



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

**PROCESSI INDUSTRIALI PER LA PRODUZIONE
DI MICRO E NANO PARTICELLE**

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

SOMMARIO

APPARECCHIATURE, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE MICROPARTICELLE:

- Aspetti fondamentali della cristallizzazione: nucleazione e crescita;
- Bilanci di materia, energia e popolazione;
- Caratterizzazione dell'abito cristallino;
- Metodi di misura per la determinazione della distribuzione granulometrica (CSD);
- Cristallizzatori industriali.

SOMMARIO

APPARECCHIATURE, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE:

- La tecnica di reazione-precipitazione per la produzione di nanoparticelle e materiale sol-gel;
- L'importanza della miscelazione: macro, meso e micro mixing;
- Apparecchiature convenzionali ed innovative per la produzione di nanoparticelle in fase liquida;
- Il reattore a disco rotante (Spinning disc reactor, SDR);
- Tecniche di dispersione degli agglomerati;
- Metodi di misura per la distribuzione particellare (PSD) e la stabilità delle sospensioni;
- Produzione di nanoparticelle in fase solida e gassosa.

SOMMARIO

LA TECNOLOGIA A MEMBRANE E LA SUA APPLICAZIONE NELLE NANOTECNOLOGIE:

- Introduzione alla tecnologia a membrane;
- Equazioni, tipi di membrane e il fenomeno dello sporcamento;
- La produzione di nanomateriale mediante membrane;
- La funzionalizzazione di membrane mediante nanotecnologie.

SOMMARIO

APPLICAZIONI INDUSTRIALI

- Ambiente: trattamento reflui
- Uso medico
- Uso cosmetico
- Elettronica: Quantum dots

ESAME

- Gli esami si svolgeranno presso l'ufficio del docente a Roma, nel Dipartimento di Ingegneria Chimica al secondo piano, **stanza nr. 204b**. **L'esame verte su tre domande orali, che includono molti degli aspetti del programma del corso.**
- La data e l'orario esatto dell'appello verrà pubblicato su INFOSTUD, almeno un giorno prima della data prevista. INFOSTUD è l'unico canale di comunicazione per quanto riguarda la sessione di esame. Cambi di data e/o orario verranno comunicati su INFOSTUD, e saranno possibili fino a 24h prima dell'appello. Si consiglia quindi ai candidati di seguire attentamente gli aggiornamenti su INFOSTUD.
- Nel caso di difficoltà, è possibile contattare il docente all'indirizzo email: marco.stoller@uniroma1.it

CORSI COLLEGATI SUGGERITI

LABORATORIO DI TECNOLOGIE
DI PRODUZIONE DI MICRO-NANO PARTICELLE

Prof. Bendetta de Caprariis

Si svolge durante il secondo semestre, Il anno.

TESI

Molti degli argomenti trattati nel corso possono essere approfonditi come lavoro di tesi magistrale presso il LABORATORIO DEI PROCESSI A MEMBRANE E DELLE NANOTECNOLOGIE (Prof. Stoller).

Il lavoro di tesi può essere compilativo o sperimentale, anche su argomenti suggeriti dallo studente!

Durata media: 5-7 mesi

Requisito: max. 3 esami mancanti alla Laurea

E-LEARNING

Tutte le presentazioni ed il materiale didattico possono essere trovati sulla piattaforma E-Learning:

Numero corso: 10589268

Codice corso: PIMNP

CONTATTI

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

RICEVIMENTO:
IN UFFICIO SU APPUNTAMENTO,
VIA EMAIL, VIA SKYPE



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

INTRODUZIONE AL CORSO

DEFINIZIONE DI NANOPARTICELLE

- Le **nanoparticelle** sono definite come solidi che hanno almeno una dimensione uguale o minore a 10^{-9} m (100nm).
- Le particelle sono formate da più atomi tra loro collegati in un reticolo cristallino. Ad esempio, la dimensione dell'atomo di Pb è pari a 0,35 nm. Di conseguenza, una particella di 2 nm conterrà 10 atomi. Fino a 300 atomi, possono formarsi nanoparticelle.
- **Particelle piccole hanno un rapporto superficie su volume elevato**, portando il materiale ad assumere proprietà chimico fisiche molto diverse.

Solid particle size and the fraction of atoms located at the particle surface.

Number of atoms in a side	Number of atoms at the surface	Total number of atoms	Number ratio of surface atoms to the total (%)	Examples of particle size and powder
2	8	8	100	
3	26	27	97	
4	56	64	87.5	
5	98	125	78.5	
10	488	1,000	48.8	2 nm
100	58,800	1×10^6	5.9	20 nm (colloidal silica)
1,000	6×10^6	1×10^9	0.6	200 nm (titanium dioxide)
10,000	6×10^8	1×10^{12}	0.06	2 μ m (light calcium carbonate)
100,000	6×10^{10}	1×10^{15}	0.006	20 μ m (green tea powder, chalk)

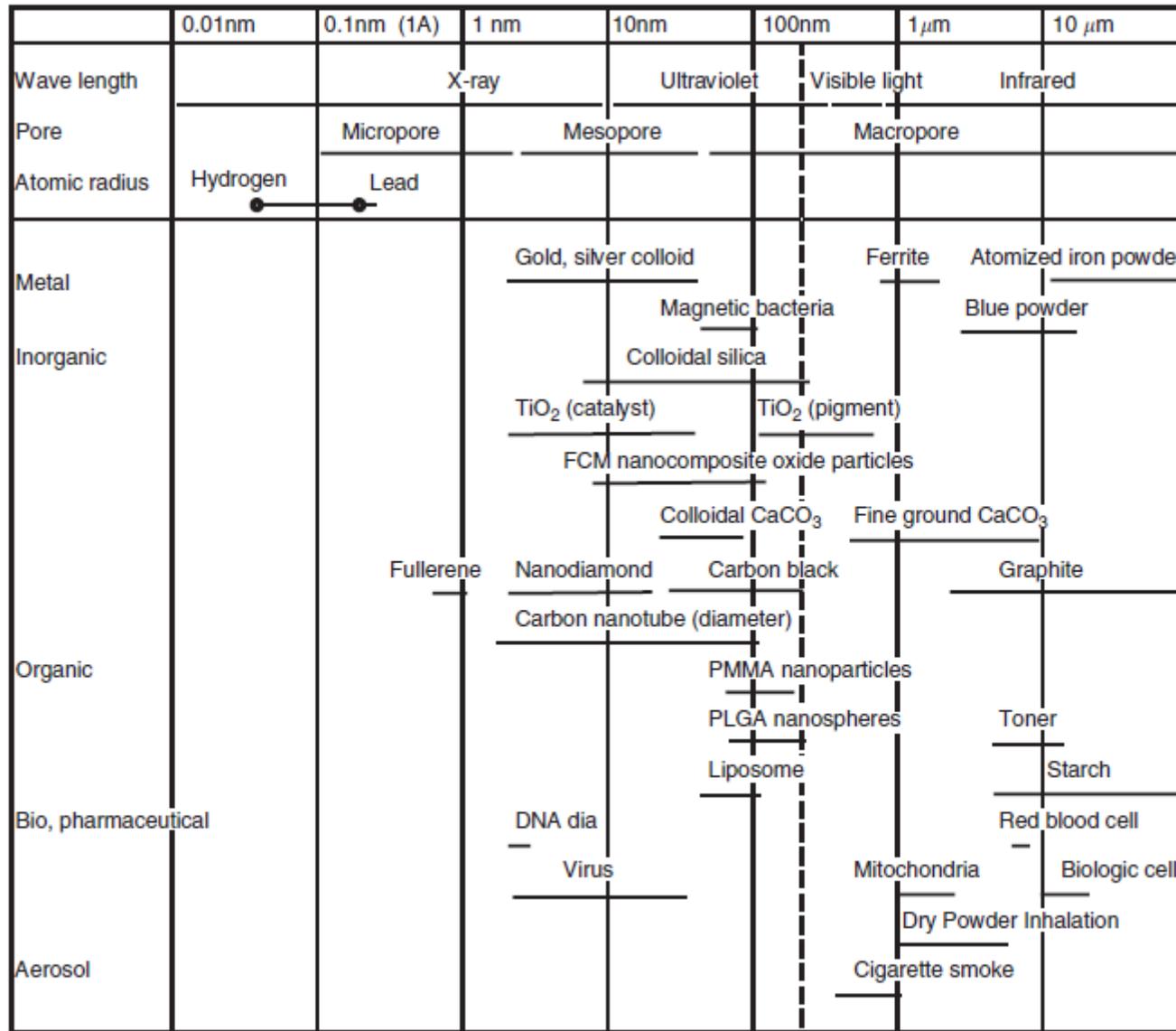
$1 \text{ m} = 1 \times 10^6 \mu\text{m} = 1 \times 10^9 \text{ nm}$

DEFINIZIONE DI MICROPARTICELLE

- Particelle non classificabili come nanoparticelle possono essere suddivise in:
 - **Particelle sub-microniche** se nessuna delle dimensioni raggiunge il valore di 1 micron (10^{-6} m);
 - **Microparticelle** se tutte le dimensioni superano il micron.
- Spesso, queste particelle si formano a seguito dell'accrescimento di nanoparticelle (chiamati cristalliti);

Di conseguenza, la dimensione delle particelle è spesso determinata dalla successiva ma inevitabile crescita che hanno subito dopo la loro formazione.

IL MONDO MICRO E NANO

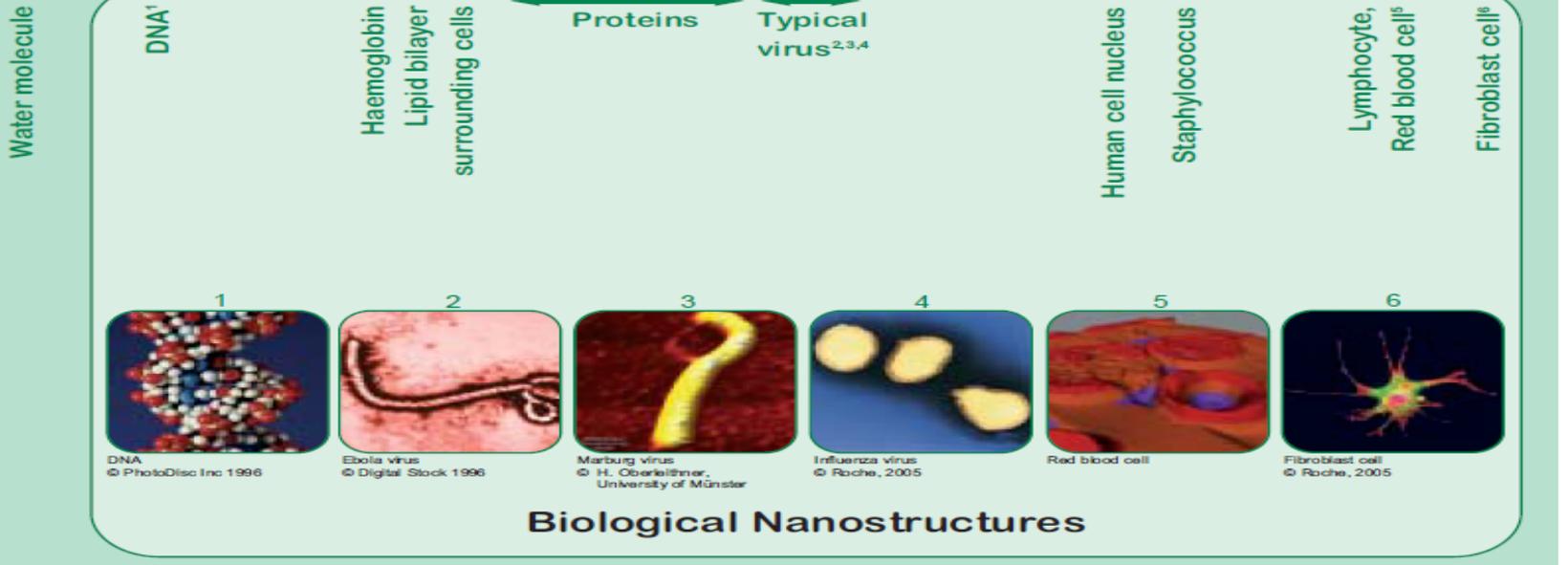
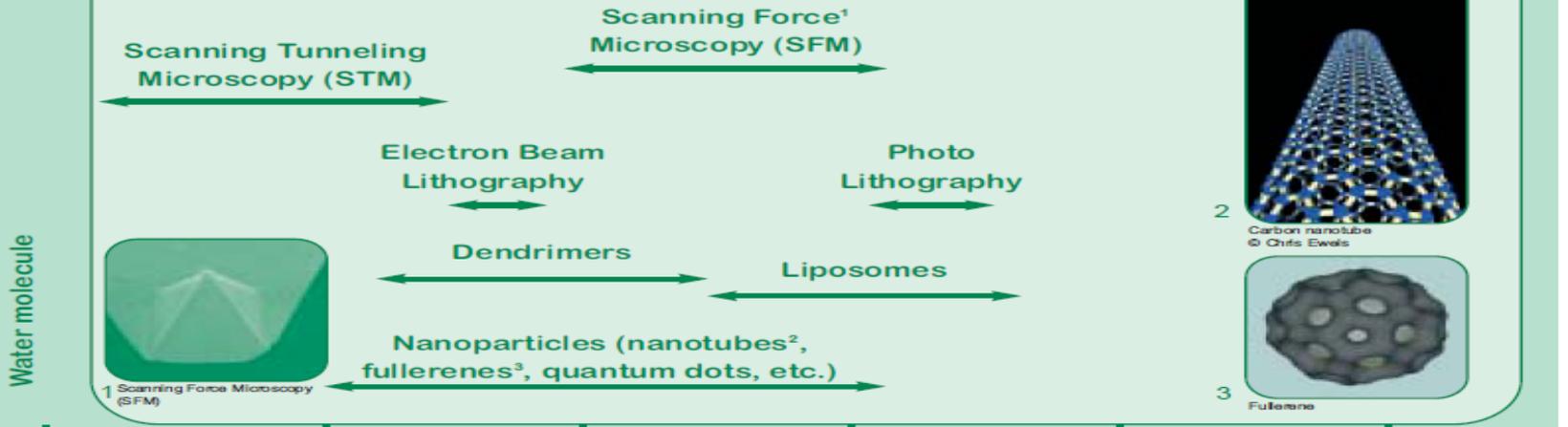


FCM : Flash Creation Method

PLGA : Poly-lactic-glycolic acid (Spherical crystallization method)

PMMA : Polymethylmethacrylate

Mastering Artificial Nanostructures



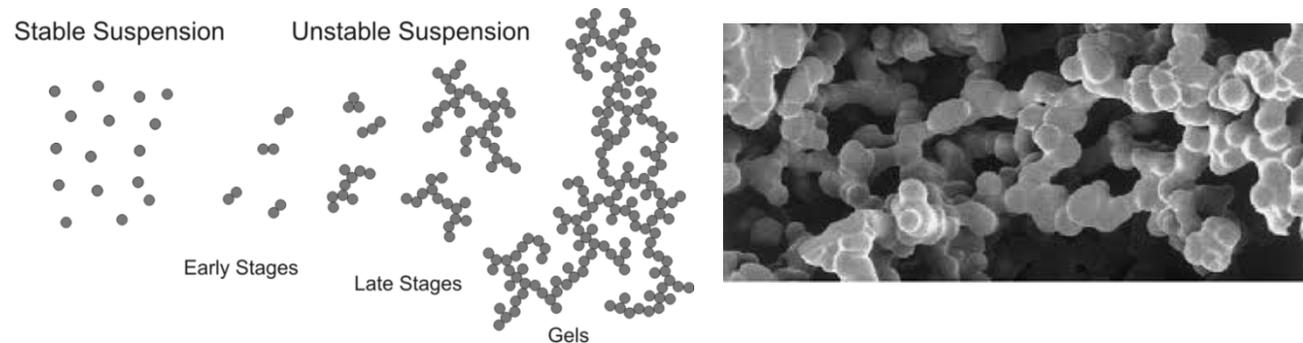
Biological Nanostructures

AGGREGAZIONE ED AGGLOMERAZIONE

- Particelle piccole risultano essere molto attive per via della loro elevata superficie, e tendono ad agglomerare / aggregare tra loro. Quando la struttura risulta essere molto stabile, il rischio è di avere un prodotto con dimensione delle particelle grandi anche se i singoli costituenti sono nanometrici.

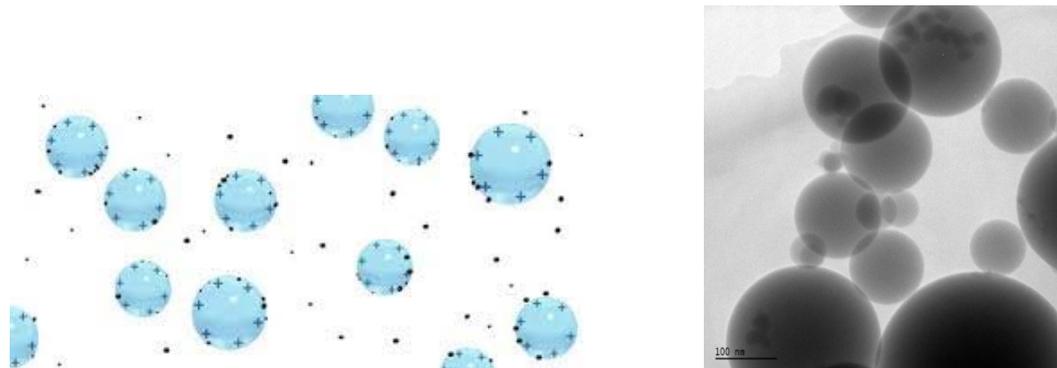
- **Aggregazione**

Dovuta al legame fisico tra particelle attraverso ponti (**molto stabile**).



- **Agglomerazione**

Dovuta all'interazione elettrostatica tra particelle.



MATERIALI

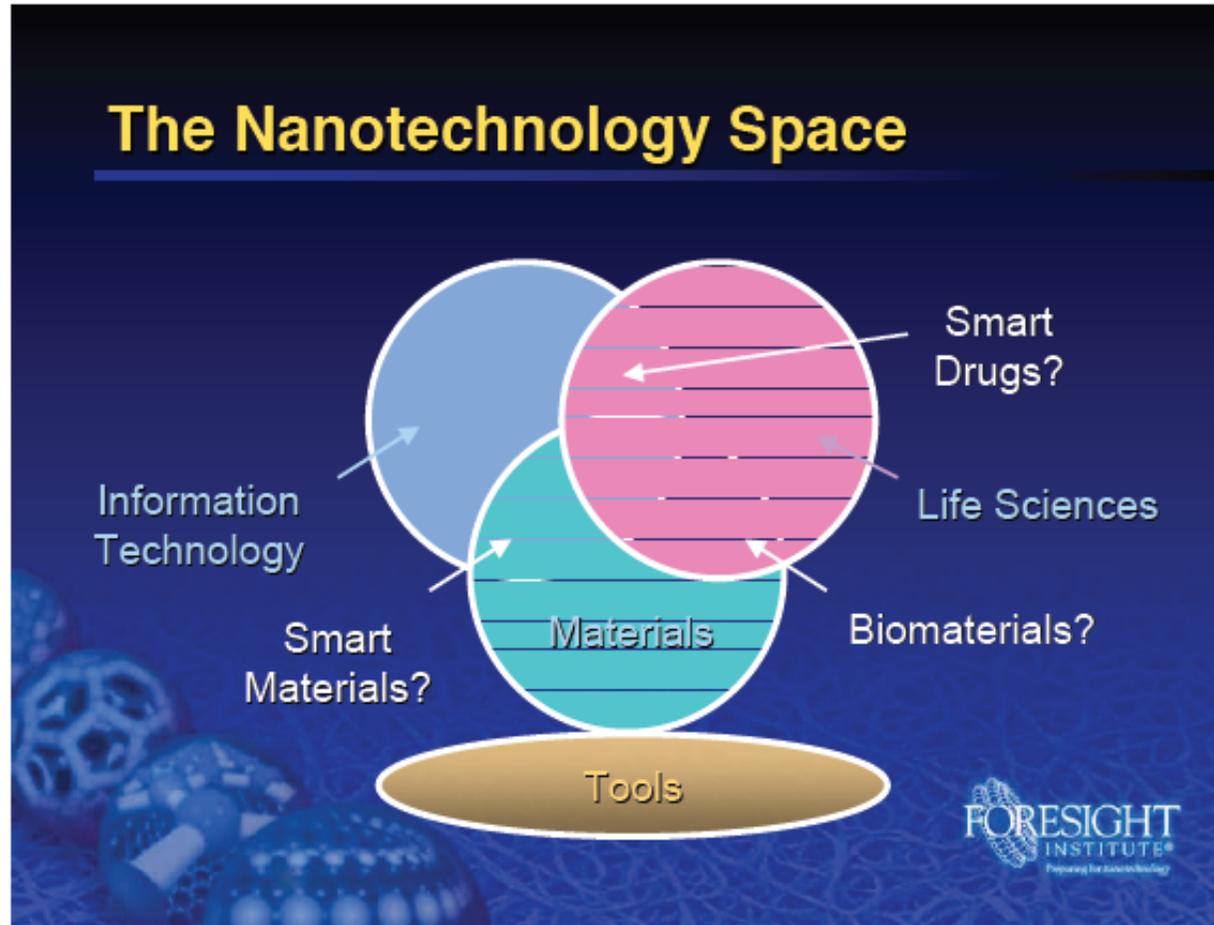
E' possibile classificare un solido mediante il tipo di materiale:

- **Metallici**
 - Elevata conduttività elettrica e termica, duttili, malleabili, tenaci, suscettibili all'ossidazione ed alla corrosione
- **Ceramici**
 - Spesso ossidi, mostrano elevata durezza e resistenza a compressione; fragili a trazione; molto stabili e durevoli
- **Polimerici**
 - Spesso di matrice organica, sono molto flessibili ed elastici; hanno scarsa resistenza ad ambienti aggressivi (pH, T); possono essere termoindurenti o termoplastici.
- **Compositi**

MATERIALI NANOSTRUTTURATI

- Un materiale nanostrutturato è costituito da uno o più materiali solidi formato da particelle che hanno una lunghezza caratteristica minore di 100nm.
- Sono classificabili come materiali nanostrutturati: nanoparticelle, nanocristalli, nanowires, nanotubes, nanofibrille, nanomembranes (materiale che esibisce pori nanometrici).
- Tutti questi materiali esibiscono proprietà chimico fisiche differenti rispetto al corrispettivo macroscopico. Ad esempio, in forma nano, il gesso, fragile nella sua forma macro, diventa molto duro e trasparente e viene prodotto come guscio protettivo da alcuni crostacei.

APPLICAZIONI POSSIBILI



SFIDE NEL PROSSIMO FUTURO

Market Impact - Near Term

- Tools
- Composite materials
- Coatings
- Catalysts



NANOTECNOLOGIE: UNA NUOVA OPPORTUNITA' INDUSTRIALE

- Le nanotecnologie esistono da molto tempo, solo che il “segreto è stato tenuto sapientemente segreto” :
 - Pigmenti: Inca > Egiziani
 - Teflon: DuPont > la concorrenza
- L'introduzione delle nanotecnologie come concetto di ricerca e studio ha permesso di colmare il gap competitivo verso aziende medio-piccole, andando a svelare il segreto: in questa maniera si promuove lo sviluppo industriale di nuovi prodotti di elevata qualità, riducendo i costi di accesso alla tecnologia e quindi a servizio della comunità.
- Nelle nanotecnologie, è importante la qualità e non la quantità: il mercato delle nanoparticelle di TiO₂ è, a livello mondiale, pari a 50 t/a.

PRODOTTI NANOTECNOLOGICI

- I prodotti possono essere distinti per la loro apparenza:
 - Polveri
 - Dispersioni (polvere in liquido)
 - Rivestimento (film sottili che coprono delle superfici)
 - Macrosolidi (interconnessione di particelle solide attraverso nanoparticelle, chiamati nanowhiskers).

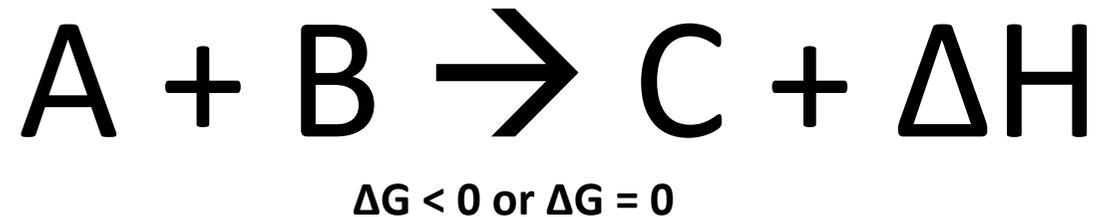
L'IMPORTANZA DELLA SCALA NANOMETRICA

- I materiali nanometrici possono interferire, in maniera positive o negative, con molte molecole biologiche essendo di medesima scala (cellule, batteri, DNA).
- Le particelle hanno dimensione minore rispetto alla lunghezza della luce incidente (spettro visibile, da 400nm a 700nm). Ne consegue che esibiscono proprietà ottiche molto diverse rispetto alla controparte in forma macro. Per esempio, la torbidità può essere assente anche per sospensioni di nanoparticelle molto concentrate.
- Il rapporto tra particelle e atomi è molto basso, per cui molti atomi subiscono un maggiore effetto di bordo, che cambia sensibilmente l'attività superficiale fisica e chimica della superficie, conferendo proprietà chimico-fisiche al materiale diverse se confrontate con la stessa particella in forma macro.

REAZIONE CHIMICA

La reazione chimica è un processo che porta alla trasformazione di reagenti in prodotti, mediante reazione chimica:

TEMPO (CINETICA -> VELOCITA' DI REAZIONE)



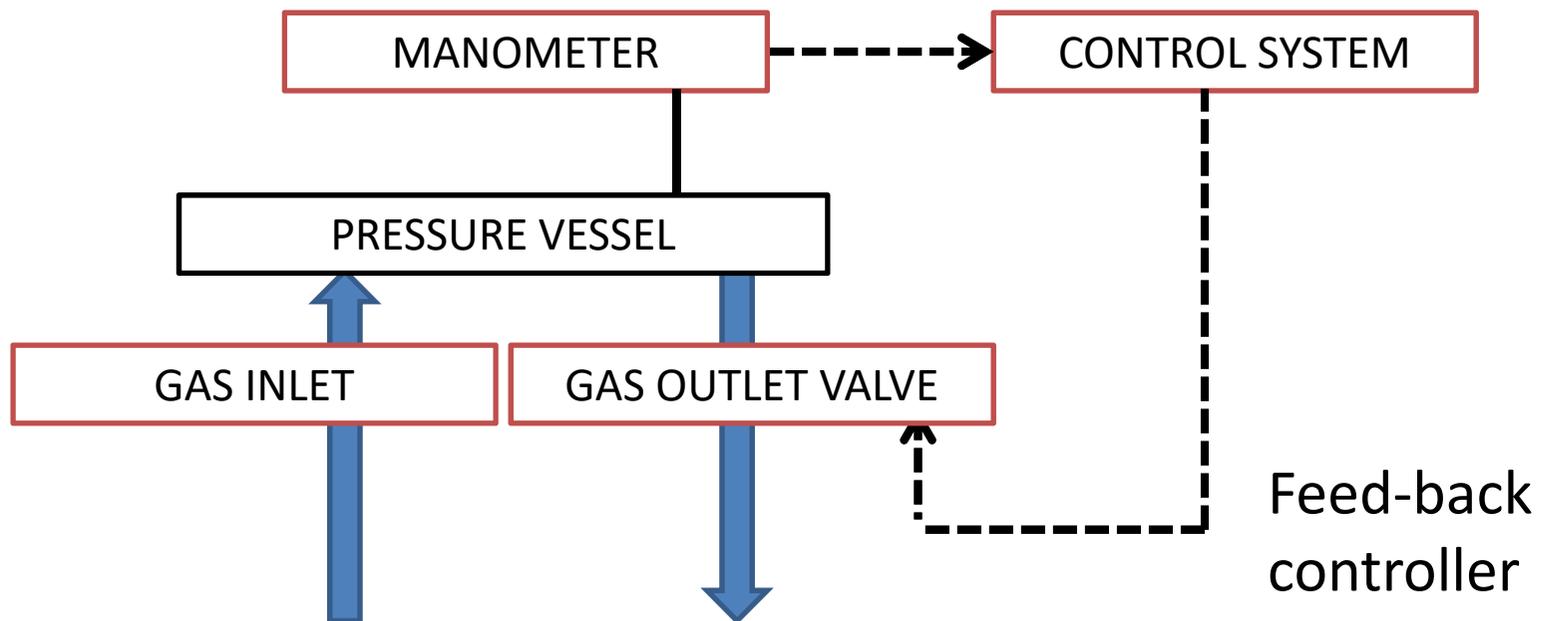
Altre reazioni sono la dissociazione ($AB \rightarrow A + B + \Delta H$) e la metatesi ($AH + B \rightarrow A + BH + \Delta H$).

Le reazioni chimiche possono non essere complete se viene raggiunto l'equilibrio chimico ($A + B \leftrightarrow C + \Delta H$).

DEFINIZIONE DI CONTROLLO DI PROCESSO

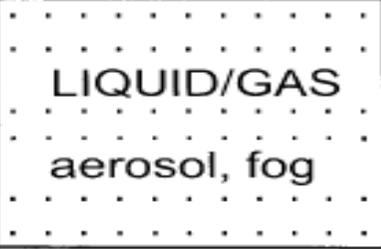
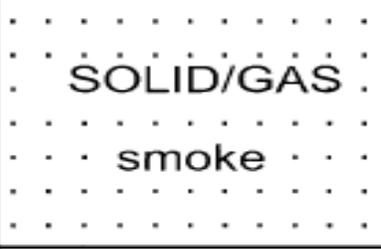
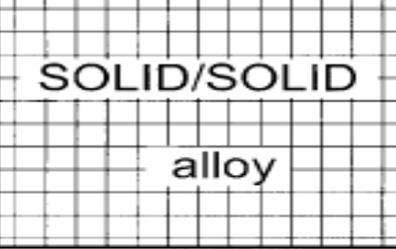
Il processo chimico è la successione di più unità tra loro interconnesse e che sono in grado di operare la trasformazione per arrivare dalle materie in ingresso al prodotto finale.

Il processo richiede di essere controllato sui suoi parametri di funzionamento. La tecnica più semplice è il feedback control, che consiste nel misurare la variabile che si intende controllare, confrontarla con un valore preimpostato ed in caso di deviazione (errore), agire per l'annullamento dello stesso.



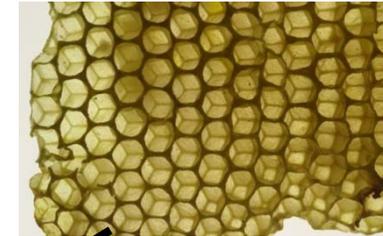
FASI

A partire dallo stato solido, liquido o gassoso, esistono delle fasi intermedie:

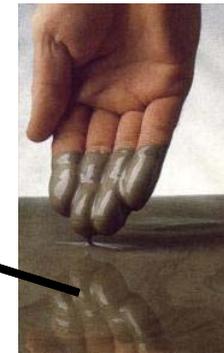
disperse phase	gaseous	 GAS	 GAS/LIQUID foam	 GAS/SOLID solid foam
	liquid	 LIQUID/GAS aerosol, fog	 LIQUID/LIQUID emulsion	 LIQUID/SOLID slurry
	solid	 SOLID/GAS smoke	 SOLID/LIQUID suspension	 SOLID/SOLID alloy
		gaseous	liquid	solid
		continuous phase		

FASI

Ogni transizione di fase richiede energia!



disperse phase	gaseous	GAS · · · · ·	GAS/LIQUID foam	GAS/SOLID solid foam
	liquid	LIQUID/GAS aerosol, fog	LIQUID/LIQUID emulsion	LIQUID/SOLID slurry
	solid	SOLID/GAS smoke	SOLID/LIQUID suspension	SOLID/SOLID alloy
		gaseous	liquid	solid
		continuous phase		



FASI

Examples	Class	Disperse phase	Continuous phase
<i>Disperse systems</i>			
fog, spray, vapor, tobacco smoke, aerosol sprays, flue gases	liquid or solid aerosols	liquid or solid	gas
milk, butter, mayonnaise, asphalt, cosmetic creams	emulsions	liquid	liquid
inorganic colloids (gold, silver iodide, sulfur, metallic hydroxides)	sols or colloidal suspensions	solid	liquid
clay, mud, toothpaste	slurry	solid	liquid
opal, pearls, colored glass, pigmented plastics	solid dispersions	solid	solid
foam	liquid foams	gas	liquid
meerschaum mineral, foamed plastics	solid foams	gas	solid
<i>Macromolecular colloids</i>			
jelly, glue	gel	macromolecules	solvent

UN QUARTO STATO DI FASE: IL PLASMA

- Il riscaldamento di un gas può portare alla sua forte ionizzazione, trasformandolo in un plasma. Il plasma contiene quindi particelle cariche altamente energetiche. In questo stato le molecole risentono di campi magnetici circostanti, diventano fortemente conduttive e possono formare filamenti, strutture a raggi o a doppio strato.
- Come il gas, il plasma non ha forma o volume definito (se non chiuso in recipiente).