

# Modificarea distribuției dimensiunilor particulelor de carbonat de calciu precipitat prin utilizarea câmpului ultrasonic

RALUCA ISOPESCU<sup>1\*</sup>, MIHAELA MOCIOF<sup>1</sup>, MIHAELA MIHAI<sup>1</sup>, CARMENCITA MATEESCU<sup>2</sup>, GABRIEL DABUJA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Ingineria Materialelor, Str. Polizu, Nr 1-7, 011061 București, România

<sup>2</sup> Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, Str. Atomilor, 105 bis, 077125 București - Măgurele, România

*Calcium carbonate was precipitated in an effort to obtain particles with smaller size and narrower distribution, in a fed-batch reactor by the reaction between  $K_2CO_3$  and  $Ca(NO_3)_2$ . A microscopic method is used to determine the particle size distribution (PSD) dynamics and to visualize the shape of particles and agglomerates during the precipitation. The PSD dynamics and the image analysis allowed to conclude that nucleation and agglomeration occur along the whole reaction time, and agglomeration is the main size-increasing mechanism. Ultrasound irradiation (20 kHz) is used to correct the PSD after the final reaction time and after aging. The sonic energy introduced in the system led to a mean particle size reduction and a narrow PSD. The PSD for the final product, determined by the microscopic method was in good agreement with that obtained using a commercial laser-beam granulometer.*

*Key words: precipitated calcium carbonate, ultrasound irradiation, particle size distribution, agglomeration*

Carbonatul de calciu precipitat se utilizează în principal în industria cosmetică, la prepararea vopselelor și a pigmentilor, ca aditiv la prelucrarea maselor plastice și în industria cauciucului. Pentru utilizările menționate, morfologia, structura, diametrul mediu și distribuția dimensiunilor particulelor (DDP) sunt elementele esențiale prin care se apreciază calitatea carbonatului de calciu.

Din cele trei forme morfologice sub care se prezintă carbonatul de calciu, și anume, calcit - rombic, aragonit - acicular și vaterit - sferic, din punct de vedere termodinamic calcitul este forma stabilă. La precipitarea carbonatului de calciu în fază lichidă se obțin simultan toate cele trei forme polimorfe, iar raportul dintre acestea depinde de următoarele condiții de operare: temperatură, pH, suprasaturație [1-3], de intensitatea agitării [4,5] și de prezența unor aditivi în masa de reacție [6,7].

Dimensiunea medie a particulelor și DDP sunt influențate de nucleația sub diferite forme polimorfe și de prezența unei faze amorfe în cursul precipitării [8]. În general, la cristalizarea reactivă a sărurilor greu solubile, nucleația intensă care se produce pe tot parcursul adăugării reactanților, împreună cu aglomerarea, sunt mecanismele dominante ale formării particulelor. Mecanismul aglomerării, înțeles ca formarea unor conglomerate de particule legate prin forțe de atracție fizice, este influențat de energia mecanică introdusă în mediul de reacție, de obicei prin agitare. Un rol important în procesul de formare și consolidare al aglomeratelor îl are suprasaturația [12]. Descărcarea suprasaturației prin nucleație și creșterea pe agregatele formate creează punți solide în interiorul acestora conducând la mărirea rezistenței lor la rupere. Cum nucleația și creșterea moleculară sunt favorizate de intensitatea agitării, aglomerarea, privită ca un rezultat al echilibrului dintre procesele de agregare și de spargere, nu este în mod clar limitată de intensitatea agitării atâta timp cât are loc și o reacție chimică care produce suprasaturație. Între particulele care se aglomerează prin ciocnire pot exista și incluziuni de lichid care prin cristalizare, formează punți

definitive între acestea [13]. În cazul carbonatului de calciu, între particulele cristaline se poate îngloba o fază amorfă precipitată care prin trecerea la o formă cristalină consolidează agregatele în aglomerate.

Instabilități hidrodinamice, prin vitezele locale dezvoltate au un efect important asupra interacțiunilor dintre particule. Forma suprafețelor cristalelor și sarcina lor electrică sunt de asemenea importante pentru faza de aglomerare [12,13]. Mecanismul complex al formării și creșterii particulelor a fost remarcat pentru o clasă largă de produse obținute prin cristalizare reactivă în regim semicontinuu cu agitare [8,9]. Suprapunerea mecanismelor de creștere a cristalelor și de aglomerare a acestora face ca problema controlului DDP prin modificarea condițiilor de operare să fie dificilă.

Într-o reacție de precipitare, undele ultrasonice cu frecvențe de ordinul kHz sau MHz și cu putere specifică relativ mare ( $> 0.1 \text{ W/cm}^2$ ) influențează valoarea concentrației de suprasaturație la care apare nucleația și indirect viteza procesului, induc transformări ireversibile în structura particulelor solide rezultate, determină fenomene de instabilitate pe suprafața lor cu efecte foarte diverse [4,10,11,14-15], cu alte cuvinte orientează reacția de precipitare și procesul de cristalizare spre obținerea unui produs cu proprietăți impuse de necesități tehnologice sau de utilizatori. S-a observat experimental că, prin aplicarea ultrasunetelor, agregarea și aglomerarea particulelor se reduce și acest efect se accentuează cu creșterea puterii specifice a energiei sonice introduse în sistem. Pentru un produs finit, prin aplicarea câmpului sonic, conglomeratele de cristale formate prin agregare și aglomerare se sparg rezultând un produs cu distribuție granulometrică mai restrânsă al cărui diametru mediu este mai mic. Influența câmpului sonic este dată de raportul dintre puterea specifică introdusă în sistem și rezistența mecanică a agregatelor, a aglomeratelor și chiar a cristalelor. În general, rezistența mecanică a agregatelor este mai redusă și acestea vor fi afectate în principal de vibrațiile produse de câmpul sonic.

\* Tel.: 0722265848

În lucrările [18-22], mecanismul aglomerării cristalelor este prezentat ca o succesiune de trepte de agregare. Agregatele se formează prin coliziunea cristalelor datorită forțelor mecanice introduse în sistem sau a forțelor de atracție electrostatică dintre sarcinile de pe suprafața particulelor. Agregatele formate prin forțe de atracție electrostatică se dispersează în câmp sonic prin acțiunea forțelor de forfecare a undelor sonice. În faza de creștere a cristalelor, agregatele formate se consolidează în câmp sonic, dacă stratul de lichid aderent la suprafața cristalelor este suprasaturat și astfel devin destul de rezistente pentru a nu se destrutura sub acțiunea vibrațiilor. În lucrările [11,16] se aprofundează acest mecanism, iar concluziile experimentale se utilizează pentru controlul agregării și apoi al aglomerării cristalelor pentru obținerea unui produs cu calitate impuse. Se constată că, la creșterea puterii câmpului sonic, nu se reduce valoarea diametrului celor mai mici particule, ca urmare cristalele nu se divid, în schimb se modifică numărul particulelor cu diametru mare, adică numărul aglomeratelor și, ca urmare, spectrul granulometric se restrânge și se deplasează spre valori mai mici ale diametrului, fenomen accentuat de creșterea puterii câmpului sonic. Peste o anumită valoare a acestei puteri, influența câmpului sonic devine nesemnificativă, demonstrând că aglomeratele și cristalele rămase sunt rezistente la acțiunea undelor ultrasonice. Același efect s-a observat și în cazul unei suspensii apoase de carbonat de ceriu rezultată dintr-o reacție de precipitare [10] la aplicarea câmpului sonic ca tratament final, de condiționare, a produsului de reacție.

Introducerea unei suspensii apoase de carbonat de calciu în câmp sonic, are ca efect reducerea semnificativă a diametrului particulelor (factorul de reducere este de 10 -50), simultan cu creșterea stabilității acestui sistem dispers (factorul de stabilitate este de 50-100) [15].

În precipitarea carbonatului de calciu, obținerea unui produs cu proprietăți prestabilite și controlabile în cursul sintezei este un obiectiv dificil, încă nerezolvat, dar foarte important pentru a asigura utilizările finale ale produsului. În acest sens, stabilirea unor metode de analiză a evoluției DDP în timpul precipitării, concomitent cu urmărirea morfologiei cristalelor este una din etapele esențiale pentru a identifica mecanismele de creștere, a formula modele cinetice necesare modelării și controlului procesului. În lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute la precipitarea  $\text{CaCO}_3$  din fază lichidă și ajustarea DDP prin utilizarea energiei câmpului ultrasonic. Studiul evoluției în

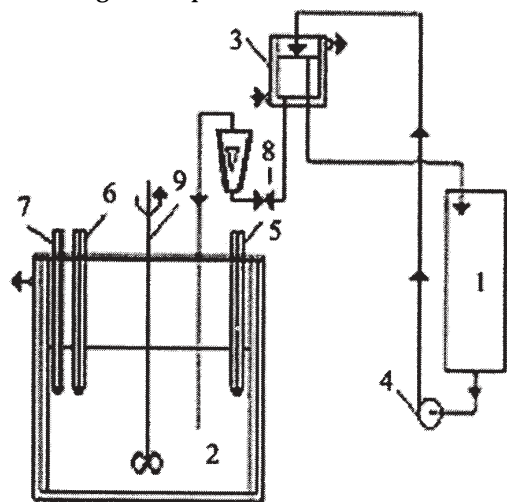


Fig. 1. Instalația experimentală: 1 rezervor soluție, 2 vas de reacție, 3 vas de nivel constant, 4 pompă peristaltică, 5 electrod de pH, 6 electrod selectiv, 7 termometru, 8 ventil de reglare debit, 9 agitator tip elice

timp a DDP s-a realizat printr-o metodă microscopică ce permite și aprecierea calitativă a formelor particulelor și aglomeratelor. Testarea acestei metode și validarea ei prin compararea rezultatelor cu DDP obținute prin metode granulometrice clasice a constituit un alt obiectiv al prezentului studiu.

## Partea experimentală

### a. Precipitarea carbonatului de calciu în regim semicontinuu

Carbonatului de calciu precipitat s-a obținut prin reacția dintre  $\text{K}_2\text{CO}_3$  și  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , în regim izoterm, la temperatura de  $40 \pm 0,05$  °C. În reactorul cu volumul de 500 mL (fig. 1) s-au introdus 100 mL soluție  $\text{K}_2\text{CO}_3$  0,1 M care s-au adus la temperatura de regim. Cel de-al doilea reactant, având aceeași concentrație, s-a introdus cu un debit mediu de 80 mL/h, sub agitare (450 rot/min), la un pH de 9,5, pH menținut constant prin adaos de soluție de KOH. După terminarea adăugării reactantului, amestecul de reacție s-a agitat încă 60 min (etapa de maturare), apoi s-a filtrat, iar precipitatul s-a spălat cu apă distilată la 40 °C și apoi s-a uscat la 105 °C timp de o oră.

### b. Metoda de analiză a DDP

DDP s-a determinat cu metoda microscopică. Probele prelevate cu o pipetă din masa de reacție, din 15 în 15 minute, s-au depus pe lame de microscop. Lamele au fost uscate rapid în etuvă la temperatura de 105°C pentru a opri procesul de transformări polimorfe, după care faza solidă a fost analizată microscopic. Imaginile de la microscop s-au transmis cu o cameră de luat vederi digitală la un calculator și s-au prelucrat cu un program specializat, care măsoară diametrul Feret, aria proiectată, volumul și factorul de formă al fiecărei particule, mărimi necesare calculului ariei specifice. Pentru a avea o bună reprezentare a DDP, numărul de probe prelevate a fost suficient de mare pentru ca numărul particulelor măsurate să fie cel puțin 400. În aceste condiții, eroarea de estimarea a diametrului mediu al particulelor scade sub 2% [23]. Pentru a evidenția legea de distribuție a particulelor, DDP s-a reprezentat sub formă de histograme ale frecvențelor relative (procente în bază număr), utilizând clase granulometrice egale. În unele reprezentări grafice s-a preferat, pentru claritatea analizei, utilizarea liniei poligonale care unește centrele claselor, reprezentând DDP ca pe o funcție continuă. Din DDP s-au calculat diametrele medii ale particulelor la fiecare moment de timp pentru a avea o măsură globală a evoluției procesului. Analiza microscopică a permis pe lângă urmărirea evoluției în timp a DDP, și vizualizarea

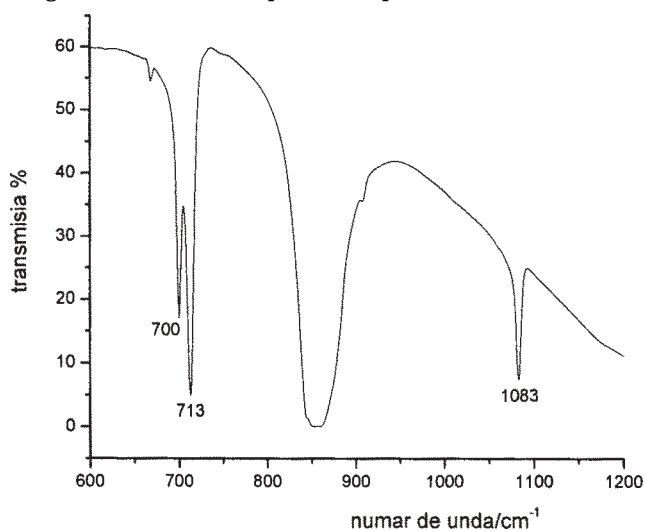


Fig. 2. Spectru FT-IR pentru  $\text{CaCO}_3$  precipitat

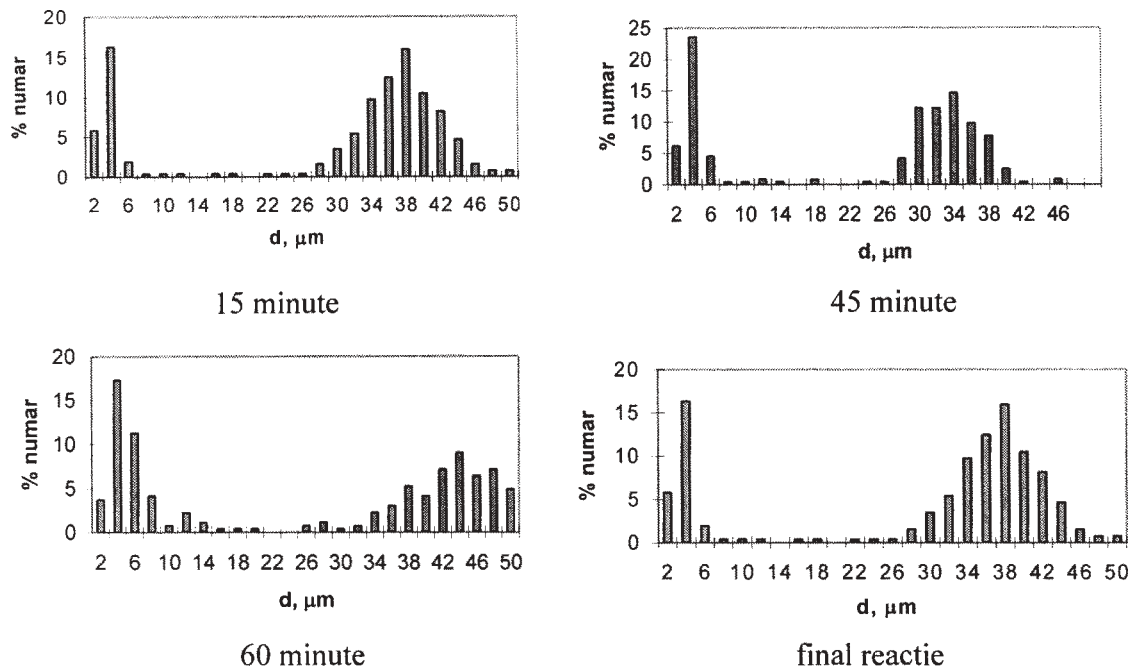


Fig. 3. Evoluția DDP la precipitarea  $\text{CaCO}_3$

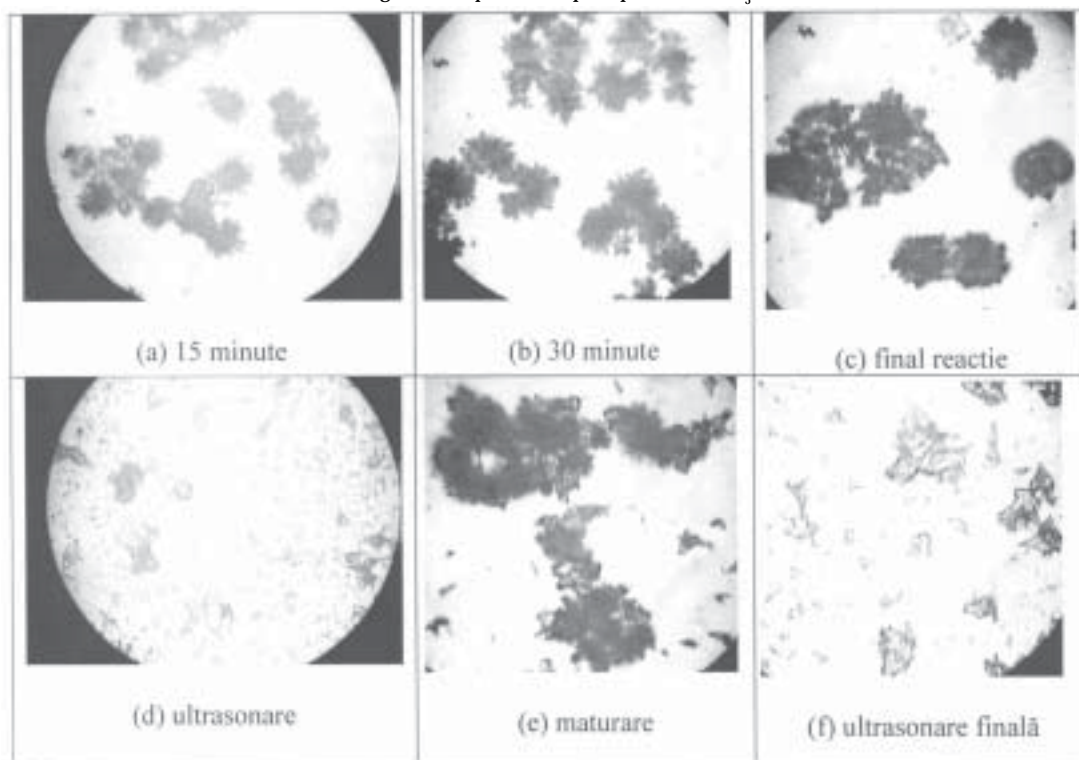


Fig. 4. Forma particulelor de  $\text{CaCO}_3$  pe parcursul precipitării și maturării

formelor agregatelor în creșterea. Pentru a asigura reproductibilitatea datelor și a valida metoda de măsurare propusă, reacția de precipitare a  $\text{CaCO}_3$  în condițiile prezentate mai sus s-a repetat.

#### c. Studiul efectului ultrasonării suspensiei de carbonat de calciu asupra DDP

S-au determinat experimental condițiile de aplicare ale câmpului ultrasonic asupra suspensiei de carbonat de calciu precipitat pentru a obține un produs final cu dimensiuni mici. Astfel, proba precipitată în aceleași condiții cu cele descrise anterior, după terminarea reacției, s-a introdus 10 min în câmp de ultrasunete (frecvența de 20 kHz). După ultrasonare a urmat faza de maturare, iar în final suspensia s-a menținut încă 10 min în același câmp sonic. DDP s-a măsurat pe parcursul reacției la intervale

de 15 min, după prima ultrasonare, după maturarea precipitatului și după ultrasonarea finală.

#### Rezultate și discuții

Urmărirea procesului de formare și creștere a particulelor de carbonat de calciu s-a realizat prin analiza variației în timp a DDP și prin evaluarea microscopică a formei și dimensiunilor particulelor individuale și ale aglomeratelor. Produsul granular obținut s-a analizat morfologic prin spectroscopie în infraroșu, FT-IR (Perkin Elmer). Aragonitul se caracterizează printr-o vibrație de alungire simetrică a carbonatului ( $\nu_1$ ) la numărul de undă  $1083 \text{ cm}^{-1}$  și o vibrație transversală ( $\nu_2$ ) la  $853 \text{ cm}^{-1}$ , alte picuri specifice fiind la  $700 \text{ cm}^{-1}$  și  $712 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Spectrul FT-IR (fig. 2) și forma aciculară a cristalelor ce constituie

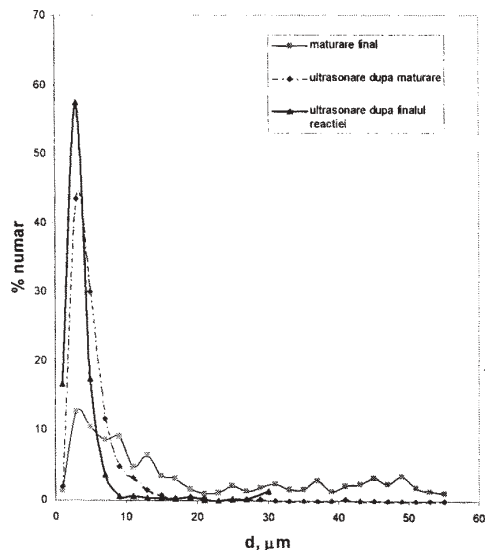


Fig. 5. DDP după ultrasonare și după maturare

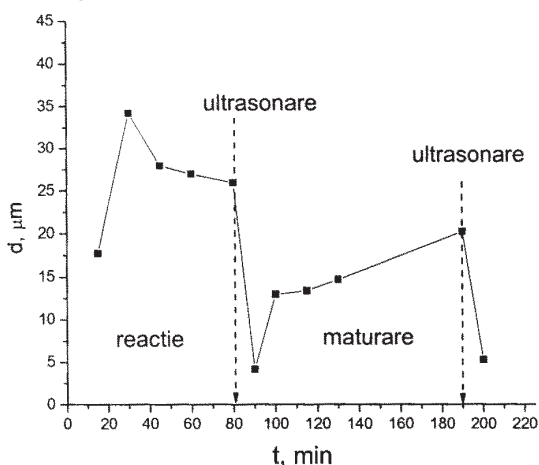


Fig. 6. Variația diametrului mediu al particulelor pe parcursul precipitării

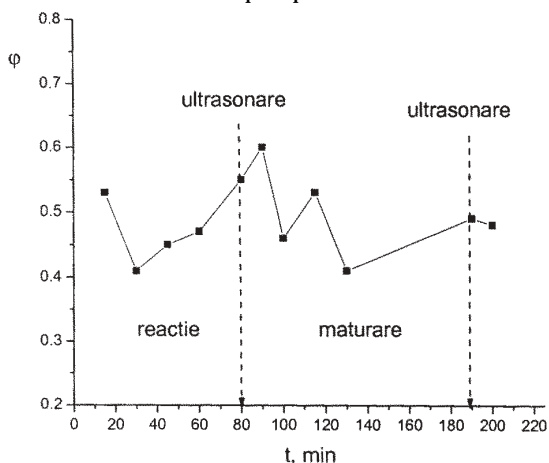


Fig. 7. Variația factorului de formă mediu,  $\phi$ , pe parcursul precipitării

agregatele (fig. 4) relevă existența preponderentă a aragonitului în produsul de reacție. S-a constatat că, pe parcursul desfășurării reacției chimice, DDP prezintă un aspect bimodal specific proceselor controlate de nucleație și aglomerare (fig. 3). Ponderea particulelor mici crește în timp, ceea ce conduce la ipoteza că mecanismul de nucleație este dominant. Cel de-al doilea mod al distribuției se deplasează spre dimensiuni mai mari, fără ca numărul particulelor din domeniul intermediar să crească mult în pondere, fapt care poate să susțină ipoteza unei viteze de creștere moleculară mică, particulele mari formându-se

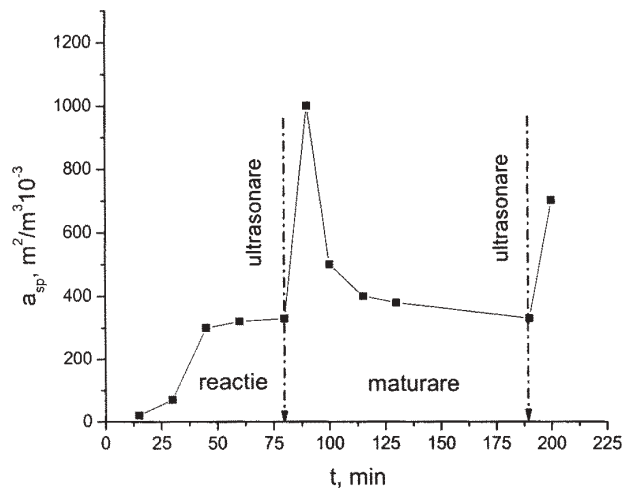


Fig. 8. Variația ariei specifice a  $\text{CaCO}_3$  precipitat pe durata desfășurării procesului

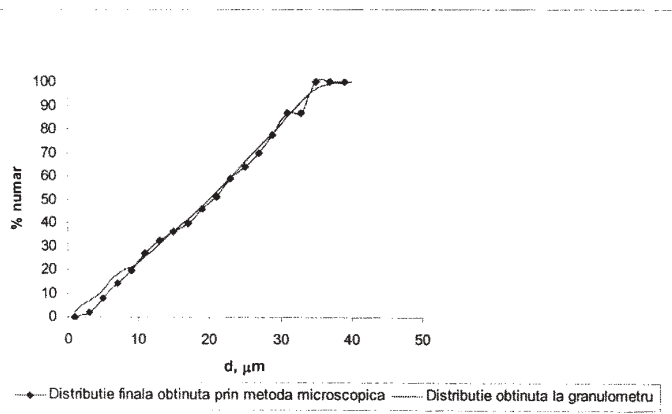


Fig. 9. Distribuția cumulativă a dimensiunilor particulelor de  $\text{CaCO}_3$  obținută prin metoda microscopică și determinată la granulometru cu rază laser.

în special prin aglomerare. Deoarece suprasaturația este mare pe tot parcursul adăugării reactanților, mecanismul aglomerării este activ până la sfârșitul reacției. Forma agregatelor și a particulelor pe parcursul reacției și după introducerea în câmpul ultrasonic sunt prezentate în figura 4. Imaginile corespunzătoare diverselor timpuri de reacție pun în evidență agregate de particule aciculare (fig. 4 a și b) în care punțile nu sunt încă bine formate, în timp ce, la sfârșitul reacției (fig. 4 c) aglomeratele sunt mult mai compacte indicând dispariția unor eventuale incluziuni de soluție între cristale. Ultrasonarea duce la distrugerea aglomeratelor (fig. 4d) care se refac parțial în perioada de maturare (fig. 4e). Introducerea în câmp de ultrasunete a suspensiei proaspăt obținute produce o modificare bruscă și în forma DDP. Particulele mari formate prin aglomerare, în care punțile de legătură sunt probabil încă instabile, se rup și distribuția devine unimodală, cu dispersie redusă (fig. 5) și cu valoarea medie a dimensiunii de  $4 \mu\text{m}$  (fig. 6). Analiza variației DDP reprezentată în figura 5 arată că în perioada de maturare a precipitatului apare un proces de creștere în dimensiune a particulelor datorat probabil redizolvării și reformării de punți prin aglomerare. Agitarea continuă a suspensiei în faza de maturare precum și lipsa reacției chimice care să producă o suprasaturație mare și relativ constantă în mediul de precipitare nu permit formarea unor aglomerate mari, dar favorizează coliziunea particulelor mici și o posibilă creștere moleculară cauzată de redizolvarea nucleelor. La sfârșitul maturării DDP este mai largă și deplasată spre dimensiuni mai mari. Ultrasonarea suspensiei după perioada de maturare



produce o nouă rupere a punților din aglomeratele formate (fig. 4d). Forma DDP pentru produsul obținut după ultima ultrasonare (fig. 5) susține ipoteza că în perioada de maturare punțile formate sunt mai stabile neputând fi distruse în aceeași măsură de energia câmpului sonic utilizat. Dimensiunea medie a particulelor este de 6 μm (fig. 6), mai mare decât cea obținută după prima ultrasonare.

Variația factorului de formă mediu pe parcursul precipitării este prezentată în figura 7. Se remarcă o creștere către 1 a factorului de formă pe măsura formării aglomeratelor și o descreștere a sa în urma ultrasonării. Evoluția în timp a factorului de formă este în concordanță cu variația ariei specifice prezentată în figura 8.

Determinarea DDP pentru produsul final obținut s-a făcut și prin analiza clasică utilizând un granulometru cu laser. Distribuția obținută este exprimată în bază masă. Pentru compararea acestei distribuții cu cea măsurată cu metoda microscopică s-a efectuat transformarea ei în bază număr, utilizând formula propusă în [25]:

$$N_i = \frac{[M(d_i) - M(d_{i-1})] \cdot m_T}{\bar{d}_i^3 \cdot \rho_s \cdot \varphi} \quad (1)$$

Având în vedere erorile care se introduc inerent într-o astfel de operație, erori care provin în principal din evaluarea factorului de formă necesar în transformare, se poate afirma că DDP obținut pentru produsul solid confirmă rezultatele obținute prin metoda microscopică (figura 9).

### Notății

- $a_{sp}$  - arie specifică, m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,
- $d_{i,r}$ ,  $d_i$  - dimensiunile minime și maxime ale particulelor din clasa i, m,
- $\bar{d}_i = \frac{d_{i-1} + d_i}{2}$ , dimensiunea medie în clasa i, m
- $d$  - diametrul mediu Feret, m,
- $M(d)$  = fracție de masă cumulativă corespunzătoare dimensiunii d, kg/kg,
- $m_T$  = masa totală precipitată în unitatea de volum, kg/m<sup>3</sup>,
- $N_i$  = numărul de particule cu dimensiunea medie a clasei i, nr/m<sup>3</sup>,
- $t$  - timp, s,
- $\rho_s$  - densitatea fazei solide, kg/m<sup>3</sup>,
- $\varphi$  - factorul de formă.

### Concluzii

Studiul efectuat și rezultatele obținute au demonstrat eficiența ultrasonării în modificarea DDP pentru carbonatul de calciu precipitat, nemodificând forma polimorfă precipitată. Prin urmărirea formei agregatelor în timpul precipitării, respectiv a aglomeratelor finale, s-a evidențiat importanța fenomenului de aglomerare. Metoda microscopică propusă pentru studiul evoluției DDP a dat

rezultate în bună concordanță cu metoda clasică granulometrică, ceea ce permite dezvoltarea studiului în vederea evaluării parametrilor cinetici pentru procesul de precipitare a CaCO<sub>3</sub>.

*Mulțumiri: Rezultatele prezentate sunt obținute în cadrul cercetării desfășurate cu suportul financiar al proiectului CEEEX nr 18 /2005.*

### Bibliografie

- 1.WEN Y., XIANG L., JIN Y., Material Letters, **57**, 2003, p. 2565
- 2.AHN J.W., KIM J. H., PARK H.S., KIM J.A., HAN C., KIM H., KOREAN J. Chem. Eng., **22**, nr. 6, 2005, p. 852
- 3.SOHNEL O. and MULLIN J. W., J. Crystal Growth, **60**, 1982, p. 239
- 4.KABASCIS., ALTUS W. and WEINSPACH P. M., Trans IChemE, **74**, part A, 1996, p. 765
- 5.ZAUNER R. and JONES A., Chem. Eng. Sci., **57**, 2002, p. 821
- 6.MOCIOI M., MATEESCU C., ISOPESCU R., BUTUCEA O., FILIPESCU L., Chem. Eng. Transactions, 1, "International Symposium of Industrial Crystallization, Sorrento, Italy, 2002", p. 737
- 7.SHIVKUMARA C., SINGH P., GUPTA A., HEDGEM S., Material Research Bulletin, **41**, 2006, p. 1455
- 8.ILIEVSKI D. and WHITE E. T. Chem. Eng. Sci., **49**, nr. 19, 1994, p. 3227
- 9.BRAMLEY A. S., HOUNSLOW M. J., RYALL R. L., Chem. Eng. Sci., **52**, nr. 5, 1997, p. 747
- 10.KIM J. S., KIM S. D., ZOON H. S., LEE J. Z., SHIN D. M., CHUNG M. K., KIM W. S., Chem. Eng. Transactions, 1, "International Symposium of Industrial Crystallization, Sorrento, Italy, 2002", p. 215
- 11.KIM Z. H., LEE K., KOO K. K., SHUL Z. G., HAAM S., Crystal Res. Technol., **37** 2002, p. 928.
- 12.BRUMSTEIN M., JONES A. G., PRATOLA F., PRICE S. L., SIMONS S. J. R., Crystal Growth & Design, **5** (1), 2005, p. 3.
- 13.MERSMANN A., BRAUN B., LOFFELMANN M., Chem. Eng. Sci., **57**, 2002, p. 4267
- 14.ABRAMOV O.V., Advances in Sonochemistry, Vol. 2, JAI, London, 1993, p. 135
- 15.ABRAMOV O.V. and KULOV N. N., 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia 23-27 Sept 2001.
- 16.KIM J.-S., KIM S.-D., YOON H.-S., LEE J.-Y., HYUN J. -K., KIM W.-S., 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia 23-27 Sept 2001.
- 17.ILIEVSKI D., HOUNSLOW M. J., AIChE J., **41**, 3, 1995, p. 518
- 18.KIM H. -J., KIM W. -S., J. of Crystal Growth., **233**, 2001, p. 326
- 19.MACY J. C., COUNIL M., Chem. Eng. Sci. **46**, 69, 1991, p3
- 20.M.-H. SUNG, I.-S. CHOI, J.-S. KIM, W.-S. KIM, Chem. Eng. Sci., **55**, 2000, p. 2173
- 21.WOJCIK J. A, JONES A. G., Trans IChemE., **75**(A), 1997, p. 113
- 22.ZUMSTEIN R. C., ROUSSEAU R. W, Chem. Eng. Sci., **44**, 21, 1989, p. 49
- 23.MIHAI M., ISOPESCU R., MOCIOI M., DABJA G., COMAN M., BIWIC 2006, 13th International Workshop on Industrial Crystallization, September 13-15, 2006, Delft, The Netherlands, p. 275
- 24.ANDERSON, A., Spectrosc. Lett., **29**, 1996, 819
- 25.NYVLT J., SOHNEL O., MATUCHOVA M, BROUL M., The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier, Amsterdam, 1985

Intrat în redacție: 6.11.2006