito tutti accanto, chi da vicino, chi da lontano, chi dall'alto.  
Questo per me è il significato di famiglia.*

*Ringrazio i miei amici, quelli veri.  
Anche loro mi hanno aiutato a non cedere.*

*Ringrazio me stesso oggi, per ricordarmene domani.  
Perché quando tutto si è fatto buio, anche letteralmente,  
tra alti e bassi,  
aiutato,  
non ho mai mollato.*

*Una nota personale...*

*La vita è bellezza, ammirala.*

*La vita è un'opportunità, coglila.*

*La vita è beatitudine, assaporala.*

*La vita è un sogno, fanne una realtà.*

*La vita è una **sfida**, affrontala.*

*La vita è un dovere, compilo.*

*La vita è un gioco, giocalo.*

*La vita è **preziosa**, abbine cura.*

*La vita è una ricchezza, conserva.*

*La vita è amore, donala.*

*La vita è un mistero, scopri.*

*La vita è promessa, adempila.*

*La vita è tristezza, superala.*

*La vita è un inno, cantalo.*

*La vita è una lotta, accettala.*

*La vita è un'avventura, rischiala.*

*La vita è **felicità**, meritata.*

*La vita è la **vita**, difendila.*